

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

“Estudio del óxido de grafeno y del pigmento natural de ayrampo (*Opuntia soehrensii*) para sus aplicaciones en la optoelectrónica”

**PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR
EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA**

ELABORADO POR:

HARRY ANDERSON RIVERA TITO

ASESORA:

Dra. MARÍA ESTHER QUINTANA CACEDA

ASESOR EXTERNO:

Dr. GERARDO HERNÁNDEZ – SOSA

LIMA, PERÚ

2021

“Si hemos soportado mucho, por fin afirmamos nuestro «derecho a saber» y, si lo sabemos, hemos llegado a la conclusión de que se nos pide que asumamos riesgos sin sentido y espantosos, entonces no debemos seguir aceptando el consejo de quienes nos dicen que debe llenar nuestro mundo con productos químicos venenosos, debemos mirar alrededor y ver qué otro curso está abierto para nosotros.”

Rachel Louise Carson

Resumen

En la presente tesis presentamos el estudio, la síntesis, fabricación y extracción de materiales orgánicos alternativos para ser utilizados en la industria de la fabricación de electrodos conductores flexibles transparentes, materiales fotoluminiscentes con la capacidad para formar nanoporos y pigmentos naturales cuyas propiedades químicas pueden ser aprovechados en un dispositivo orgánico emisor de luz. Es así que mediante la reducción del óxido de grafeno soportado sobre polietileno tereftalato (PET) a través de la técnica de recubrimiento por centrifugación, el cual, fue procesado en solución de vapor de yoduro de hidrógeno, se obtuvo electrodos flexibles y transparentes con una buena conductividad eléctrica, debido a las hojas de grafeno químicamente modificadas y adheridas sobre el sustrato soporte, y debido a la versatilidad de este material carbonoso se estudió sus propiedades fotoluminiscentes y la estructura que forma entre sí al estar expuesto a un ambiente en condiciones normales obteniendo materiales cuyo valor de emisión de fotoluminiscencia ($\lambda_{\text{emisión}}$) fue de 568 y 634 nm y cuyas formas al dejarlos secar al ambiente adoptaron estructuras casi planas y nanoporosas. Por otro lado, investigando acerca de materiales naturales que pueden ser aplicados en dispositivos luminiscentes catalogados actualmente como BioLicht se investigó con profundidad el pigmento natural de ayrampo, cuyo proceso de purificación demandó de disolventes inocuos, así como de otros materiales naturales como la Vitamina C. La molécula aislada a partir de este proceso fue el 2'-O-apiosyl-6'-O-ácido crotonico–betanina (Achkiy) el cual mostró una reacción de fotoluminiscencia a la luz UV. Para comprobar la electroluminiscencia de este biomaterial se diseñó un sistema de nanocapas cuyos niveles energéticos transportan las cargas positivas y negativas al HOMO y LUMO del Achkiy con el cual se logró que la capa delgada del Achkiy emita una luminancia de 4.8 cd/m², al aplicarle un voltaje de 16.5 V y una corriente de 34.1 mA, logrando de esta forma demostrar el funcionamiento electroactivo de esta molécula contenida en el pigmento del ayrampo y cuya emisión de luz alcanza los valores de irradiancia en la región azul, color que actualmente muchos materiales sintéticos tienen la dificultad para emitirlo en un OLED.

Palabras claves. – óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, polietileno tereftalato, partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno, ayrampo, betanina, 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotonico–betanina, electroluminiscencia y diodo orgánico emisor de luz.

Abstract

In this thesis, we present the study, synthesis, fabrication, and extraction of alternative organic materials to be used in the industry for the manufacture of transparent flexible conductive electrodes, photoluminescent materials with the ability to form nanopores and natural pigments whose chemical properties can be exploited in an organic light-emitting device. Thus, by reducing the graphene oxide supported on polyethylene terephthalate (PET) through the centrifugal coating technique, which was processed in hydrogen iodide vapor solution, flexible and transparent electrodes with good electrical conductivity were obtained, as a result of the chemically modified graphene sheets adhered to the support substrate, and owing to the versatility of this carbonaceous material, its photoluminescent properties, and the structure it forms when exposed to an environment under normal conditions were studied, obtaining materials whose photoluminescence emission value ($\lambda_{\text{emission}}$) was 568 and 634 nm and whose shapes when left to dry in the environment adopted almost flat and nanoporous structures. On the other hand, investigating natural materials that can be applied in luminescent devices currently cataloged as BioLicht, the natural pigment of ayrampo, whose purification process requires innocuous solvents, as well as other natural materials such as Vitamin C, was investigated in depth. The molecule isolated as a result of this process was 2'-O-apiosyl-6'-O-crotonic acid-betanine (Achkiy) which showed a photoluminescence reaction to UV light. To test the electroluminescence of this biomaterial, a system of organic interlayers whose energetic levels transport the positive and negative charges to the HOMO and LUMO of Achkiy was designed, with which it was achieved that the Achkiy thin-film emits a luminance of 4.8 cd/m² when a voltage of 16.5 V and a current of 34.1 mA was applied, thus demonstrating the electroactive performance of this molecule contained in the ayrampo pigment and whose light emission reaches irradiance values in the blue region a color that currently many synthetic materials have difficulty to emit in an OLED.

Keywords. - Graphene oxide, reduced graphene oxide, polyethylene terephthalate, graphene oxide photoluminescent particles, ayrampo, betanin, 2'-O-apioyl-6'-O-crotonic acid-betanin, electroluminescence and organic light emitting diode.

Lista de Publicaciones

Publicaciones en peer-reviewed journals

1. **Harry Anderson Rivera Tito**, Anne Habermehl, Christian Müller, Sebastian Beck, Carlos Romero-Nieto, Gerardo Hernández-Sosa, and María Esther Quintana Caceda, "Electrical and optical properties of reduced graphene oxide thin film deposited onto polyethylene terephthalate by spin coating technique," *Appl. Opt.* 56, 7774-7780 (2017)
2. **Harry Anderson Rivera Tito**, Gerardo Hernández-Sosa, Fabio Cucinotta, Xiaokun Huang, María Esther Quintana Caceda. "Photoluminescent graphene oxide porous particles in solution under environmental conditions produced by hydrothermal treatment," *Materials Today Communications* 20, 1 – 9 (2019)
3. **Harry Anderson Rivera Tito**, Gerardo Hernández-Sosa, Carlos Romero-Nieto, Elzbieta Regulska, Nils Jürgensen, Johannes Zimmermann, Karim Salazar-Salinas and María Esther Quintana Caceda, "Extraction of 2'-O-apiosyl-6'-O-crotonic acid-betanin from the ayrampo seed (*Opuntia soehrensii*) cuticle and its use as an emitting layer in an organic light-emitting diode," *RSC Adv.* 10, 36695–36703 (2020)

Presentaciones en conferencias (como autor)

1. Presentación de poster en la **Sexta Escuela de Nano-Andes sobre Nanomateriales: Síntesis y Toxicología 2016** Dictado por la Universidad del Valle, Cali, Colombia, "Electrical and optical properties of reduced graphene oxide thin film, deposited onto polyethylene terephthalate by spin coating technique".
2. Trabajo aceptado en el **Congreso Iberoamericano de Química: 85 Años de la Sociedad Química del Perú XXIX Congreso Peruano de Química 2018**, Lima, Perú, "Extracción de los Diferentes Colores Contenidos en la Cutícula Externa de las Semillas de Ayrampo (*Opuntia soehrensii*)".

Pasantías

1. Newcastle University, por el proyecto EPSRC Global Challenges Research Fund 2017-2018 con título "**EPSRC Partnering for GCRF: Peruvian dyes for sustainable solar cells and light emitting devices**", a cargo de la Dra. María Esther Quintana Caceda y Dra. Elizabeth A. Gibson.
2. Karlsruher Institut für Technologie, por el proyecto E009–2018–01–Movilización Nacional e Internacional en Ciencia, Tecnología e Innovación (CTeI) con código de

Resolución de Dirección Ejecutiva N° 085–2018–FONDECYT–DE y con título **“Celdas electroluminiscentes fabricadas a partir de puntos cuánticos de óxido de grafeno y betalainas extraídas del pigmento natural de ayrampo (*Opuntia soehrensii*)”**, a cargo de la Dra. Marías Esther Quintana Caceda, Dr. Gerardo Hernández-Sosa y M.Sc. Harry Anderson Rivera Tito.

Tabla de Contenido

| | |
|--|------------|
| Resumen | iii |
| Abstract | iv |
| Lista de Publicaciones | v |
| Tabla de Contenido | vii |
| Índice de Figuras | xi |
| Índice de Tablas | xx |
| Prefacio | xxi |
| CAPÍTULO I | 1 |
| 1.1. Introducción | 1 |
| 1.2. Planteamiento del Problema..... | 5 |
| 1.3. Hipótesis..... | 7 |
| 1.4. Objetivos | 7 |
| 1.4.1. Objetivo Principal | 7 |
| 1.4.2. Objetivos Específicos..... | 8 |
| 1.5. Justificación | 8 |
| CAPÍTULO II | 12 |
| 2.1. Deslocalización y Conjugación..... | 12 |
| 2.2. Estructura del Eteno (Etileno, CH ₂ =CH ₂)..... | 13 |
| 2.3. Moléculas con Más de un Enlace Doble C=C | 13 |
| 2.4. Enlaces Dobles Múltiples en una Molécula Lineal..... | 15 |
| 2.5. Conjugación | 16 |
| 2.6. Conjugación de los Enlaces π | 18 |
| 2.6.1. Orbitales Moleculares del Butadieno..... | 18 |
| 2.6.2. Ecuación de Schrödinger | 21 |
| 2.7. Escala Química para Disponer un Proceso de Fabricación del Grafeno..... | 27 |
| 2.8. Síntesis del Óxido de Grafeno | 30 |

| | |
|---|-----------|
| 2.9. Oxidación del Grafito..... | 33 |
| 2.10. Exfoliación del Óxido de Grafito | 36 |
| 2.11. Característica Estructural del Óxido de Grafeno..... | 38 |
| 2.12. Reducción del Óxido de Grafeno | 44 |
| 2.12.1. Reducción Química..... | 45 |
| 2.12.2. Reducción Térmica | 48 |
| 2.13. Luminiscencia | 49 |
| 2.14. Fotoluminiscencia del Grafeno y Óxido de Grafeno | 49 |
| 2.15. Luminiscencia en Especies Naturales | 54 |
| 2.16. Fluorescencia en Sistemas Biológicos | 60 |
| 2.16.1. Plantas..... | 60 |
| 2.16.1.1. Hojas..... | 60 |
| 2.16.1.2. Frutas | 63 |
| 2.16.1.3. Flores | 65 |
| 2.17. Semiconductores Orgánicos | 67 |
| 2.18. Excitones en Semiconductores Orgánicos | 68 |
| 2.19. Formación y Separación de Cargas Libres..... | 71 |
| 2.20. Transporte de Cargas..... | 73 |
| 2.21. Interfaces en Dispositivos Electrónicos Orgánicos..... | 76 |
| 2.22. Formación de Contactos entre Semiconductores Orgánicos..... | 76 |
| 2.23. Formación de Contacto Metal - Semiconductor Orgánico..... | 78 |
| 2.24. Propiedades Funcionales de las Capas Intermedias | 80 |
| 2.25. Fundamentos de las Capas Orgánicas Intercaladas (Organic Interlayers) | 81 |
| 2.26. Principio de Funcionamiento de los OLED | 83 |
| CAPÍTULO III..... | 86 |
| Métodos Experimentales | 91 |
| 3.1. Síntesis del Óxido de Grafeno | 92 |

| | |
|--|------------|
| 3.2. Fabricación de los Sustratos Conductores de Polietileno Tereftalato | 96 |
| 3.3. Caracterización del Óxido y de las Películas Delgadas | 98 |
| 3.4. Síntesis de Partículas Fotoluminiscentes de Óxido de Grafeno | 99 |
| 3.5. Caracterización de las Partículas Fotoluminiscentes | 101 |
| 3.6. Caracterización Óptica de las Partículas Fotoluminiscentes..... | 101 |
| 3.7. Materiales para Obtener la Molécula Fotoluminiscente del Ayrampo | 102 |
| 3.8. Caracterización del Pigmento y Fracción Fotoluminiscente..... | 103 |
| 3.9. Procedimientos para la Extracción y Purificación de la Fracción Fotoluminiscente | 104 |
| 3.10. Fabricación y Caracterización del OLED | 105 |
| CAPÍTULO IV | 109 |
| Resultados y Discusiones | 109 |
| 4.1. Espectroscopía IR del Óxido de Grafeno y Óxido de Grafeno Reducido con HI _(ac) | 109 |
| 4.2. Microscopía Raman del Óxido de Grafeno y Óxido de Grafeno Reducido | 112 |
| 4.3. Propiedades Eléctricas de la Película Delgada de Óxido de Grafeno Reducido | 114 |
| 4.4. Microscopía de Interferometría y de Barrido Electrónico | 117 |
| 4.5. Espectroscopía UV–Visible y de Fotoluminiscencia..... | 119 |
| 4.6. Espectroscopía IR de las Partículas Fotoluminiscentes de Óxido de Grafeno | 122 |
| 4.7. Espectro de Excitación Fotoluminiscente del Óxido de Grafeno | 126 |
| 4.8. Análisis Topográfico de las Partículas Fotoluminiscentes | 128 |
| 4.9. Análisis Morfológico de las Partículas Fotoluminiscentes | 131 |
| 4.10. Análisis Estructural de las Partículas Fotoluminiscentes..... | 132 |
| 4.11. Análisis de las Semillas de Ayrampo por EDS y Microscopía SEM..... | 134 |
| 4.12. Espectroscopía IR del Pigmento de Ayrampo..... | 136 |
| 4.13. Espectroscopía UV–Visible del Pigmento de Ayrampo | 137 |
| 4.14. Espectrometría de Masas Realizada al Fluoróforo de Betanina..... | 138 |
| 4.15. Curva de Luminancia del OLED por la Electroluminiscencia del Achkiy | 143 |
| CAPÍTULO V | 146 |

| | |
|-------------------------------------|------------|
| Conclusiones..... | 146 |
| Revisión bibliográfica | 151 |
| Agradecimiento..... | 171 |

Índice de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Esquema de las alternativas propuestas para reemplazar los óxidos conductores inorgánicos y las nanopartículas inorgánicas fotoluminiscentes por óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno; demostrando además que la betanina podría trabajar como un material electroactivo en un OLED, así como lo hacen otros biomateriales. | 5 |
| Figura 2. Los residuos sólidos electrónicos y eléctricos generan problemas de contaminación ambiental. | 6 |
| Figura 3. a) Proceso de secado de los hilos teñidos con pigmentos y colorantes naturales extraídos de semillas, raíces y hojas (b) para luego ser utilizados en la fabricación de telares, mediante técnicas ancestrales (c y d). | 9 |
| Figura 4. a) Ciclo de vida sostenible de los dispositivos basados en carbón y en aplicaciones para producir energía. b) Ejemplos de diferentes morfologías de nanoestructuras de carbono producidas a partir de diversas fuentes de carbono. (A) Estructuras en forma de árbol a partir del alcanfor. (B) Fibras helicoidales de 1,3-butadieno. (C) Esferas de tolueno. (D) Tubos y fibras de polipropileno. (E) CNT alineados a partir del aceite de palma. (F) Nanofibras de carbono tipo trípode de tricloroetileno. c) Eficiencia de los diodos inorgánicos emisores de luz lograda en función del tiempo desde los años 60. La cantidad fotométrica lmW^{-1} (lúmenes por vatio) y d) Energía de ancho de banda prohibida de $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})$ y In_{1-y}P versus gráfico de constante de red que muestra los rangos de composición en este sistema cuaternario. | 10 |
| Figura 5. a) Estructura química lineal de la molécula del licopeno, el pigmento rojo en tomates, rosas y otras bayas. b) Estructura química del benceno. c) Estructura química del butadieno y d) Molécula del etileno, C–H distancia del enlace 108 pm y C=C distancia de enlace 133 pm. | 12 |
| Figura 6. a) Formación de los enlaces π y σ en el etileno. b) representación del orbital π enlazante y el π antienlazante con respecto a su energía. | 13 |
| Figura 7. Representación del Sistema deslocalizado en el benceno. | 14 |
| Figura 8. Imagen de difracción de electrones de una molécula de benceno. | 15 |
| Figura 9. Estructura estable del cis- y trans-hexatrieno más las dimensiones que tiene cada enlace comparándolas con la del benceno, el cual es un anillo. | 16 |
| Figura 10. Estabilidad y solapamiento de la molécula trans-hexatrieno de acuerdo al doblamiento. | 16 |
| Figura 11. a) Estructura química del pigmento β -caroteno en el cual los 11 enlaces dobles están | |

| | |
|---|----|
| conjugados. b) Estructura química del ácido orgánico araquidónico..... | 17 |
| Figura 12. Estructura química del aleno y sus propiedades electrónicas de acuerdo a la hibridación del carbono. | 18 |
| Figura 13. a) 1,2-butadieno (un aleno). b) 1,3-butadieno (un dieno conjugado). c) interacción de los orbitales π en ambas fases..... | 19 |
| Figura 14. Interacción de los orbitales π^* en ambas fases. | 19 |
| Figura 15. Esquema de la combinación de los orbitales π y π^* generando diferentes niveles de energía. | 20 |
| Figura 16. Propiedades de los enlaces dobles y simples del butadieno. | 21 |
| Figura 17. Variables clásicas y operadores cuánticos | 21 |
| Figura 18. Caja de potencial para un electrón libre..... | 24 |
| Figura 19. Se nota que conforme el número cuántico aumenta (n), la energía también se incrementa. Por lo tanto, la longitud de la caja juega un rol importante en el cálculo de la energía. | 26 |
| Figura 20. Estructura química de la molécula 1, 3 – Butadieno, en el cual se tiene cuatro átomos de carbono con suborbitales p_z dando paso a la formación de orbitales moleculares enlazantes (π) y antienlazantes (π^*)..... | 27 |
| Figura 21. a) Estructura química actualizada del óxido de grafeno propuesto por Gao y colegas. b) Modelo atómico del óxido de grafeno reducido que ilustra esquemáticamente el desorden en el plano basal consistiendo, en agujeros, defectos topológicos y restos de los grupos oxigenados. | 29 |
| Figura 22. Pasos involucrados para la obtención de compósitos de grafeno y fabricación de dispositivos con grafeno..... | 29 |
| Figura 23. Grupos funcionales encontrados sobre la superficie del carbón oxidado..... | 31 |
| Figura 24. Estructura cristalina del grafito de forma hexagonal con la secuencia de capa ABAB. | 33 |
| Figura 25. Estructuras propuestas para el óxido de grafeno. | 39 |
| Figura 26. Variaciones del modelo de Lerf – Klinowski que indican ambigüedad con respecto a la presencia de ácidos carboxílicos en la periferia del plano basal de las plaquetas gráficas de óxido de grafeno. | 40 |
| Figura 27. a) Obtención de ciclohexano a partir de un dieno y dienófilo. b) Las reglas de Woodward-Hoffmann en acción: La termólisis de 1 produce el isómero geométrico (E, E) (2), mientras que la termólisis de 3 produce el isómero geométrico (E, Z) (4). | 41 |
| Figura 28. a) Variaciones del modelo de Lerf - Klinowski que indican ambigüedad con respecto | |

| | |
|---|----|
| a la presencia de b) ácidos carboxílicos en la periferia del plano basal de las plaquetas gráficas del óxido de grafeno..... | 42 |
| Figura 29. Grupo funcional lactol formado por la adición nucleofílica intramolecular de un grupo hidroxilo a un aldehído. | 43 |
| Figura 30. a) Imagen de las hojas de óxido de grafeno sobre un sustrato de silicio a través de microscopia de fuerza atómica. b) Estructura de los anillos lactol de cinco y seis miembros (carbonos). Los carbonos marcados en rojo son los que dan señales de resonancia magnética ¹³ C a 101 ppm. c) Nuevo modelo estructural del óxido de grafeno, teniendo en cuenta las funcionalidades de los anillos lactol de cinco y seis miembros (azul), éster de un alcohol terciario (púrpura), hidroxilo (negro), epoxi (rojo) y cetona (verde). | 43 |
| Figura 31. Una de las reacciones de adición nucleofílica importante en la química del óxido de grafeno es la adición de un nucleófilo (B:) alcohólico a una cetona o aldehído. Cuando un alcohol se añade a un aldehído, el resultado se llama hemiacetal; cuando un alcohol se añade a una cetona, el producto resultante es un hemicetal. | 44 |
| Figura 32. Pasos involucrados en la formación de compuestos o dispositivos de grafeno a través de la formación de óxido de grafeno líquido cristalino..... | 45 |
| Figura 33. Mecanismos sugeridos para la reducción del epóxido, hidroxilo y grupos de diacetona con HI/ácido acético..... | 47 |
| Figura 34. a) Esquema del proceso de fabricación del grafeno poroso: I) proceso de mezcla del óxido de grafeno y el acetato de plata; II) liofilización; III) proceso de combustión por microondas; IV) lavado con ácido nítrico diluido. b) TEM del compuesto de nanopartículas de Ag y óxido de grafeno reducido. c) Imagen TEM del grafeno poroso uniforme. d) Espectros Raman del grafeno poroso por diferentes tratamientos de tiempo en microondas. | 48 |
| Figura 35. (a-c) Modelos estructurales del óxido de grafeno en diferentes etapas de reducción. Los grupos sp ² más grandes de anillos aromáticos no están dibujados a escala. Los dominios sp ² más pequeños indicados con líneas en zigzag no corresponden necesariamente a ninguna estructura específica (como cadenas de alqueno, por ejemplo), sino a configuraciones sp ² localizadas que actúan como centros de luminiscencia. La intensidad de fotoluminiscencia es relativamente débil para (a) el óxido de grafeno sintetizado, pero aumenta con la reducción debido a (b) la formación de pequeñas configuraciones adicionales de sp ² entre las agrupaciones más grandes debido a la evolución de oxígeno con la reducción. Después de una amplia reducción, los dominios sp ² crean (c) vías de percolación entre los grupos más grandes. (d) Estructura de bandas representativa del óxido de grafeno. Los niveles de energía de los niveles internos de energía están cuantificados con una gran brecha de energía para los fragmentos | |

pequeños debido al confinamiento. En esta figura se representa un par e-h fotogenerado que se recombina radialmente. (e) Hueco de energía de las transiciones π - π^* calculado a partir de la teoría funcional de la densidad (DFT) en función del número de anillos aromáticos fusionados (N). El recuadro muestra las estructuras de las moléculas de grafeno utilizadas para el cálculo. 50

Figura 36. Modelo de estructura de banda del óxido de grafeno. La densidad de estados (DOS) de los clústeres (cúmulos) sp^2 depende de su tamaño y forma. Los niveles de energía de los clústeres pequeños están cuantizados debido al efecto de confinamiento. La recombinación no radiativa puede ocurrir cuando los pares e-h hacen un túnel o saltan a un sitio defectuoso y decaen en niveles profundos de las trampas..... 52

Figura 37. Ilustración esquemática del mecanismo de emisión de fotoluminiscencia en el óxido de grafeno reducido. La emisión se compone de dos partes, el estado de defecto (lado izquierdo) y los niveles localizados de energía causados por el efecto del tamaño de los clústeres sp^2 (lado derecho). (a) Para el óxido de grafeno reducido, la emisión azul del estado de defecto es predominante (la flecha ancha). (b) Para el óxido de grafeno reducido funcionalizado, se presenta la explicación de la mejora de su fotoluminiscencia. Aparece un nuevo proceso de excitación y la excitación de los propios clústeres sp^2 también se mejora por transferencia de energía resonante..... 54

Figura 38. Los fluoróforos en la naturaleza y su estudio en algunas especies, como frutos, hojas, flores, aves, mariposas y animales acuáticos, los cuales son de inspiración para crear materiales con arquitectura similar a sus partes y aplicarlos en el campo de la electrónica, medicina, nanomateriales, etc..... 55

Figura 39. Fluorescencia variable de la clorofila registrada con un fluorómetro de pulso modulado para una hoja de planta típica. 61

Figura 40. Espectro de absorción (línea fina) y espectro de emisión de fluorescencia F_0 corregido por la respuesta del detector a las longitudes de onda (línea gruesa) para una hoja de Ficus benjamina. Longitud de onda de excitación: 460 nm. 62

Figura 41. El kiwi muestra la fluorescencia de la clorofila..... 64

Figura 42. Diagrama esquemático que muestra la ruta de biosíntesis de la betalaina (modificado de Strack et al., 2003 y Gandía-Herrero y García-Carmona, 2013). Reacciones 3, 7, 14, 23, 27- ciclación espontánea; reacciones 4, 8, 9, 11, 18, 20, 24, 25-condensación espontánea de bases de Schiff; B5GT-betanidina-5-O-glucosiltransferasa|B6GT-betanidina-6-O-glucosiltransferasa; cD5GT: ciclo-DOPA-5-O-glucosiltransferasa, cD6GT: ciclo-DOPA-6-O-glucosiltransferasa, cD5G20GlcUT: ciclo-DOPA-5-glucosa-20-O-glucuroniltransferasa, DO: difenol oxidasa;

| | |
|---|----|
| DOD: DOPA dioxigenasa; Glc.: glucosa; TOH: tirosina hidroxilasa; UDP: uridina-50-difosfato. La participación de la enzima marcada en la reacción dada no ha sido verificada experimentalmente | 66 |
| Figura 43. Orbitales de la molécula de benceno como ejemplo prototípico de semiconductor orgánico. (a) Los orbitales sp^2 de los átomos de carbono se superponen y forman enlaces σ localizados entre los átomos. Estos están situados en un plano y tienen un ángulo de 120° entre sí. Los orbitales p_z de los átomos de carbono sólo tienen una pequeña superposición y los orbitales π que los forman están deslocalizados en toda la molécula. (b) Posición energética de los orbitales. Los orbitales σ y π de enlace están totalmente ocupados, los orbitales antienlaces σ^* y π^* están desocupados. | 68 |
| Figura 44. Excitones en semiconductores orgánicos (a) Transiciones electrónicas, (b) Acoplamiento de espines para la formación de excitones. Cuando un excitón es excitado ópticamente por la absorción de un fotón, el semiconductor orgánico pasa del estado básico S_0 al primer estado excitado S_1 . Si los excitones se excitan eléctricamente, los espines del electrón y del hueco pueden acoplarse a un espín total $S = 0$ o a un espín total $S = 1$. Según la multiplicidad $2S + 1$ de los estados (b), son posibles los estados singlete y triplete, llamados S_1 y T_1 . Debido a la triple degeneración del estado triplete, el 75% de los excitones excitados eléctricamente son excitones triplete y sólo el 25% son excitones singlete. En los materiales emisores fluorescentes, las transiciones radiantes sólo se permiten para los excitones singletes, es decir, de S_1 a S_0 | 69 |
| Figura 45. Diagrama de energía (a) y representación química (b, c) del proceso de absorción de fotones y separación de portadores de carga en la interfaz donante-aceptante. El fotón es típicamente absorbido por el donante desde el estado básico (EB) hasta el estado de alojamiento del excitón D^* , luego el excitón se propaga hasta la interfaz donante-aceptante, donde se separa a través de un estado de transferencia de carga (TC) en cargas libres (CL). Desde el estado TC, sin embargo, las cargas pueden recombinarse y perderse (pasos 3 y 4). | 72 |
| Figura 46. La brecha energética de los semiconductores orgánicos difiere en función del proceso físico considerado (a). Como resultado de la estructura generalmente amorfa, los semiconductores orgánicos tienen una distribución energética estadística de los estados HOMO y LUMO mediante el llamado transporte por saltos (b). Para la descripción matemática de la distribución de los estados HOMO y LUMO, se puede introducir la densidad de estado $D(E)$, que sigue aproximadamente una función gaussiana con una anchura de $\sigma = 80-120$ meV (c).. | 74 |
| Figura 47. Formación de un contacto en una interfaz orgánica/orgánica antes del contacto (a), | |

formación de un dipolo interfacial cuando está en contacto (b) flexión de bandas en caso de difusión de carga en la fase de contacto debido al cambio asociado en la densidad de portadores de carga (c). Esto no cambia la altura de las barreras energéticas para los electrones y los huecos.

..... 75

Figura 48. Diagrama energético de la inyección termoiónica de portadores de carga en un semiconductor orgánico. La barrera energética original E_b entre la energía de Fermi del electrodo y el nivel de transporte para los electrones en el semiconductor orgánico se reduce al valor de E'_b ($E_b - E'_b \sim 100 - 200$ meV) por el campo eléctrico aplicado durante la operación y la interacción del electrón con su carga reflejada en el electrodo. Los electrones inyectados desde el electrodo al semiconductor orgánico deben superar esta barrera energética bajo excitación térmica. 79

Figura 49. Reducción de la función de trabajo de un electrodo por un dipolo interfacial. La funcionalidad de muchas capas de inyección/extracción de electrones se atribuye a la formación de un dipolo interfacial entre el electrodo y la capa activa. Esto reduce efectivamente la función de trabajo del electrodo y, por tanto, también la altura de la barrera energética E_b para la inyección/extracción de electrones..... 81

Figura 50. (a) Diagrama esquemático de una transición ánodo / semiconductor / cátodo en cortocircuito cuando la energía de Fermi se alinea. (b) Funcionamiento sin carga cuando la tensión aplicada corresponde a la tensión interna V_{bi} . (c) Transición a la tensión aplicada hacia adelante que supera la tensión interna y los portadores de carga pueden inyectarse en el semiconductor, formando allí excitones y recombinaciones radiantes. 85

Figura 51. Esquema de la obtención del óxido de grafito y óxido de grafeno, a partir de polvo de grafito usando el método modificado de Hummers and Offeman, el cual consistió en la oxidación previa del grafito (1 -3), llegando a formar el óxido de grafito (4 – 5) el cual después de centrifugar y lavar repetidas veces (6 – 8) fue filtrado y secado (9) hasta obtener las hojas de grafeno químicamente modificadas (óxido de grafeno) suspendidas en solventes próticos como agua y etanol (10). 95

Figura 52. Esquema del proceso de fabricación de las películas conductoras flexibles de óxido de grafeno reducido soportados sobre polietileno. 97

Figura 53. Equipos utilizados para caracterizar los materiales mencionados en la sección 3.1 y 3.2. 98

Figura 54. Esquema de la obtención de partículas fotoluminiscentes a partir del polvo de óxido de grafeno (GO) obtenido a través del método modificado de Hummers & Offeman (1 -2), el polvo de GO fue disuelto en H_2O_2 y agua ultra pura (3), llegando a obtener una solución dispersa

| | |
|--|-----|
| de GO (4) el cual se coloca en una cámara presurizada con un termostato incorporado (5 – 6) luego se extrae la solución y se lleva a una bolsa de diálisis (7) terminando este proceso se filtra la solución oscura de GO (8) mostrando una fotoluminiscencia bajo la luz UV (9). | 100 |
| Figura 55. Equipos utilizados para caracterizar las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno..... | 101 |
| Figura 56. Descripción de los equipos utilizados para desarrollar esta sección. | 102 |
| Figura 57. Equipos de alta gama utilizados para la caracterización fisicoquímica del pigmento. | 103 |
| Figura 58. (a) Recolección de las fracciones coloreadas del ayrampo diluidas en agua a través de la columna para cromatografía. (b) Mezcla de la fracción cinco en CH ₃ -CO-CH ₃ :H ₂ O y separación de la fracción fotoluminiscente usando una columna para cromatografía. (c) Uso del papel de silica para analizar la cromatografía del pigmento fotoluminiscente del 2'-O-apiosyl-6'-O-ácido crotónico-betanina. (d y e) Evaporación del solvente de CH ₃ -CO-CH ₃ :H ₂ O utilizando un rotavapor, obteniendo el pigmento que emite fotoluminiscencia al ser irradiado con $\lambda \approx 365$ nm..... | 104 |
| Figura 59. Procedimientos llevados a cabo para la fabricación del OLED desarrollados durante la sección 3.10. | 106 |
| Figura 60. Equipos para caracterizar la operatividad del OLED fabricado con el 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina. | 107 |
| Figura 61. (a) Potenciostato galvanostato marca AUTOLAB modelo 204 y (b) marcas de los softwares..... | 108 |
| Figura 62. Espectros de transmisión infrarroja relativa del óxido de grafeno (GO, línea verde) y óxido de grafeno reducido (rGO, línea azul). Para mayor claridad, los espectros se desplazan entre sí a lo largo del eje “y” mientras que las frecuencias de vibración características de varias especies químicas se asignan a las bandas de absorción observadas. | 110 |
| Figura 63. Los defectos morfológicos que sufre (a) la hoja de grafeno durante el proceso de oxidación. Los pliegues y deformaciones se deben a las vacancias generadas por la formación de grupos (b) éter, (c) hidroxilo, (d) vacancias, (e) carbonilos, ácidos carboxílicos y cetonas. | 111 |
| Figura 64. Espectro Raman del óxido de grafeno (GO) (azul) y óxido de grafeno reducido (rGO) (verde) soportados sobre polietileno tereftalato. | 112 |
| Figura 65. Cambios en la resistencia de la película delgada (cuadrados negros) y variación de la resistividad eléctrica ($\Omega \cdot m$) (cuadrados azules) según el espesor de la película del óxido de grafeno reducido sobre el polietileno tereftalato..... | 115 |

| | |
|--|-----|
| Figura 66. Transmitancia de las capas de óxido de grafeno reducido soportadas sobre sustratos de polietileno. | 116 |
| Figura 67. a) Superficie rugosa de la película delgada de óxido de grafeno reducido sobre el polietileno tereftalato producto de la aglomeración de las capas de grafeno formadas durante el proceso de reducción. b), c) y d) Imágenes obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido de la superficie de los sustratos conductores de óxido de grafeno reducido sobre polietileno, fabricados con una solución de óxido de grafeno con una concentración de 20 g/L. | 118 |
| Figura 68. Espectroscopia UV–visible y de fotoluminiscencia de las soluciones de óxido de grafeno. El espectro de fotoluminiscencia de las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno anaranjado (GOOP) y verde (GOGP), obtenidas después del proceso de diálisis, fueron obtenidas excitando el material con una fuente de energía lumínica con $\lambda = 375$ nm. | 121 |
| Figura 69. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de las soluciones acuosas conteniendo partículas de óxido de grafeno fotoluminiscente de color anaranjado (GOOP) (línea anaranjada) y verde (GOGP) (línea verde) obtenidas del óxido de grafeno (GO). | 123 |
| Figura 70. Modelamiento computacional para ver el aporte de los grupos funcionales éter, hidroxilos, carbonilo en la emisión de color de luz a través del efecto de fotoluminiscencia en el óxido de grafeno. a) Partículas de óxido de grafeno anaranjado y b) verde. | 125 |
| Figura 71. Tiempo de vida de la emisión del fotón en la solución de óxido de grafeno fotoluminiscente de color anaranjado (GOOP) (espectro anaranjado) y verde GOGP (espectro verde). | 126 |
| Figura 72. Espectro de excitación fotoluminiscente (EF) de las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno de color anaranjado (GOOP) y verde (GOGP) utilizando un detector de $\lambda_{em} = 600$ nm. | 127 |
| Figura 73. Imágenes AFM sobre sustratos de SiO_2 recubiertos con soluciones GOOP (a) y GOGP (c). (b) y (d) muestran los perfiles de R_a para los materiales GOOP y GOGP, donde L_1 y L_2 son las líneas trazadas encima de cada muestra para saber cómo cambia la textura, ondulación y rugosidad de la hoja de grafeno químicamente modificada. | 128 |
| Figura 74. Materiales cúbicos de óxido de grafeno, formados durante el proceso de secado del material fotoluminiscente de color anaranjado. | 129 |
| Figura 75. Imágenes de los sustratos de SiO_2/GOOP (a) y SiO_2/GOGP (c) donde se muestran la topografía de las láminas de grafeno químicamente modificado soportadas sobre SiO_2 , aquí las líneas azules trazadas sobre ellas muestran las escamas más pequeñas de óxido de grafeno cuyos perfiles se muestran en el marco (b) y (d). | 130 |

| | |
|---|-----|
| Figura 76. Las imágenes SEM muestran las arrugas de las hojas del grafeno químicamente modificado en la película hecha con partículas fotoluminiscentes anaranjadas (a) además del apilamiento de las de las hojas que lo contienen (b). | 131 |
| Figura 77. Imágenes SEM de la superficie porosa del material fotoluminiscente verde en estado sólido (a). Las hojas de grafeno entrelazadas entre sí originan nanoporos con un diámetro medio de poro igual a 51 ± 1 nm (b). | 132 |
| Figura 78. Espectroscopía Raman de las partículas secas fotoluminiscentes donde la intensidad de la banda D es mayor a la intensidad de la banda G en ambos espectros. | 133 |
| Figura 79. a) imagen SEM de la semilla de ayrampo. b) La cutícula es el lugar donde se almacena el pigmento. c) Cascara dura que envuelve el embrión de la semilla. d) Cascara con micro cavidades. | 135 |
| Figura 80. Análisis EDS del pigmento (a), donde cada elemento está representado por un color, siendo los más abundantes el C (b), O (c) y N (d). | 136 |
| Figura 81. IR del pigmento de ayrampo contenido en la cutícula de la semilla de ayrampo. | 137 |
| Figura 82. UV-Visible de las fracciones obtenidas a partir del pigmento de ayrampo durante su purificación por columna para cromatografía líquida. a) moléculas de disacáridos. b) Pigmento de betalaina. | 138 |
| Figura 83. Espectrometría de Masas del pigmento de a) betanina y b) 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina. | 139 |
| Figura 84. a) Estructura 3D de la molécula fotoluminiscente 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina, así como sus niveles energéticos b) LUMO y c) HOMO. | 141 |
| Figura 85. a) Fluorescencia de la película delgada de Achkiy. b) Imagen SEM de la superficie de la película delgada. c) Imagen AFM, donde se muestra la topografía de la película delgada fotoluminiscente. d) y e) Análisis de los diferentes perfiles seleccionados en la película delgada de Achkiy. f) Parámetros de R_a y área bajo la curva de los perfiles. | 142 |
| Figura 86. (a) Curva de voltaje (V), corriente (mA) y luminancia (Cd/m^2) del OLED de Achkiy y Betanina. (b) Curva de irradiancia. (c) Niveles energéticos de las películas delgadas. | 143 |
| Figura 87. a) La ruta de oxidación del Achkiy para luego dar paso a la emisión de luz debido a los excitones formados en su estructura. b) Ruta de desplazamiento del electrón a través de los enlaces π -conjugados del Achkiy y b) Voltametría cíclica del Achkiy. | 144 |

Índice de Tablas

| | |
|---|-----|
| Tabla 1. Relación a partir de diferentes fuentes de grafito, cantidades de oxidantes y su efecto en el grado de oxidación y tamaño lateral de las hojas oxidadas de grafeno. | 34 |
| Tabla 2. Variando el grado de oxidación y diferentes enfoques de exfoliación del grafito. | 36 |
| Tabla 3. Ejemplos seleccionados de diversas formas y condiciones para reducir el óxido de grafito, junto con las propiedades resultantes del compuesto de grafeno convertido químicamente. | 37 |
| Tabla 4. (a) Estructura química y propiedades ópticas de los fluoróforos naturales. | 56 |
| Tabla 5. Parámetros físicos para la elaboración de la película delgada electroluminiscente de Achkiy sobre vidrio conductor ITO. | 105 |

Prefacio

Hoy en día el desarrollo de nuevos materiales elaborados a partir de compuestos orgánicos, aplicados a las nuevas tecnologías, está causando un gran impacto en la sociedad y en el medio ambiente. Los materiales orgánicos se han convertido en uno de los ingredientes esenciales en la fabricación de dispositivos electrónicos como: telas que conducen la corriente eléctrica, transistores de efecto campo, súper capacitores, pantallas inteligentes, diodos orgánicos emisores de luz, celdas electroquímicas emisoras de luz, celdas solares orgánicas y celdas de combustible microbiano. Desde el descubrimiento de los polímeros conductores hasta el descubrimiento del grafeno los dispositivos electrónicos han sufrido una gran transformación en sus dimensiones como tamaño, forma, peso y tiempo de vida, muchos de estos parámetros se han visto relacionados directamente al sistema propio de los materiales que lo contienen. En este contexto, los nanomateriales trajeron consigo la solución a la modificación del estado de arte de muchos de estos componentes electrónicos utilizados a menudo en equipos de alta tecnología, los cuales están involucrados en el campo de la medicina, telecomunicaciones, transporte, energía, y otros. En el Perú no se fabrican componentes electrónicos pese a contar con una gran cantidad de recursos naturales, lo que podría llevarlo a competir con grandes empresas dedicadas a la manufactura de estos. Sin embargo, en el Perú existe un campo extenso de investigaciones relacionados a la aplicación de nanomateriales inorgánicos en dispositivos de generación de electricidad fotovoltaica, fotocatalisis, dispositivos lumínicos y diodos Shockley. Por otra parte, el uso de pigmentos sintéticos ha llevado a que muchos sistemas acuáticos y edafológicos (cuerpos receptores) en el Perú se hayan degradado, haciendo que las normas ambientales disminuyan los límites máximos permisibles para algunos elementos químicos, como el arsénico y cadmio, encontrados en los colorantes sintéticos. Desde tiempos prehispánicos las diferentes culturas asentadas en las regiones del Perú han hecho uso de semillas, raíces y hojas de diferentes plantas para la tinción de hilos, obteniendo una variedad de colorantes que van desde los colores primarios rojo, azul y amarillo hasta los colores secundarios verde, violeta, naranja entre otros. Manteniendo la idea de las culturas ancestrales, el cual es el de aprovechar los pigmentos naturales para no generar una alteración en los ecosistemas, el pigmento del fruto del ayrampo, planta oriunda del Perú, cuyo nombre científico es *Opuntia soehrensii*, será empleada por primera vez como material electroactivo en un diodo orgánico emisor de luz, aportando de esta manera nuevos conocimientos en el área de la electrónica orgánica.

Lima 22/10/2021 | Harry Anderson Rivera Tito

CAPÍTULO I

1.1. Introducción

El grafeno está definido por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) como “una sola capa de carbono de la estructura del grafito, describiendo su naturaleza por analogía a un hidrocarburo policíclico aromático de tamaño cuasi infinito”. [1] Sin embargo, esta definición es difícilmente aceptada en la literatura actual. La palabra "grafeno" se utiliza en su lugar para etiquetar a una gran variedad de materiales de carbono; estos materiales pueden no concordar de varias maneras con la definición del grafeno según la IUPAC. Hay cuatro discordancias comunes: (1) el número de capas del grafeno es a menudo más de uno; por ejemplo, la definición del parámetro de “una sola hoja” no se está cumpliendo, el grafeno puede consistir de uno, algunos (dos a nueve hojas), o incluso múltiples hojas (≥ 10 hojas; en algunos casos, estas multicapas de grafeno pueden ser llamadas grafito ultra delgado, sin embargo la definición de la IUPAC acerca del grafito menciona que es un gran conglomerado de hojas de grafeno a lo largo del eje-c en el orden ABA o ABC, una condición en la cual el grafito no está a menudo copado solo por multicapas de grafeno). (2) una hoja grande de grafeno, es a menudo ensamblada o construida a partir de fragmentos pequeños (decimas de nanómetros) de una o varias hojas de grafeno “bordado”, acomodándose a las bondades del grano adyacente; así, la definición del parámetro “tamaño cuasi infinito” definido por la IUPAC no es coherente. Sin embargo, esto podría concordar con el grafeno obtenido por el método de deposición química a partir de vapor (CVD). (3) el material de grafeno químicamente modificado (compuesto de varios espesores) está cargado frecuentemente de un gran número de heteroátomos, sobre todo de grupos conteniendo oxígeno. (4) finalmente, las hojas dañadas de grafeno con un tamaño de cristalito en el orden de los nanómetros hacen que se incrementen los defectos de la red con átomos de carbón con hibridación sp^3 , ad-átomos, y huecos físicos en la estructura, llegándose a parecer al carbón amorfo. Los materiales que contienen grafeno difieren significativamente en términos propios del material obtenido, incluyendo sus propiedades electroquímicas, además estas propiedades son influenciadas en gran manera por los métodos de obtención. Durante las últimas décadas, el grafeno químicamente modificado ha sido estudiado en el contexto de muchas aplicaciones como en materiales poliméricos compuestos [1-3], materiales relacionados con la energía [4-8], sensores [9-13], materiales similares al papel [14-17], transistores de efecto de campo (FET) [18-22], y en aplicaciones biomédicas [23, 24], debido a sus excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas [25-29]. La modificación química

del óxido de grafeno, que se genera a partir del óxido de grafito; ha sido una ruta prometedora para alcanzar su masificación a escala industrial. El óxido de grafeno contiene una gama de grupos funcionales oxigenados polares llegando a ser altamente hidrofílico, esto hace que tenga buena dispersión en muchos solventes, pero en particular en el agua, además estos grupos son muy reactivos, lo que convierte al óxido de grafeno en un material versátil sumándole a ello sus propiedades electrónicas superlativas. Estudios recientes han demostrado las características fotoluminiscentes del grafeno, del óxido de grafeno reducido y del óxido de grafeno, ampliando su área de aplicación en campos relacionados con la optoelectrónica [30-32]. La propiedad de fotoluminiscencia en el grafeno se obtiene controlando el intervalo del ancho de banda cero, puesto que el ancho de banda prohibida en el grafeno puede ajustarse por el tamaño, forma y fracción de los dominios sp^2 en la matriz sp^3 . Se ha estudiado una variedad de grafeno químicamente modificado (óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno) así como restos de grafeno fotoluminiscentes [33]. Por otra parte, la fácil transferencia de electrones que se da entre el grafeno y las especies óxido-reductoras abren oportunidades para la detección de estrategias basadas en la transferencia directa de electrones sin el uso de alguna otra especie química mediadora, por eso no es de extrañar, que el grafeno y sus derivados hayan atraído últimamente gran atención en las comunidades electroquímicas de todo el mundo [34]. Pero la investigación en el campo del grafeno químicamente modificado no se detiene, hace algunos años el grafeno trajo consigo las posibles soluciones para la fabricación de puntos cuánticos no tóxicos, estos remplazarían a los monocristales ya conocidos (seleniuro de cadmio [35, 36], seleniuro de cadmio recubierto con sulfuro de zinc [37], telururo de cadmio [38] y telururo de cadmio recubierto con sulfuro de cadmio [39]), los cuales son muy utilizados en el campo de la biología, y a otros utilizados en la fabricación de dispositivos electroluminiscentes, como son los diodos emisores de luz [40], encontrando dentro de ellos como matriz principal generadora de luz al arseniuro de galio [41] y arseniuro de indio [42], algunos de estos como por ejemplo, el nitruro de galio [43], fosfuro de indio [44] y sulfuro de zinc [45] que no son solubles en agua. La síntesis de estos puntos cuánticos es bastante retadora, debido a que se requieren altas temperaturas en el proceso y los precursores químicos usualmente son tóxicos y volátiles (por ejemplo, el 1-octadeceno y dimetil-cadmio). Por otra parte, si se controla los dominios sp^2 durante el proceso de oxidación del óxido de grafeno y reducción de tamaño de las hojas del grafeno químicamente modificado, este puede llegar a tener un tamaño menor a 10 nm en cualquier lado de sus tres dimensiones. Dependiendo del tamaño esté material es conocido como nano diamante o punto cuántico, pero la fotoluminiscencia del material en solución se debe básicamente al ajuste de su ancho de banda [46-48]. Así estas partículas pueden mostrar

una señal moderada de fotoluminiscencia al ser excitado con una fuente de gran energía. Además, lo interesante de este material es su inocuidad [49], permeabilidad, biocompatibilidad, no pierden color frente a la luz y tampoco la reflejan, siendo muy utilizados en el estudio de bioimágenes de células tumorales, biosensores, liberación de fármacos, fotoelectrónica y dispositivos fotovoltaicos [50-53]. Típicamente las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno poseen en su núcleo una o varias hojas de grafeno con grupos químicos ligados a su borde, los cuales lo hacen más versátil para dichas aplicaciones. La síntesis del grafeno fotoluminiscente puede ser llevada a cabo por métodos físicos y químicos, a través de la nanopartición del grafeno por litografía de haz de electrones, jaula de apertura de fullereno, ruptura del óxido de grafeno de tamaño micro a tamaño nano por método hidrotermal y electroquímico, por división asistida a partir de nanomateriales del grafito (nanofibras de grafito, fibras de carbón y negro de carbón CX-72) utilizando ácidos fuertes, síntesis orgánica [56, 57], usando precursores dendríticos de polifenileno [58], y por el autoensamblaje del Hexa-peri-hexabenzocoronene. Por otra parte, las investigaciones realizadas en el campo de los pigmentos naturales revelan sus propiedades con resultados interesantes, potencialmente para su aprovechamiento en el campo de los semiconductores orgánicos, debido a la interacción de puente hidrógeno que estos poseen. Este tipo de enlace es una interacción dipolar relativamente fuerte, presente en muchos sistemas químicos naturales, siendo responsable de las propiedades únicas del agua y de las fuerzas que mantienen unidas las cadenas del ácido desoxirribonucleico y ácido ribonucleico. Los enlaces hidrógeno de las moléculas llamadas π -conjugado, donde las interacciones del apilamiento $\pi - \pi$ son reforzados por estos enlaces, producen películas orgánicas altamente ordenadas y de gran ϵ (constante dieléctrica). En cada material, las interacciones intermoleculares influyen la dinámica de sus estados excitados en los orbitales degenerados, que brindan muchas posibilidades en comparación a las atracciones desordenadas de dispersión encontrados en los sólidos, contribución Fritz London a las fuerzas Van der Waals, usados hoy en día en la electrónica orgánica (disulfuro de molibdeno, telurio de wolframio, disulfuro de niobio, etc.) [59]. Mientras que, el colorante índigo representa a un tipo interesante de semiconductor orgánico, éste es muy reconocido por su color azul debido a que en su estructura posee un cromóforo de origen natural, el 6,6'-dibromoindigo, que ha demostrado poseer una movilidad de efecto campo de $0.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para huecos y de $0.3 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para electrones, esto debido a la electroquímica de oxidación reversible de los grupos amina y a la reducción reversible de los grupos cetona; además la otra ventaja es que este material puede transportar huecos y electrones a condiciones ambientales (estables al aire). La cúrcuma, también es otro material natural del cual están aprovechando sus propiedades

optoelectrónicas. Este material en algunas regiones del mundo es utilizado como un ingrediente en la preparación de alimentos propios de la región en el cual se cultiva. La curcumina [1,7-bis-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-eptadieno-3,5-diona], es obtenida del rizoma de la cúrcuma, es un pigmento fenólico natural con baja toxicidad y buena estabilidad, en algunas ciudades de Asia es utilizada como una medicina china tradicional. Se ha reportado que el compuesto y sus derivados poseen buenas propiedades ópticas y eléctricas debido a su alto sistema deslocalizado π -electrón y a su estructura simétrica. Sin embargo, sus aplicaciones se han limitado debido a su baja potencia y pobre biodisponibilidad. Recientemente se han reportado cerca de 200 pigmentos naturales que contienen enlaces nitrógeno – nitrógeno (N-N) constituyendo un grupo fascinante de compuestos con un amplio grado de diversidad estructural [61]. Las betalainas son un tipo de pigmento vacuolar que se caracterizan por ser de color amarillo (betaxantinas) y violeta (betacianinas), llegando a ser solubles en agua, estas sustituyen a las antocianinas en la mayoría de las familias de plantas del orden cariófilos. Las betalainas son un conjugado del cromóforo de ácido betalámico, el cual se deriva a partir del 3-(3,4-dihidroxifenil) alanina (DOPA) por un mecanismo oxidativo al abrir el anillo 4,5-extradiol. El termino betalaina fue introducido para describir a los pigmentos derivados del ácido betalámico, que en el pasado fueron llamadas erróneamente “antocianinas nitrogenadas” y hoy podemos referirnos a ellas como “cromo alcaloides” debido a la presencia de un átomo de nitrógeno en el cromóforo [62]. Dentro del contexto, la betanina es un pigmento de color violeta que pertenece al grupo de las betacianinas, aparte de carecer de sabor, esta es encontrada en gran abundancia en la betarraga. La aplicación de este pigmento hasta el momento se ha venido dando en la industria de productos alimenticios, siendo utilizado como pigmento natural alternativo a los pigmentos sintéticos empleados en la fabricación de yogures (por ejemplo, rojo número 40) [63]. Al igual que en la betarraga, es posible encontrar betalainas en el fruto del ayrampo, el cual pertenece al genoma *Opuntia*, conocido como “tuna”, este es un fruto que crece en las regiones andinas del Perú, las antiguas civilizaciones solían utilizar el pigmento contenido en el fruto y semillas para colorear sus alimentos y teñir sus hilos y cerámicas [64]. Es por ello que, en el presente trabajo, se estudiará el óxido de grafeno y el pigmento del fruto del ayrampo para conocer los fenómenos de fotoluminiscencia y electroluminiscencia que se da en cada material, descubriendo nuevas propiedades eléctricas y ópticas en el óxido de grafeno a través de su reducción y reacción hidrotermal para la obtención de nuevos materiales orgánicos inocuos, los cuales pueden llegar a ser utilizados en la electrónica moderna al igual que el pigmento (**Figura 1**).

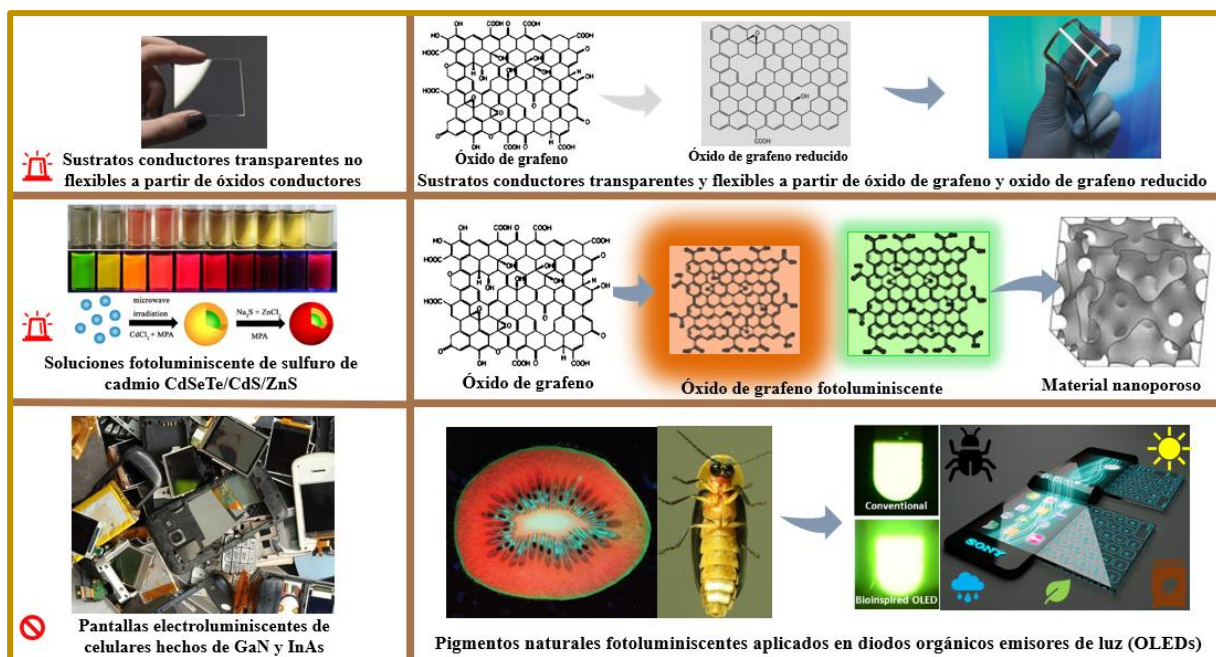


Figura 1. Esquema de las alternativas propuestas para reemplazar los óxidos conductores inorgánicos y las nanopartículas inorgánicas fotoluminiscentes por óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno; demostrando además que la betanina podría trabajar como un material electroactivo en un OLED, así como lo hacen otros biomateriales.

1.2. Planteamiento del Problema

Desde que Henry Perkin en 1856 descubrió accidentalmente el primer colorante sintético comercial a nivel mundial llamado malva, hoy se producen 10,000 colorantes y pigmentos diferentes, los cuales son utilizados industrialmente. Cerca de 7×10^5 Ton de colorantes se producen anualmente a nivel mundial [65]. Más de la mitad de los colorantes utilizados en varias industrias son colorantes azoicos, estos se caracterizan por tener uno o más enlaces azo ($-N=N-$). Se estima que cerca del 15 % de la producción mundial de estos se vierten a las aguas residuales durante su síntesis y procesamiento, contaminando los cuerpos receptores (ríos, suelos y aire) [66]. Durante la última década se han producido dispositivos electrónicos orgánicos, como celdas solares, transistores y diodos orgánicos emisores de luz, los cuales llevan en su estructura materiales que pueden ser biodegradados y reutilizables. El uso de materiales orgánicos incorporados a estos dispositivos se da debido a los problemas ambientales que ha generado la electrónica en diferentes países, como en Estados Unidos (EE. UU.), Japón, Suiza, Corea y China quienes han implementado leyes para el manejo de estos residuos [67,68]. Según la Agencia de Protección Ambiental de los EE. UU. se han reportado 5 millones de toneladas de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (WEEE) con un incremento anual

de 3 % a 5 % y 7 millones de toneladas en la Unión Europea [69-70]. Un reporte del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP) menciona que en China anualmente se produce 2.3 Ton de residuo electrónico seguido por los EE. UU. Se ha estimado que la producción mundial anual de WEEE es de 20 a 50 millones de toneladas. La mayoría de estos aparatos eléctricos y electrónicos descartados (televisores, computadoras, teléfonos, etc.) terminan en los vertederos o son incinerados, siendo ambas alternativas causantes de daños severos al medio ambiente y efectos adversos sobre la salud humana [71] debido al contenido de los productos peligrosos en los WEEE (**Figura 2**), como cadmio, plomo, mercurio, PVC y retardantes de flama halogenados; como una regla general estos contienen cerca de 40 % de metales, 30 % de plásticos y 30 % de materiales refractarios (materiales que resisten altas temperaturas sin descomponerse) y la composición típica de la chatarra metálica es 20 % de cobre, 8 % de hierro, 4 % de estaño, 2 % de níquel, 2 % de plomo, 2 % de aluminio, 1 % de zinc y pocas cantidades de metales preciosos como oro, plata y paladio [72].

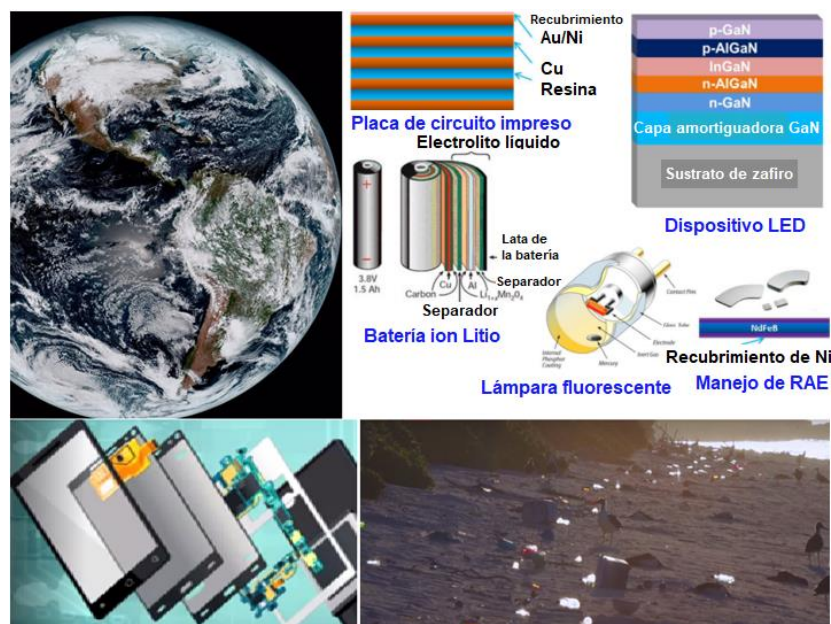


Figura 2. Los residuos sólidos electrónicos y eléctricos generan problemas de contaminación ambiental.

Fuente: Z. Sun et al., “Toward Sustainability for Recovery of Critical Metals from Electronic Waste: The Hydrochemistry Processes,” ACS Sustainable Chem. Eng. 5, 21–40 (2017).

Según los datos del 2014 emitidos por la Universidad de las Naciones Unidas, el Perú produce aproximadamente 148 kilotoneladas de basura electrónica anualmente, a pesar de contar con el Reglamento Nacional Para la Gestión de Manejo de los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos [73], estos residuos sólidos no son adecuadamente tratados. Es por ello la necesidad de sintetizar, producir y fabricar materiales a partir de fuentes renovables que sean

amigables con el medio ambiente; y que estos a la vez cumplan con el desempeño óptimo al ser utilizados como componentes ópticos y electrónicos. Adicionalmente, la preocupación por la alta contaminación de los polímeros, con un consumo en el año 2015 de 297.5 millones de toneladas a nivel mundial [74], es por ello que en la actualidad se está demandando el uso de biopolímeros y plásticos reciclados. Es así, que en el año 2012 el consumo mundial de todos los biopolímeros incluyendo plásticos compostables y biodegradables (ASTM INTERNATIONAL Ayudando a que nuestro mundo funcione mejor) alcanzó un total de 981,056 toneladas, el cual equivale a menos del 1% del consumo total de plásticos tradicionales [75]. El aumento de desechos electrónicos no reciclables impone la necesidad de incorporar materiales reciclables, biodegradables y compostables en los dispositivos electrónicos para disminuir los impactos ambientales con efectos nocivos para la salud humana. En este contexto ¿Se pueden obtener materiales conductores sobre sustratos flexibles, los cuales, pueden ser reciclables y materiales fotoluminiscentes inocuos a partir del óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno? además con el fin de buscar nuevos materiales electroluminiscentes para la electrónica orgánica a partir de fuentes naturales ¿Se puede producir luz en un diodo orgánico emisor de luz utilizando una molécula fotoluminiscente extraída del pigmento natural del fruto del ayrampo?

1.3. Hipótesis

El estudio de las propiedades ópticas y electrónicas del óxido de grafeno y del pigmento de ayrampo permitirán que materiales como el polietileno tereftalato (plástico reciclado), el cual es un aislante, los puntos cuánticos tradicionales hechos con metales tóxicos y los diodos orgánicos emisores de luz, que llevan materiales electroluminiscentes en su estructura principal, fabricados a partir de materia prima no natural, adquieran propiedades para transportar cargas eléctricas, emitan fotoluminiscencia, formen materiales con estructura nanoporosa y trabajen como capas emisoras de luz en una lámpara de arquitectura plana, promoviendo así materiales sostenibles para la industria.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo Principal

- Estudiar las propiedades fisicoquímicas del óxido de grafeno y del pigmento natural de ayrampo para sus aplicaciones en la ciencia de los materiales optoelectrónicos.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Fabricar las capas de óxido de grafeno sobre los sustratos flexibles de polietileno tereftalato.
- Caracterizar las propiedades químicas, ópticas y eléctricas de las capas de óxido de grafeno reducido con ácido yodhídrico sobre los sustratos flexibles de polietileno tereftalato.
- Sintetizar a través de reacciones hidrotermales las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno y caracterizar sus propiedades ópticas en solución acuosa como fotoluminiscencia, excitación de fotoluminiscencia y tiempo de vida del fotón utilizando un espectrómetro.
- Caracterizar la morfología y topografía de las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno sobre silicio utilizando microscopía de fuerza atómica y de barrido electrónico.
- Analizar mediante energía dispersiva de rayos X y espectroscopia infrarroja los diferentes elementos químicos y grupos funcionales que conforman el material de la cutícula de ayrampo.
- Extraer, a través de una columna para cromatografía líquida, la betanina que contiene el ayrampo y determinar la concentración de ésta en cada fracción mediante espectrofotometría UV-Visible. La fracción con mayor concentración del pigmento será caracterizada por espectroscopía de masas para corroborar la existencia del fluoróforo 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina.
- Caracterizar la morfología y topografía de la capa delgada del 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina soportada sobre el vidrio conductor, utilizando microscopía de barrido electrónico y de fuerza atómica para luego medir la luminancia, corriente, voltaje e irradiancia del diodo orgánico emisor de luz.

1.5. Justificación

Hay una gran variedad de materia prima en la naturaleza (algodón, papel reciclado, celulosa de madera y caña de azúcar) del cual se puede extraer compuestos orgánicos, así como los biopolímeros de ésteres de celulosa en forma de polvo. Por otra parte, el carbón forma una base para que se desarrolle la química de la vida, formando parte de todos los seres vivos. Por cientos de años, nos hemos beneficiado de un amplio rango de materiales basados en el carbón, transformándolos en una variedad de productos útiles. El propio carbón puede adoptar muchas formas a través de sus diferentes grados de hibridación (sp , sp^2 , y sp^3), dando lugar a muchos alótropos de carbón, cada uno con un conjunto único y con diferentes propiedades. Mientras que las aplicaciones para el grafito, diamante y carbonos amorfos están bien establecidas, los buckminsterfullerenos relativamente recién descubiertos a parte del grafeno, nanotubos,

nanobuds, nanofibras, lonsdaleíta, carbón gris, carbón nanoespuma, carbine, y algunos otros están aún por alcanzar su pleno uso potencial en la ciencia de los materiales, la electrónica y la nanotecnología. Sin embargo, estos materiales son promisorios para el desarrollo de las tecnologías sustentables. Es por ello, que es necesario establecer una síntesis adecuada para la producción de ellos, lo cual involucre el consumo de reactivos químicos no tóxicos y una demanda baja de energía eléctrica durante sus procesos de síntesis, abaratando de esta manera los costos. Por otro lado, el ayrampo, planta oriunda del Perú, cuyo nombre científico es *Opuntia soehrensii* crece principalmente en la zona andina del Perú a partir de los 800 msnm hasta los 2800 msnm. Las semillas y el pigmento de color rojo que estas contienen fueron utilizadas por las culturas peruanas prehispánicas, en especial por la cultura inca; ellos lo utilizaban como medicina y pigmento natural para teñir sus tejidos (**Figura 3**), descubriendo de esta manera las propiedades increíbles que esta planta guardaba.



Figura 3. a) Proceso de secado de los hilos teñidos con pigmentos y colorantes naturales extraídos de semillas, raíces y hojas (b) para luego ser utilizados en la fabricación de telares, mediante técnicas ancestrales (c y d).

Fuente: Comunidad de Chincheros, Cuzco, Perú.

En la actualidad en los países desarrollados se está prestando mucha atención a las nuevas tecnologías ecológicas para la obtención de pigmentos naturales a partir de materia prima vegetal (semillas, hojas y raíces); se ha encontrado reportes de algunos pigmentos naturales obtenidos por estas, como el cinnabar bermellón obtenido a partir de minerales cuya aplicación se da en materiales de construcción [76], también se ha estudiado la formación de otros compuestos orgánicos a partir de carotenoides extraídos del tomate y la sandilla, así como la formación de enlaces N-N en productos naturales [77, 78] con el fin de conocer sus principios químicos y de esta forma poder aplicarlos en diferentes campos de la medicina natural,

pigmentos para generar energía y producir luz. Para la generación de luz en un diodo orgánico es necesario saber que el principio físico químico de la emisión de la luz surge de los estados excitados que se forman por la combinación de los electrones y huecos mediante la aplicación de un potencial (voltaje). El material llega a ser parcialmente reducido en el cátodo y parcialmente oxidado en el ánodo, y la migración, de los electrones y huecos resultantes, hacia los electrodos se da bajo un campo eléctrico, transitoriamente las moléculas orgánicas se reducen y se oxidan (Hung y Chen, 2002) formando especies cargadas [79]. Asimismo, la combinación de dos especies cargadas opuestamente conduce a la generación de una molécula en un estado excitado (el estado de energía más alto posible) (HOMO) y la segunda a un estado fundamental (el estado de energía más bajo posible) (LUMO) produciéndose en estos la emisión de luz [80]. Sin embargo, los materiales electroluminiscentes, en muchos casos polímeros de bajo peso molecular, son utilizados como capas emisoras de luz y estos son producidos utilizando técnicas avanzadas de síntesis y purificación los cuales demandan un alto costo, lo cual hace que sus antecesores los diodos emisores de luz producidos con materiales inorgánicos como la aleación de nitruro de galio indio (**Figura 4 c y d**) tomen ventaja sobre los diodos orgánicos emisores de luz.

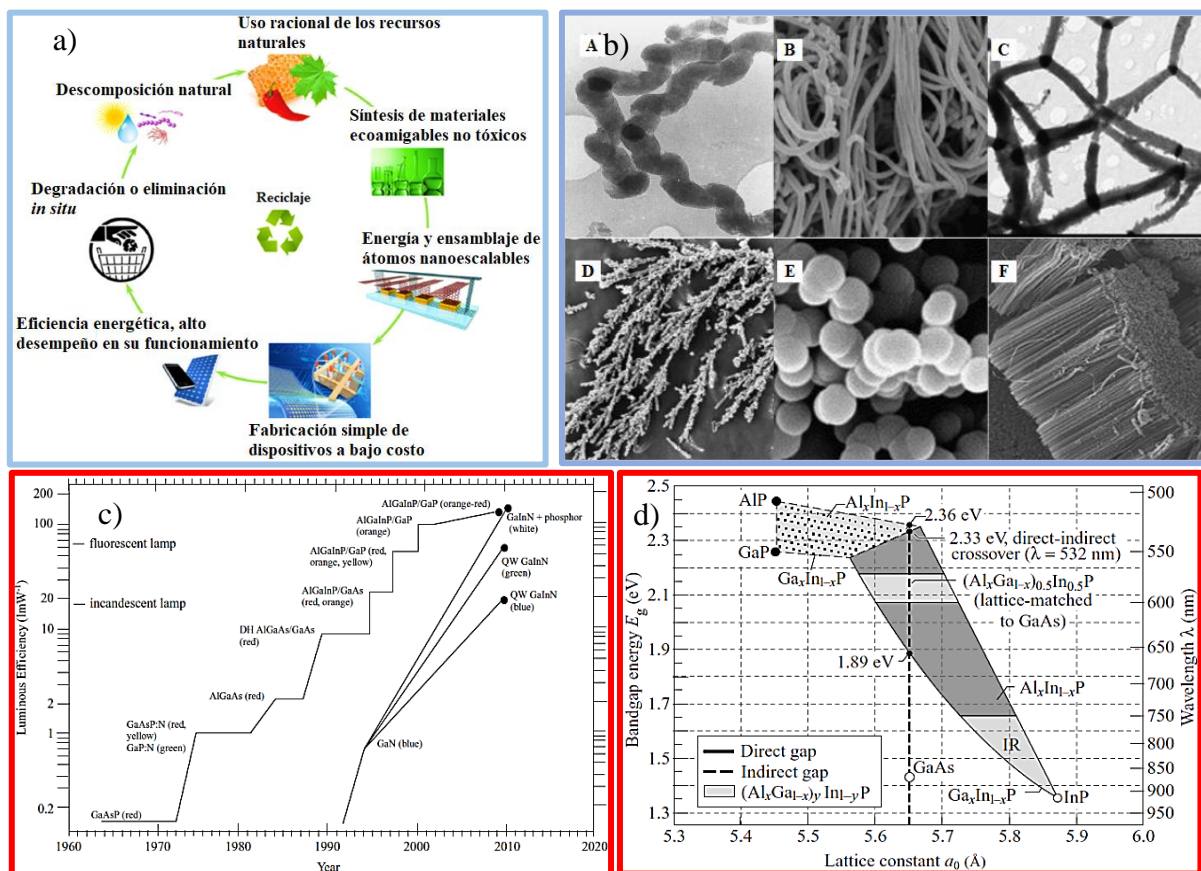


Figura 4. a) Ciclo de vida sostenible de los dispositivos basados en carbón y en aplicaciones

para producir energía. b) Ejemplos de diferentes morfologías de nanoestructuras de carbono producidas a partir de diversas fuentes de carbono. (A) Estructuras en forma de árbol a partir del alcanfor. (B) Fibras helicoidales de 1,3-butadieno. (C) Esferas de tolueno. (D) Tubos y fibras de polipropileno. (E) CNT alineados a partir del aceite de palma. (F) Nanofibras de carbono tipo trípode de tricloroetileno. c) Eficiencia de los diodos inorgánicos emisores de luz lograda en función del tiempo desde los años 60. La cantidad fotométrica lmW^{-1} (lúmenes por vatio) y d) Energía de ancho de banda prohibida de $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})$ y In_{1-y}P versus gráfico de constante de red que muestra los rangos de composición en este sistema cuaternario.

Fuente: Kateryna Bazaka, Mohan V. Jacob, and Kostya (Ken) Ostrikov. Sustainable Life Cycles of Natural-Precursor-Derived Nanocarbons, *Chem. Rev.* 2016, 116, 163–214. Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes “The role of the PN junction”. Kitai, Adrian. 1st edition 2011.

Es por ello, que el presente trabajo se justifica por llevar a cabo el estudio, preparación y fabricación de materiales conductores y fotoluminiscentes a partir de óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno, el cual, es un material muy versátil, no tóxico, reciclable, costo de producción barata, soluble en agua, soporte y fuente de nutriente para hongos y bacterias. Además de ello se estudiará al pigmento del ayrampo, al cual se le atribuye excelentes propiedades oxidativas; éste necesita ser valorado en el Perú dándole un valor agregado más a través de su uso en la electrónica orgánica, reportando de esta manera una molécula orgánica alternativa para el uso en dispositivos lumínicos orgánicos de arquitectura plana, además de ser proveniente de una fuente natural diferente a la betarraga o remolacha, también hasta el momento la molécula 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina no ha sido utilizado como capa emisora de luz en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz, aportando de esta manera nuevos resultados y conocimientos de interés científico.

CAPÍTULO II

Este Capítulo contiene los principales fundamentos teóricos que sustentan la razón de esta investigación, así como la explicación de los cambios fisicoquímicos en los diferentes materiales durante el proceso de síntesis y fabricación con el objetivo de obtener un mayor alcance de aporte e innovación en comparación a los reportados en la literatura revisada.

2.1. Deslocalización y Conjugación

Al observar nuestro alrededor, vemos que la mayor parte de los objetos que nos rodean emiten diferentes colores, desde los colores verdosos y marrones hasta los colores azules y rojos brillantes encontrados en materiales cotidianos (telas, plásticos, cerámicas, maderas, metales y vidrios). Todos estos colores, utilizados en diferentes cosas, es el resultado de la interacción de la luz con los pigmentos: algunas frecuencias de la luz son absorbidas y otras dispersadas. Dentro de nuestros ojos, las reacciones químicas detectan estas diferentes frecuencias y las convierten en impulsos nerviosos eléctricos enviados al cerebro; todos estos pigmentos tienen una característica en común “muchos enlaces dobles”. Por ejemplo, el pigmento responsable del color rojo en los tomates, es el licopeno (**Figura 5**), este es un polialqueno de cadena larga. El licopeno contiene solo carbono e hidrógeno, pero hay otros que contienen varios elementos distintos a estos, casi todos contienen enlaces dobles. La propiedad del color que se le atribuye al pigmento depende de la forma en que los enlaces dobles se unen o se conjugan en la molécula y por consiguiente se da la deslocalización de los electrones dentro de ellos.

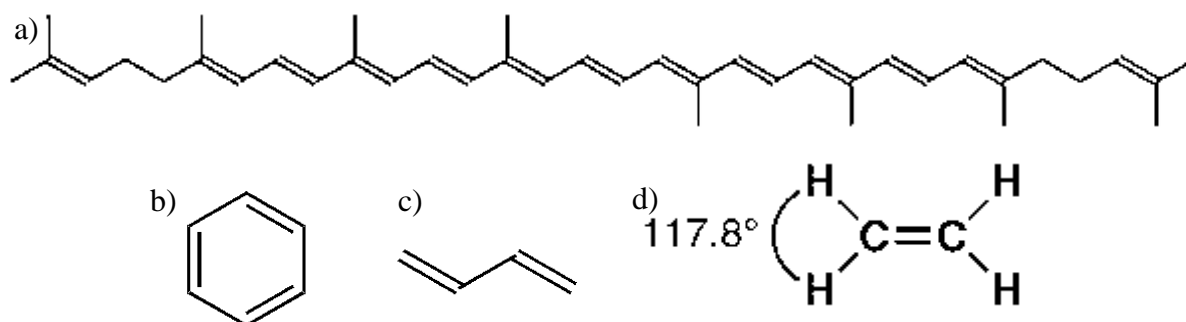


Figura 5. a) Estructura química lineal de la molécula del licopeno, el pigmento rojo en tomates, rosas y otras bayas. b) Estructura química del benceno. c) Estructura química del butadieno y d) Molécula del etileno, C–H distancia del enlace 108 pm y C=C distancia de enlace 133 pm.

En muchos de estos, los sistemas π , son los responsables de mantener la estabilidad de las moléculas, como es el caso de algunos compuestos poliinsaturados cíclicos, incluyendo al benceno, pero también de la reactividad en otros, como en el butadieno.

2.2. Estructura del Eteno (Etileno, CH₂=CH₂)

La estructura del eteno (etileno) está bien definida. Su estructura plana ha sido determinada por difracción de electrones (todos los átomos están en el mismo plano) junto con las distancias y ángulos de enlaces (**Figura 5d**). Los átomos de carbono son aproximadamente trigonales y la distancia entre los enlaces C=C es más corta que la de un enlace simple C-C. La estructura electrónica del etileno o eteno puede considerarse en términos de dos átomos de carbono con hibridación sp², con un enlace σ entre ellos y cuatro enlaces σ uniéndolos a dos átomos de H cada uno (**Figura 6a**). El enlace π se forma por superposición de un orbital p sobre cada átomo de carbono.

El etileno es químicamente más interesante que el etano debido al sistema π que posee, los alquenos pueden ser nucleófilos, porque los electrones en el enlace π están disponibles para la donación a un electrófilo. Pero cuando se combinan dos orbitales atómicos se obtiene dos orbitales moleculares, a partir de la combinación de ambos orbitales p, cada uno en fase o fuera de fase. La combinación en fase representa el orbital molecular de enlace (π), mientras que la combinación fuera de fase representa el orbital molecular π antienlazante (π*), estos son representados en la **Figura 6b**.

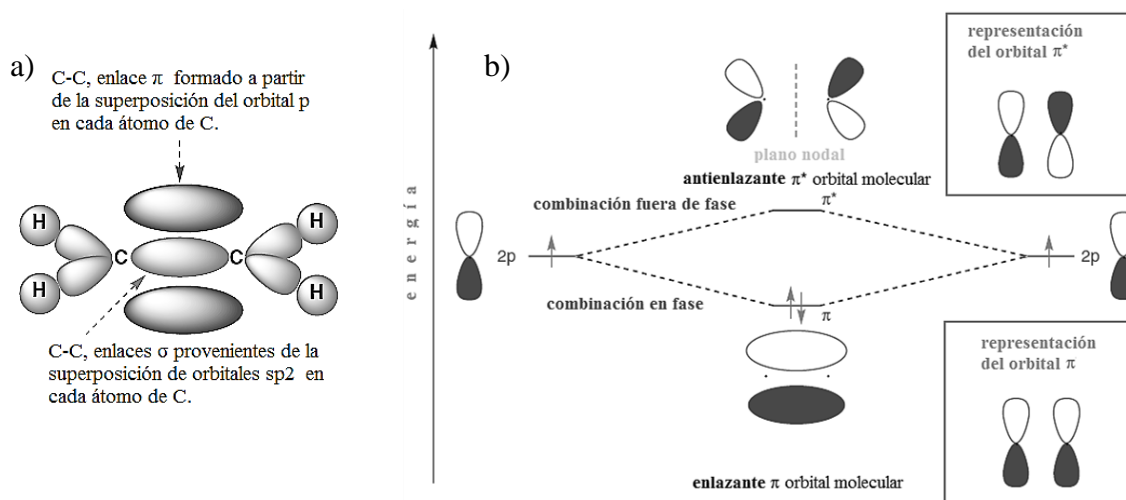


Figura 6. a) Formación de los enlaces π y σ en el etileno. b) representación del orbital π enlazante y el π antienlazante con respecto a su energía.

Fuente: Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren, "Organic Chemistry," 2nd edition, OXFORD University Press, Oxford New York, United States, 2012.

2.3. Moléculas con Más de un Enlace Doble C=C

El benceno tiene tres enlaces dobles interactuando fuertemente, para empezar, el benceno ha

sido objeto de considerable controversia desde su descubrimiento en 1825. Pronto se calculó que su fórmula era C_6H_6 , pero ¿cómo se organizaban estos átomos?, algunas estructuras extrañas fueron sugeridas hasta, que Kekulé propuso la estructura correcta en 1865. Como en los alquenos simples, cada uno de los átomos de carbono tiene hibridación sp^2 , dejando libre el orbital p restante. La estructura σ del anillo del benceno es como la estructura de un alqueno, la dificultad viene con los orbitales p ¿qué pares combinamos para formar los enlaces π ? parece haber dos posibilidades; con el propio benceno, estas dos formas son idénticas, pero si tuviéramos un compuesto de benceno 1,2- o 1,3-disustituido, estas dos formas serían diferentes. Esto planteó un problema a Kekulé, su estructura no parecía funcionar después de todo. Su solución, que ahora sabemos que es incorrecta, es que el benceno se equilibra rápidamente, o "resuena", entre las dos formas para dar una estructura promedio entre las dos.

La respuesta, orbital molecular, a este problema, es que los seis orbitales p pueden combinarse para formar seis nuevos orbitales moleculares y los electrones en estos orbitales forman un anillo de densidad de electrones por encima y por debajo del plano de la molécula. El benceno no resuena entre las dos estructuras de Kekulé: los electrones están en orbitales moleculares repartidos por igual sobre todos los átomos de carbono. Los electrones π en el benceno están deslocalizados, es decir, que ya no están localizados en dobles enlaces específicos entre dos átomos de carbono particulares, sino que se extienden o se deslocalizan sobre los seis átomos del anillo. En la **Figura 7** se muestra el sistema π como un anillo y no se pone los enlaces dobles: se puede decir que esta es una representación más precisa, pero presenta un problema cuando se trata de mecanismos de escritura. El círculo aquí representa seis electrones, así que para escribir mecanismos razonables todavía se necesita dibujar al benceno como si los enlaces dobles estuvieran localizados. Sin embargo, cuando se llegue a hacer esto, se debe tener en cuenta que los electrones están deslocalizados, y no importa cuál de los dos arreglos de doble enlace se dibuje. Si se quiere representar la deslocalización usando estas estructuras "localizadas" se puede hacer usando flechas dobladas. En la **Figura 7**, por ejemplo, están las dos estructuras "localizadas" que corresponden al ácido 2-bromocarboxílico.

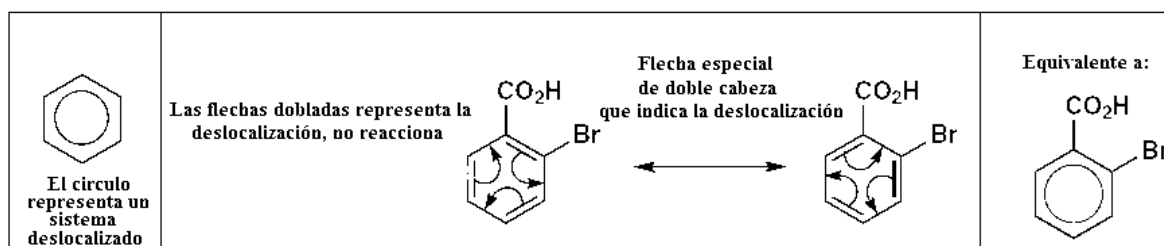


Figura 7. Representación del Sistema deslocalizado en el benceno.

Fuente: Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren, "Organic Chemistry," 2nd edition,

OXFORD University Press, Oxford New York, United States, 2012.

El hecho de que los electrones π no están localizados en los enlaces dobles alternados, sino que se extienden sobre todo el sistema formando un anillo está apoyado por cálculos teóricos y confirmados por observaciones experimentales. Los estudios de difracción de electrones muestran que el benceno es un hexágono plano regular con todas las longitudes idénticas de enlace carbono-carbono (139.5 pm). Esta longitud de enlace está entre la de un enlace simple carbono-carbono (154.1 pm) y un enlace doble carbono-carbono completo (133.7 pm). Una prueba más fuerte de este anillo de electrones se revela por RMN de protones (**Figura 8**).

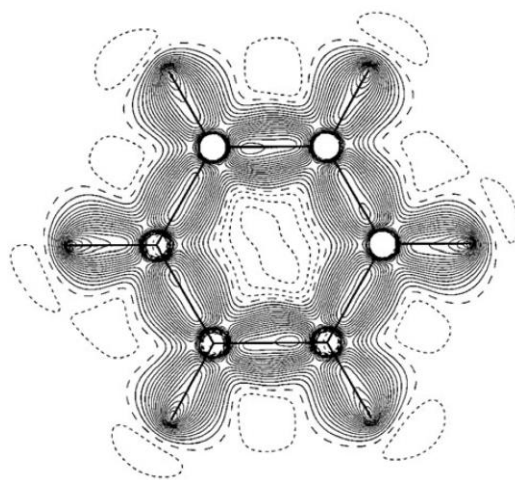


Figura 8. Imagen de difracción de electrones de una molécula de benceno.

Fuente: Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren, "Organic Chemistry," 2nd edition, OXFORD University Press, Oxford New York, United States, 2012.

2.4. Enlaces Dobles Múltiples en una Molécula Lineal

Nos preguntamos si ¿los electrones siguen estando deslocalizados aun cuando no hay anillo?, para ello consideremos la molécula lineal del hexatrieno, el cual tiene seis átomos de carbono y tres enlaces dobles en su matriz, como el benceno, pero sin la forma del anillo. Hay dos isómeros de hexatrieno, con diferentes propiedades químicas y físicas, porque el doble enlace central puede adoptar una geometría cis o trans (**Figura 9**). Las estructuras de ambos cis- y trans-hexatrieno se han determinado por difracción de electrones y de ellas emergen dos características importantes: (1) Ambas estructuras son esencialmente planas. (2) A diferencia del benceno, los enlaces dobles y simples tienen diferentes longitudes, pero el doble enlace central en cada caso es ligeramente más largo que los dobles enlaces finales y los enlaces simples son ligeramente más cortos que un enlace simple 'estándar'. El porqué de la desviación de las longitudes de los enlaces con valores típicos y la preferencia por las estructuras planas se

debe nuevamente a los orbitales moleculares que surgen de la combinación de los seis orbitales p, al igual que en el benceno, estos orbitales pueden combinarse sobre toda la molécula para dar un orbital molecular estirado. Los orbitales p pueden solaparse y combinarse sólo si la molécula es plana.

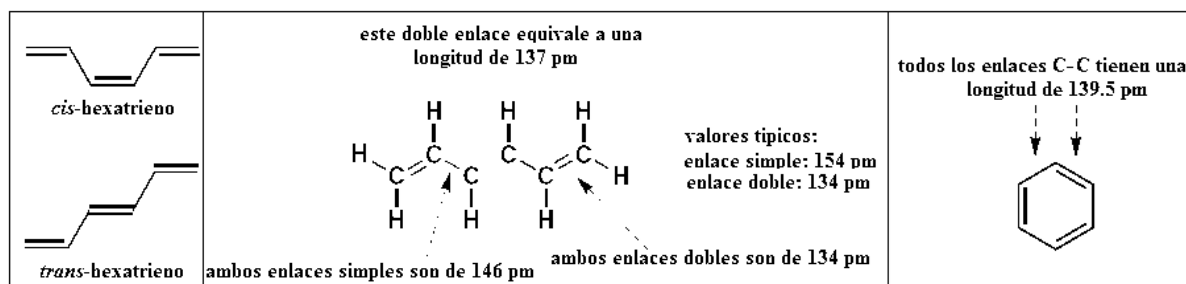


Figura 9. Estructura estable del *cis*- y *trans*-hexatrieno más las dimensiones que tiene cada enlace comparándolas con la del benceno, el cual es un anillo.

Fuente: Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren, “Organic Chemistry,” 2nd edition, OXFORD University Press, Oxford New York, United States, 2012.

Si la molécula se dobla alrededor de uno de los enlaces simples, entonces se pierde cierto solapamiento, haciendo más difícil girar alrededor de los enlaces simples, sin embargo, otras moléculas planas son estables como el *trans*-hexatrieno, quien puede adoptar cualquiera de las conformaciones planas mostradas en la **Figura 10**.

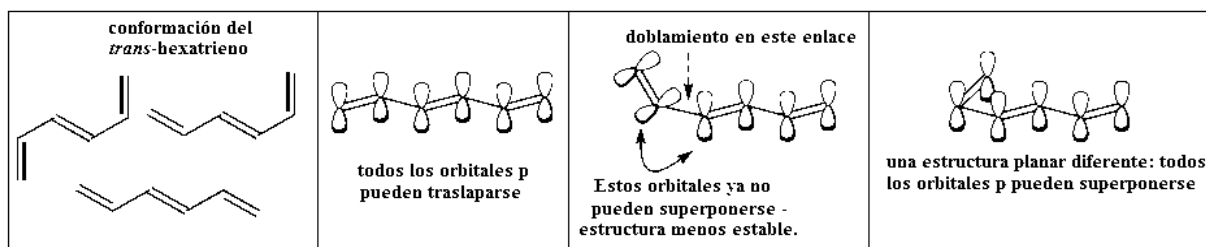


Figura 10. Estabilidad y solapamiento de la molécula *trans*-hexatrieno de acuerdo al doblamiento.

Fuente: Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren, “Organic Chemistry,” 2nd edition, OXFORD University Press, Oxford New York, United States, 2012.

2.5. Conjugación

En el benceno y el hexatrieno cada átomo de carbono tiene hibridación sp^2 con un orbitario p disponible para superponerse con sus vecinos. La cadena ininterrumpida de orbitales p es una consecuencia de tener enlaces dobles y simples alternos. Cuando dos enlaces dobles están separados por un solo enlace, se dice que los dos enlaces dobles están conjugados. Los enlaces

dobles conjugados tienen propiedades diferentes de los dobles enlaces aislados, tanto física (usualmente son más largos) y químicamente. Se han encontrado varios sistemas conjugados, el licopeno por ejemplo y el β -caroteno. Cada uno de los 11 enlaces dobles, en el β -caroteno, están separados de sus vecinos por un solo enlace. En la **Figura 11a** tenemos una cadena larga en la que todos los orbitales p pueden superponerse para formar orbitales moleculares.

No es necesario tener dos enlaces dobles C=O para tener un sistema conjugado, por ejemplo, los enlaces dobles C=C y C=O del propenal (acroleína) también se conjugan; lo importante es que los enlaces dobles estén separados solamente por un enlace simple. Por otro lado, el ácido araquidónico (**Figura 11b**) es uno de los ácidos poliinsaturados que muestra propiedades diferentes al propenal, ninguno de sus cuatro enlaces dobles en su estructura se conjuga ya que entre dos enlaces dobles hay un carbono sp^3 . Esto significa que no hay orbital p disponible para solaparse con los de los dobles enlaces. Los átomos de carbono saturados "aíslan" entre sí los enlaces dobles y evitan la conjugación.

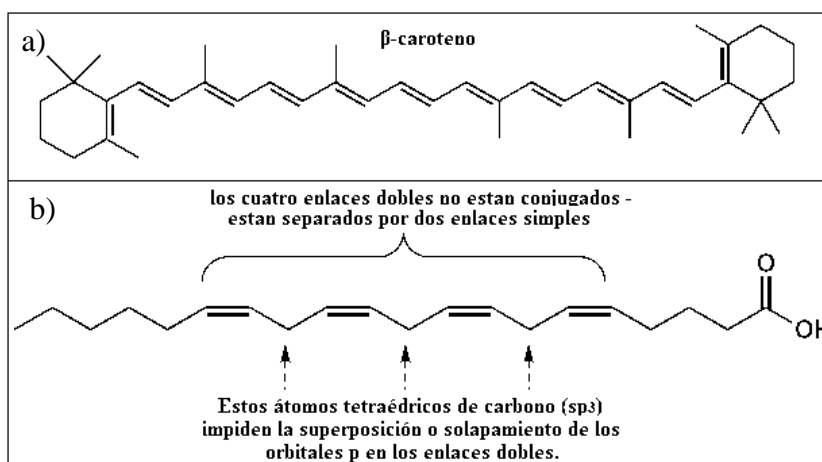


Figura 11. a) Estructura química del pigmento β -caroteno en el cual los 11 enlaces dobles están conjugados. b) Estructura química del ácido orgánico araquidónico.

Fuente: Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren, "Organic Chemistry," 2nd edition, OXFORD University Press, Oxford New York, United States, 2012.

Si un átomo tiene dos enlaces dobles directamente unidos a él, es decir, no hay enlaces simples que los separen, ninguna conjugación es posible otra vez. El compuesto más simple con tal disposición es el aleno. La disposición de los orbitales p en el aleno significa que no es posible la deslocalización porque los dos enlaces π son perpendiculares entre sí (**Figura 12**).

Por lo tanto, para la conjugación se tiene que tener enlaces dobles separados por un solo enlace, si los dobles enlaces están separados por dos enlaces simples no se dará la conjugación.

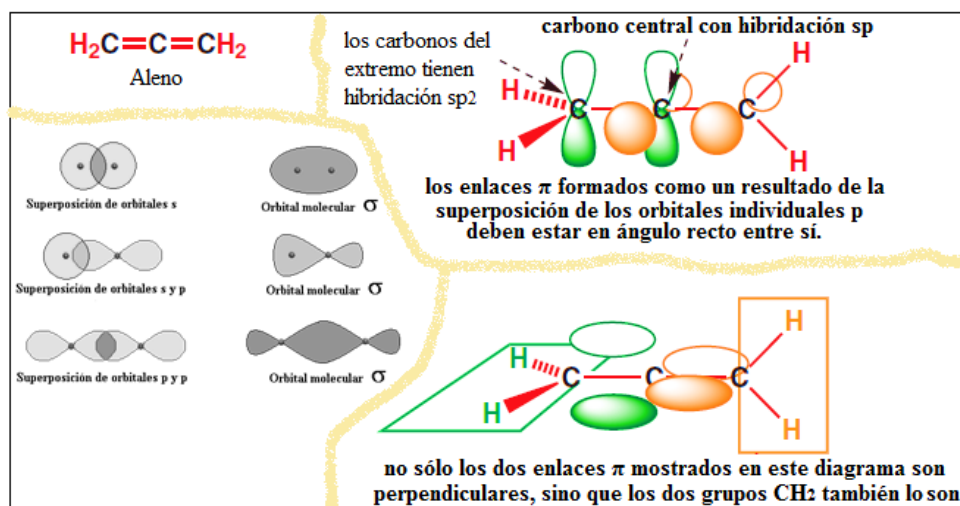


Figura 12. Estructura química del aleno y sus propiedades electrónicas de acuerdo a la hibridación del carbono.

Fuente: Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren, "Organic Chemistry," 2nd edition, OXFORD University Press, Oxford New York, United States, 2012.

2.6. Conjugación de los Enlaces π

Para entender los efectos de la conjugación en las moléculas, tenemos que ver sus orbitales moleculares. El compuesto más simple que puede tener dos enlaces π conjugados es el butadieno, este prefiere ser plano para maximizar la superposición entre sus orbitales p; pero ¿cómo ocurre exactamente esa superposición y cómo da lugar a la vinculación?

2.6.1. Orbitales Moleculares del Butadieno

El 1,3-butadieno tiene dos enlaces π (**Figura 13**), cada uno formado por dos orbitales p: un total de cuatro orbitales atómicos, por lo tanto, se espera cuatro orbitales moleculares que albergan cuatro electrones. Al igual que el hexatrieno (**Figura 9**), estos orbitales se extienden sobre toda la molécula, pero fácilmente se puede apreciar que estos orbitales moleculares parecen tomar simplemente los orbitales de dos alquenos e interactuar con ellos, uno al lado del otro. Se puede tener dos orbitales π y dos orbitales π*, estos pueden interactuar en fase o fuera de fase. Aquí están los dos primeros, hechos por la interacción de dos orbitales π (**Figura 13c**) y los dos siguientes, a partir de dos orbitales π* (**Figura 14**).

Podemos representar los cuatro orbitales moleculares como este, apilados en orden de su energía en un diagrama de nivel de energía del orbital molecular. Con cuatro orbitales, no podemos simplemente usar "*" para representar a los orbitales antienlazantes, así que convencionalmente están numerados por ψ_1 - ψ_4 (ψ es la letra griega psi) (**Figura 15**).

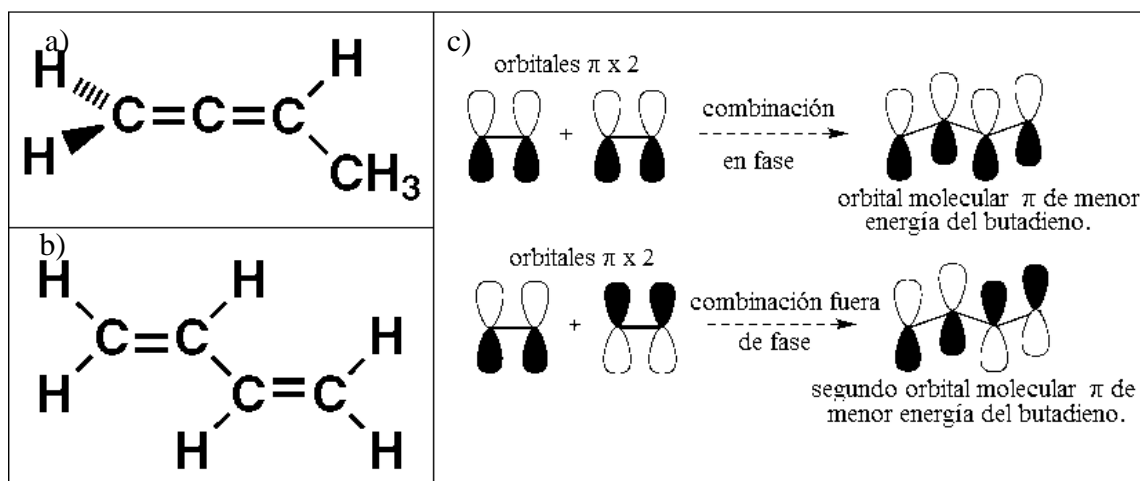


Figura 13. a) 1,2-butadieno (un aleno). b) 1,3-butadieno (un dieno conjugado). c) interacción de los orbitales π en ambas fases.

Fuente: Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren, "Organic Chemistry," 2nd edition, OXFORD University Press, Oxford New York, United States, 2012.

Vale la pena anotar un par de puntos sobre la forma en que se ha representado estos cuatro orbitales moleculares. En primer lugar, el número de nodos (cambios en la fase a medida que se mueve de un orbital al otro) aumenta de cero en ψ_1 y a tres en ψ_4 .

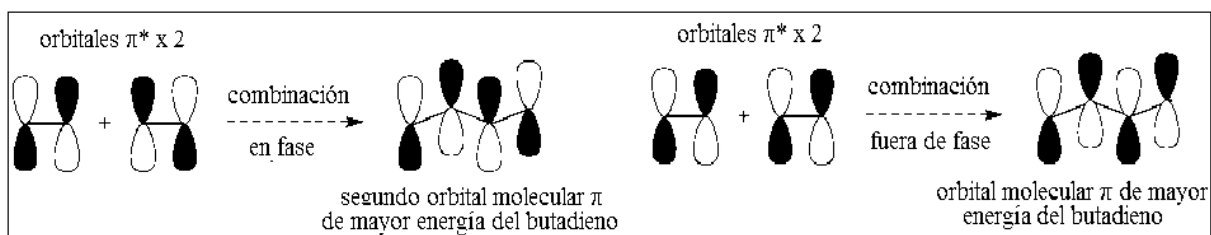


Figura 14. Interacción de los orbitales π^* en ambas fases.

Fuente: Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren, "Organic Chemistry," 2nd edition, OXFORD University Press, Oxford New York, United States, 2012

En segundo lugar, observe que los orbitales p, que componen el sistema π , no tienen el mismo tamaño y sus coeficientes varían de acuerdo con el orbital en el que se encuentran. Esta es una consecuencia matemática de la forma en que los orbitales se suman, en general ψ_1 y ψ_4 tienen los coeficientes más grandes en el medio; y ψ_2 y ψ_3 tienen los coeficientes más grandes en los extremos.

Cada orbital contiene dos electrones, por lo que los cuatro electrones en el sistema π entran en los orbitales ψ_1 y ψ_2 . Estos orbitales llenos, muestran que en ψ_1 , el orbital de enlace energético más bajo, los electrones están esparcidos sobre los cuatro átomos de carbono (arriba y abajo del plano) en un orbital continuo. Hay una unión entre los cuatro átomos de C - neto tres enlaces

de interacciones. ψ_2 tiene interacciones de enlace entre los átomos de carbono 1 y 2, y también entre 3 y 4 pero hay una interacción antienlazante entre los carbonos 2 y 3 en otras palabras, la interacción neta de unión es $2 - 1 = 1$. Para los orbitales desocupados hay una interacción neta $- 1$ antienlazante en ψ_3 y una interacción neta $- 3$ antienlazante en ψ_4 (**Figura 16**).

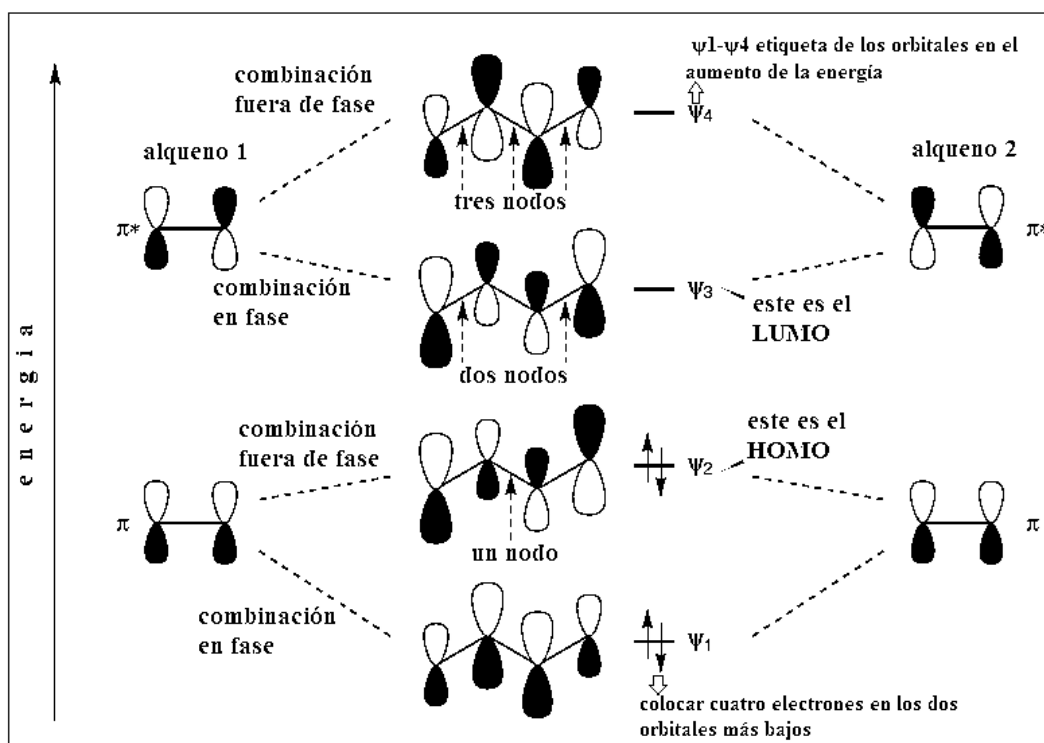


Figura 15. Esquema de la combinación de los orbitales π y π^* generando diferentes niveles de energía.

Fuente: Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren, "Organic Chemistry," 2nd edition, OXFORD University Press, Oxford New York, United States, 2012

En general, en ambos orbitales π ocupados, hay electrones entre los carbonos 1 y 2 y entre 3 y 4; pero la interacción antienlazante entre los carbonos 2 y 3 en ψ_2 anula parcialmente la interacción de unión en ψ_1 . Sólo "parcialmente", porque los coeficientes del par de orbitales antienlazante en ψ_2 son menores que los coeficientes del par enlazante en ψ_1 . Esto explica por qué todos los enlaces en el butadieno no son los mismos, y también por qué el enlace medio es como un solo enlace, pero con un poco de carácter de doble enlace. Su carácter único de doble enlace se extiende a su preferencia por su planaridad. Además, el hecho de que un enlace simple típico aproximadamente necesita más energía para girar alrededor de este plano, y el hecho de que es ligeramente más corto (1.45 Å) que un típico enlace C-C (alrededor de 1.54 Å) hacen de esta una molécula práctica para estudiar los diferentes fenómenos en compuestos conjugados.

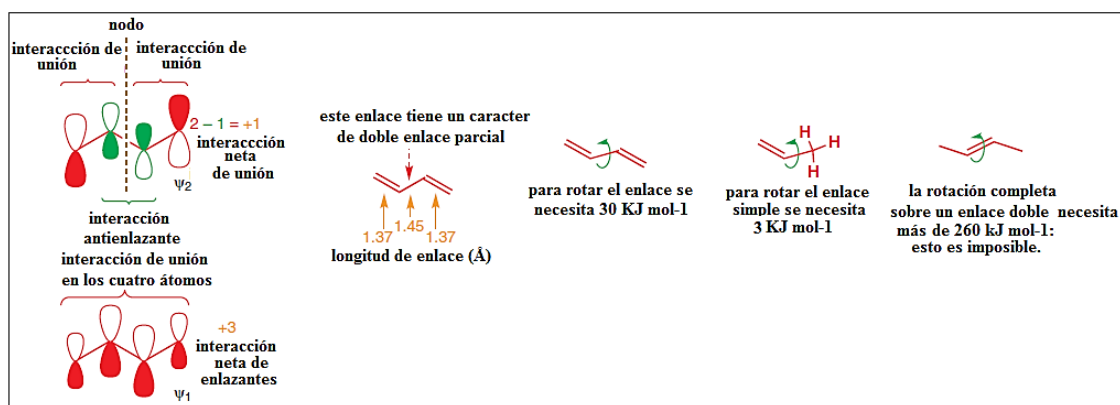


Figura 16. Propiedades de los enlaces dobles y simples del butadieno.

Fuente: Jonathan Clayden, Nick Greeves, and Stuart Warren, "Organic Chemistry," 2nd edition, OXFORD University Press, Oxford New York, United States, 2012

2.6.2. Ecuación de Schrödinger

Hay varias maneras de desarrollar la ecuación de onda aplicando conceptos cuánticos a varias ecuaciones de la mecánica clásica. Uno de los enfoques más simples es considerar algunos postulados básicos, desarrollar la ecuación de onda y a partir de ello confiar en la exactitud de los resultados para que sirva como una justificación a los postulados.

Postulados básicos:

1. Cada partícula en un sistema físico está descrita por una función de onda $\psi(x, y, z, t)$. Esta función de onda y su espacio derivado ($\frac{\partial \psi(x)}{\partial x} + \frac{\partial \psi(x)}{\partial y} + \frac{\partial \psi(x)}{\partial z}$) son continuos, finitos y de valor único.
2. Al tratar con las magnitudes clásicas (**Figura 17**) como la energía E y el momento p , debemos relacionar estas magnitudes con los operadores mecánicos cuánticos abstractos definidos de la siguiente manera:

| Classical variable | Quantum operator |
|--------------------|--|
| x | x |
| $f(x)$ | $f(x)$ |
| $p(x)$ | $\frac{\hbar}{j} \frac{\partial}{\partial x}$ |
| E | $-\frac{\hbar}{j} \frac{\partial}{\partial t}$ |

Figura 17. Variables clásicas y operadores cuánticos. [91]

Y similarmente para las otras dos direcciones

3. La probabilidad de encontrar una partícula con función de onda ψ en el volumen $d_x d_y d_z$ es $\psi^* \psi d_x d_y d_z$. El producto $\psi^* \psi$ es normalizado usando la ecuación (1)

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = 1 \quad (1)$$

Así tenemos (2):

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \psi dx dy dz = 1 \quad (2)$$

Donde ψ^* es el complejo conjugado de ψ .

Y el valor promedio $\langle Q \rangle$ de cualquier variable Q es calculado (3) a partir de la función de onda utilizando la forma operatoria Q_{op} definida en el postulado 2:

$$\langle Q \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* Q_{op} \psi dx dy dz \quad (3)$$

Una vez que se determina la función de onda para una partícula, podemos calcular su posición media, energía y momento, dentro de los límites del principio de incertidumbre. Por lo tanto, una parte importante del esfuerzo en los cálculos cuánticos implica resolver para ψ dentro de las condiciones impuestas por un sistema físico particular. Observamos por la suposición 3 que la función de densidad de probabilidad es $\psi^* \psi$, o $|\psi|^2$.

La ecuación clásica para la energía de una partícula puede ser escrita (4):

Energía cinética + energía potencial = energía total

$$\frac{1}{2m} p^2 + V(x) = E \quad (4)$$

Donde:

E = Energía (eV)

p = Momento de la partícula (mv)

m = Masa (Kg)

$V(x)$ = Energía potencial de la partícula con respecto a la posición

Para obtener la ecuación de Schrödinger en 1-dimension (1-D) independiente del tiempo (5).

$$\text{Ecuación de onda en 1-D} = \psi_{(x,t)} \quad (5)$$

A partir del resultado de la ecuación diferencial parcial clásica (6) se tiene:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [\psi_{(x,t)}] = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\psi_{(x,t)}] \quad (6)$$

Donde u es la velocidad de la onda, ahora desdoblamos la función en partes espaciales y temporales (7).

$$[\psi_{(x,t)}] = [\psi_{(x)}][\psi_{(t)}] = [\psi_{(x)} \cos(\omega \cdot t)] \quad (7)$$

La segunda igualdad de la ecuación anterior es posible porque la solución es de naturaleza

cíclica con un período dado, donde $\omega = 2\pi\nu$ (ν = frecuencia de la onda)

Sustituyendo (7) en (6) nos dará la 8:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [\psi(x,t)] = \frac{1}{u^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\psi(x) \cos(\omega \cdot t)] \quad (8)$$

Tomando la derivada parcial con respecto al tiempo:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [\psi(x,t)] = \frac{\psi(x)}{u^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} [\cos(\omega \cdot t)] = -\frac{\psi(x)}{u^2} \omega^2 \quad (9)$$

Ahora, la expresión es solamente una función de posición (10)

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [\psi(x)] = \frac{-\psi(x)\omega^2}{u^2} \text{ o } \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\psi(x)] + \frac{\psi(x)}{u^2} \omega^2 = 0 \quad (10)$$

Reemplazando los valores de ω , la ecuación se convierte en la 11:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [\psi(x)] + \frac{\psi(x)}{u^2} \omega^2 = 0 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [\psi(x)] + \frac{4\pi^2\nu^2\psi(x)}{u^2} \quad (11)$$

Donde, ν es igual a la frecuencia (f), pero la frecuencia multiplicada por la longitud de onda (λ) nos da la velocidad de la onda (u) (12):

$$f \cdot \lambda = u \text{ o } \lambda = \frac{u}{f} \text{ y } \frac{f^2}{u^2} = \frac{1}{\lambda^2} \quad (12)$$

Luego la ecuación (12) se reduce a la siguiente expresión:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [\psi(x)] + \frac{4\pi^2\psi(x)}{\lambda^2} = 0 \quad (13)$$

Por otra parte, de (4) se tiene:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

Teniendo como dato que: $\lambda = \frac{h}{p}$ y el valor de $h = 6.626 \times 10^{-34} \frac{m^2}{kg-s}$ (constant de Planck)

Por otro lado, la resolución del momento en formas de energía produce las dos siguientes ecuaciones (14 y 15):

$$P = \{2m[E - V(x)]\}^{1/2} \quad (14)$$

$$\lambda = \frac{h}{\{2m[E - V(x)]\}^{1/2}} \quad (15)$$

Ahora, se puede sustituir esta expresión en (13) dándonos la siguiente ecuación (16)

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [\psi(x)] + \frac{4\pi^2 \psi(x)}{\left[\frac{h}{\{2m[E-V(x)]\}^{\frac{1}{2}}} \right]^2} = 0 \quad (16)$$

Rescribiendo la ecuación (16):

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{4\pi^2 \psi(x)}{\frac{h^2}{2m[E-V(x)]}} = \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2m[E-V(x)]}{\hbar^2} \psi(x) = 0$$

Donde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, la ecuación puede ser escrita como la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (17):

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x) = E \cdot \psi(x) \quad (17)$$

Desdoblando la ecuación (17) podemos interpretarla de la siguiente manera:

* $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \rightarrow$ Esta parte de la ecuación representa la Energía Cinética.

* $V(x) \psi(x) \rightarrow$ Representa la Energía Potencial.

* $E \cdot \psi(x) \rightarrow$ Es la Energía total.

Para ejemplificar lo antes mencionado se tiene un electrón libre confinado a una caja ($V(x)=0$) (Figura 18)

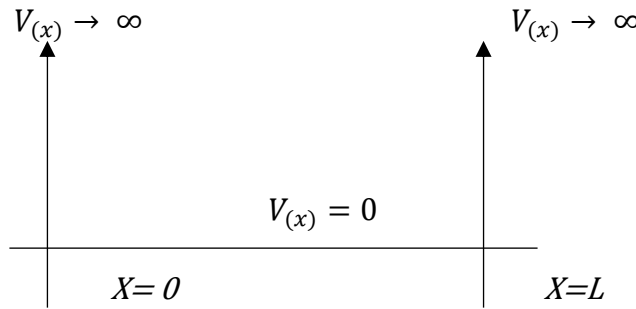


Figura 18. Caja de potencial para un electrón libre.

Debido a la energía potencial infinita fuera de la caja ($x < 0$, $x > L$) el electrón está confinado a la caja donde la energía potencial es igual a cero por todas partes.

Esto lleva a la ecuación de Schrödinger a ser expresado de la siguiente manera (18):

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0 \quad (18)$$

Las dos condiciones limitantes son:

$$\psi_{(x=0)} = \psi_{(x=L)} = 0$$

La solución general para la ecuación (8) se muestra en la (19):

$$\psi_{(x)} = A \cos(\kappa x) + B \sin(\kappa x) \quad (19)$$

Donde:

$$\kappa = \frac{2mE^{1/2}}{\hbar}$$

Su puede resolver para A y para B de acuerdo a las condiciones limitantes:

$$\psi_{(x=0)} = A \cos[\kappa(0)] + B \sin[\kappa(0)] = 0$$

$$\psi_{(x=0)} = A (1) + 0 = 0$$

$$\therefore A = 0 \text{ y } \psi = B \sin[\kappa(x)]$$

Aplicando la segunda condición limitante nos da:

$$\psi_{(x=L)} = B \sin[\kappa(L)] = 0$$

Si excluimos la solución trivial (es decir B= 0), luego:

$$\psi_{(x=L)} = B \sin[\kappa(L)] = 0, \text{ si } \kappa(L) = n\pi$$

Luego la expresión para la función de onda se reduce a (si B= 1):

$$\psi_n(x) = \sin\left[\frac{n\pi}{L}(x)\right]$$

También esto significa que:

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = \frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \sin\left[\frac{n\pi}{L}(x)\right] = \frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \psi(x)$$

Reemplazando en la ecuación general de (18)

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) = 0$$

Sustituyendo los resultados:

$$\frac{-n^2 \pi^2}{L^2} \psi_n(x) + \frac{2mE}{\hbar^2} \psi_n(x) = 0 \text{ ó } \frac{-n^2 \pi^2}{L^2} + \frac{2mE}{\hbar^2} = 0$$

Resolviendo para la energía con respecto a los diferentes valores integrados, obtenemos (20):

$$E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \quad (20)$$

Donde L está relacionado con el **band gap** y la **energía del electrón** es una función del número cuántico (**Figura 19**).

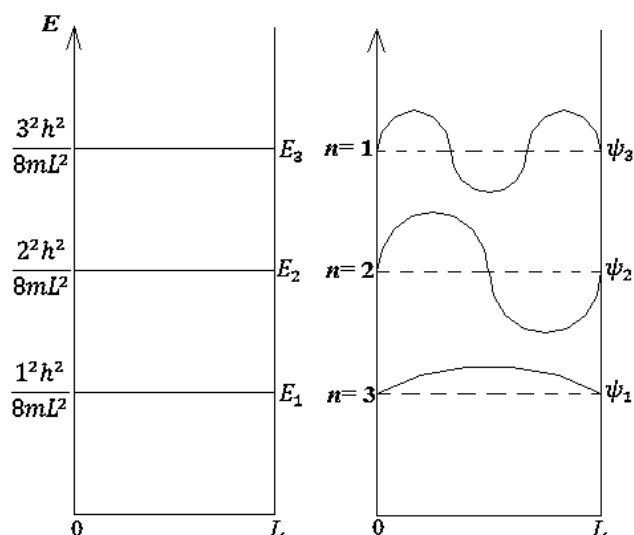


Figura 19. Se nota que conforme el número cuántico aumenta (n), la energía también se incrementa. Por lo tanto, la longitud de la caja juega un rol importante en el cálculo de la energía.

Fuente: Ben G. Streetman and Sanjay Kumar Banerjee, “Solid State Electronic Devices,” 6th Ed, Original U.S. Edition, The University of Texas at Austin, United States, 2009.

Existen algunos ejemplos para determinar el band gap de algunos compuestos orgánicos, como es el caso del cálculo de la energía del HOMO al LUMO en el 1, 3- butadieno (**Figura 20**).

A partir de la ecuación de Schrödinger se puede determinar cuánto es la energía entre π_2 y π_3^* , para ello debemos tener como dato la masa del electrón, la constante de Planck y el tamaño de la molécula; para este caso se debe considerar una estructura lineal para la molécula, es decir, no se debe considerar los ángulos de los enlaces. Se ha determinado que la distancia del enlace doble de carbono – carbono (C=C) es igual a 0.135 nm, para el enlace simple (C-C) es igual a 0.154 nm y la distancia para los radicales (C-H) es igual a 0.077 nm. Por lo tanto, para la molécula del 1, 3-butadieno, su longitud (L) sería la suma de todos sus enlaces, el cual es igual a 0.578 nm, este valor se reemplaza en $E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$ (**Ecuación 20**) o $\Delta E_{i \rightarrow j} = \frac{(j^2 - i^2) h^2}{8mL^2}$, en este caso, j , la transición de dos estados, va a ser 3 y el i donde los electrones que vienen, va a ser 2, entonces:

$$\Delta E_{Homo \rightarrow Lumo} = \Delta E_{2 \rightarrow 3} = \frac{(3^2 - 2^2) h^2}{8m_e L^2} = \Delta E_{2 \rightarrow 3} = \frac{(3^2 - 2^2) (6.626 \times 10^{-34} \text{ J.s})^2}{8(9.109 \times 10^{-31} \text{ Kg})(0.578 \times 10^{-9} \text{ m})} = 9.02 \times 10^{-19} \text{ J} \langle \rangle$$

5.63 eV.

Este valor discrepa en 1.4 % del valor obtenido por espectroscopia UV-Visible, el cual es de 5.71eV.

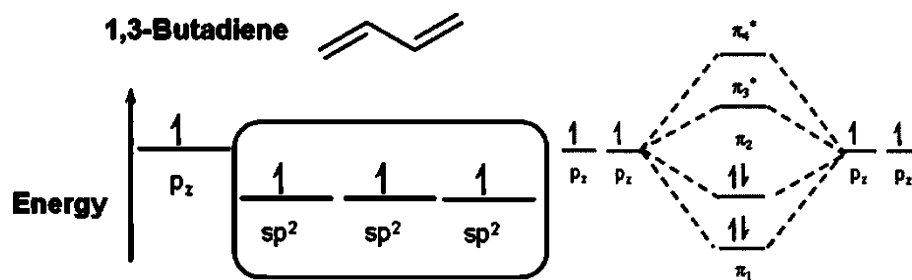


Figura 20. Estructura química de la molécula 1, 3 – Butadieno, en el cual se tiene cuatro átomos de carbono con suborbitales p_z dando paso a la formación de orbitales moleculares enlazantes (π) y antienlazantes (π^*).

2.7. Escala Química para Disponer un Proceso de Fabricación del Grafeno

El grafeno, un nano carbón con excepcionales propiedades electrónicas, tiene el potencial para ser utilizado en numerosas aplicaciones. Sin embargo, esto solo se logrará si es escalable, se han desarrollado procesos de producción industrial a partir del grafito con diferentes técnicas de fabricación, incorporándolos dentro de materiales estructurados y dispositivos electrónicos. El grafeno puede ser obtenido fácilmente a partir de abundantes recursos naturales o sintéticos sin el consumo de grandes cantidades de energía. Este material, ha tenido el potencial de abrir nuevas ramas dentro del campo de la nanotecnología, como la creación de pantallas táctiles inteligentes. Para realizar esto, es necesario que el desarrollo de la química escalable facilite el procesamiento y fabricación en cada una de las vías de preparación y que las propiedades inherentes del grafeno se mantengan dentro de la estructura del material. En la mayoría, esto implica trabajos químicos, los que permiten la integración del grafeno eficientemente con un polímero anfitrión, y que resulten en formulaciones con características reológicas (relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir) que permitan el uso de herramientas de fabricación, tales como procesos de hilado de fibras o impresión. Las propiedades atractivas del grafeno, el cual, es igual al espesor de una cadena aromática hexagonal compuestas por átomos de carbono (1 nm), han creado enormes intereses en la utilización del grafeno para ser aplicados en una amplia variedad de dispositivos tecnológicos. Desde la primera demostración exitosa por Geim y Novoselov para aislar una hoja de grafeno utilizando una cinta de scotch tape, denominando a dicho proceso como “exfoliación mecánica del grafeno a partir del grafito altamente orientado”; este trabajo innovador los llevo a ganar el Premio Nobel en Física en el 2010. En la actualidad otros métodos físicos se pueden utilizar para obtener las hojas de grafeno que pueden ser usados para fabricar dispositivos a escala de

laboratorio. Los métodos que presentan las principales oportunidades para la producción de grafeno a gran escala son a través de la exfoliación química. Como antecedentes hay una amplia variedad de publicaciones durante los 5 últimos años, donde se muestran distintos métodos químicos que nos llevan a obtener hojas de grafeno. Las publicaciones en la producción del grafeno por el método potencial de la oxidación química y su posible aplicación comercial han sido reportadas por Park *et al.*, y Kaner y compañeros. Los métodos a través del cual se realiza la exfoliación química del grafeno han sido también reportados, sin embargo, los químicos han llegado a producir cantidades escalables de grafeno en una forma disponible para su fabricación con o sin integración dentro de polímeros que servirían como anfitriones formando una nueva estructura polimérica funcionalizada. Las propiedades necesarias del grafeno para una aplicación específica requieren un enfoque a la medida de procesamiento y fabricación. Por ejemplo, la técnica de deposición química en fase vapor (CVD) ha sido predominante para producir películas delgadas altamente conductoras aplicándolas en la electrónica, optoelectrónica y bioelectrónica. Además, el grafeno obtenido químicamente (**Figura 21a**) ha sido usado para fabricar electrodos y aplicarlos en la conversión de energía (celdas solares), almacenamiento de energía (baterías y capacitores), catálisis industrial, aplicaciones químicas en biosensores, así como en compósitos poliméricos, mejorando sus propiedades mecánicas y eléctricas del dispositivo resultante. La diferencia en los tipos de aplicaciones disponibles para cada preparación de grandes áreas de grafeno se refleja en el tamaño de la hoja de grafeno producida, con la exfoliación mecánica o térmica, típicamente resulta en una sola hoja larga o muchas capas de hojas que son desafiantes para manipular dentro de la fabricación del producto, mientras que la exfoliación química produce pequeñas hojas dispersas en solución, los cuales pueden ser procesados fácilmente y utilizados para producir películas de grafeno a gran escala. Los procesos químicos pueden también ser usados para producir largas hojas de óxido de grafito dispersas en un solvente polar. El óxido de grafeno en dispersión es más disponible para la fabricación y subsecuentemente para la reducción de las hojas de grafeno químicamente modificado obteniendo como resultado hojas de grafeno las cuales siguen conteniendo moléculas de oxígeno e hidrogeno en su estructura pero en menos cantidades que en el óxido de grafeno, la única diferencia entre ambos es que la recuperación de los enlaces dobles de carbono son recuperados después del proceso de reducción del óxido (**Figura 21b**) permitiendo obtener hojas de grafeno con mayor área y vacancias electrónicas. Dentro de cada uno de estos aprovechamientos, hay una amplia variedad de condiciones de preparación. Los parámetros claves que influyen en la producción del grafeno a partir del grafito y el procesamiento, así como las estrategias de fabricación que pueden ser usadas para producir compósitos

conteniendo grafeno, han sido resumidos en la **Tabla 1**. La producción química del grafeno disperso se ha logrado a través de la oxidación del grafito natural o sintético para darnos óxido de grafeno que puede ser exfoliado para generar solo capas conformadas por hojas de óxido de grafeno químicamente modificado (**Figura 22**). La reducción de este óxido disperso debe ser manipulada cuidadosamente bajo condiciones que permitan la reformación de las hojas del grafeno sin agregación para una buena estructura de multicapas restructuradas.

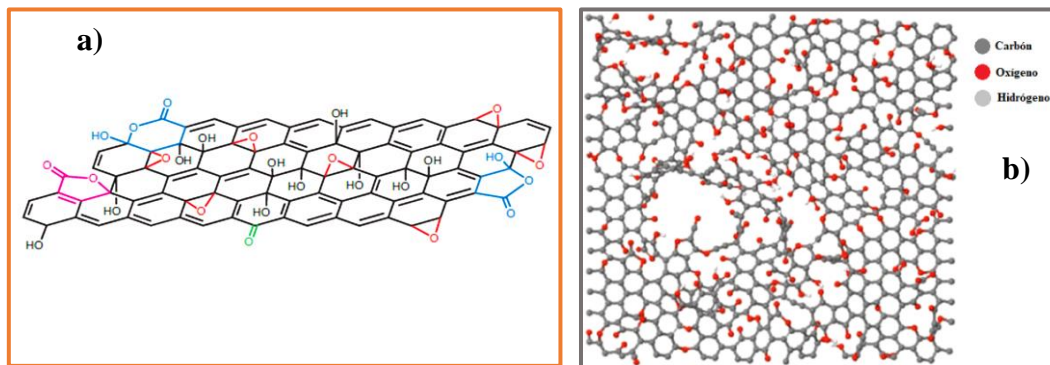


Figura 21. a) Estructura química actualizada del óxido de grafeno propuesto por Gao y colegas. b) Modelo atómico del óxido de grafeno reducido que ilustra esquemáticamente el desorden en el plano basal consistiendo, en agujeros, defectos topológicos y restos de los grupos oxigenados. Fuente. Kian Ping Loh, Qiaoliang Bao, Goki Eda and Manish Chhowalla. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. Nature Chem. Vol. 2010, 2.

Este material disperso químicamente convertido en grafeno puede ser utilizado para fabricar directamente dispositivos o por la vía de formación de compósitos.

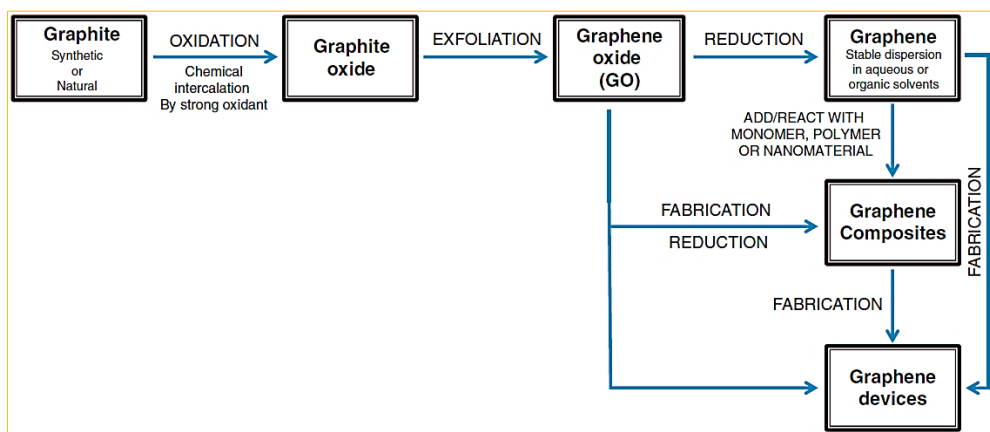


Figura 22. Pasos involucrados para la obtención de compósitos de grafeno y fabricación de dispositivos con grafeno.

Fuente. Sanjeev Gambhir, Rouhollah Jalili, David L Officer, and Gordon G Wallace. Chemically converted graphene: scalable chemistries to enable processing and fabrication. NPG Asia Mater. 2015, 7, 47.

2.8. Síntesis del Óxido de Grafeno

A pesar de la relativa novedad del grafeno como material de amplio interés y de gran potencial en el desarrollo científico, el óxido de grafeno tiene una historia que se remonta a muchas décadas atrás ligado a uno de los primeros estudios que involucran la química del grafito. Uno de ellos, el cual es el más conocido, se dio en 1859 cuando el químico británico B. C. Brodie estaba explorando la estructura del grafito mediante la reactividad del grafito en escamas. Una de las reacciones que llevó a cabo involucró la adición de clorato potásico (cloruro de potasio, KClO_3) a una suspensión de grafito en ácido nítrico fumante (HNO_3) [81]. Brodie determinó que el material resultante estaba compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno, dando como resultado un aumento de la masa total del grafito. Se aisló el material cristalino, pero no se llegó a medir los ángulos interfaciales de la red cristalina, una de las técnicas más desarrolladas para determinar este parámetro en aquellas épocas era a través de la goniometría reflexiva. Los sucesivos tratamientos oxidativos resultaron en un aumento adicional en el contenido de oxígeno, alcanzando un límite. Después de cuatro reacciones sucesivas se determinó que la composición química del material era carbono: hidrogeno: oxígeno con una relación de 61.04: 1.85: 37.11; con una fórmula molecular neta de $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.80}\text{O}_{1.00}$. Brodie encontró que el material se podría dispersar en agua pura o básica, pero no en medios ácidos, lo que le llevó a denominar al material como “óxido grafitico o ácido grafitico”; después de calentarlo a una temperatura de 220 °C, la relación de la composición cambió a 80.13: 0.58: 19.29 ($\text{C}_{5.51}\text{H}_{0.48}\text{O}_{1.00}$), junto con una pérdida de ácido carbónico y "óxido carbónico" [82].

A lo largo de sus estudios, Brodie se interesó por la fórmula molecular del "grafito" y su discreto peso molecular. En última instancia, se determinó que el peso molecular del grafito era de 33 g/mol, diciendo: “*Esta forma de carbono debe caracterizarse por un nombre que lo marque como un elemento distinto. Propongo denominarlo **Graphon***”. Después de 150 años, el “grafeno” causaría una tormenta en las comunidades físicas y químicas de todo el mundo.

Sabemos ahora que Brodie se equivocó en la búsqueda de una fórmula molecular discreta para el grafito, debido a que este tiene una naturaleza indeterminada. Casi 40 años después del descubrimiento fundamental de Brodie, encontrando la técnica para oxidar al grafito, L. Staudenmaier mejoró la técnica de preparación de Brodie (HNO_3 fumante y KClO_3) añadiendo el clorato de potasio en múltiples alícuotas a lo largo de la reacción (también adicionó ácido sulfúrico concentrado para aumentar el índice de acidez de la mezcla) más que en una sola adición como Brodie lo había hecho. [83] Este ligero cambio en el procedimiento, dio como resultado un grado general de oxidación, similar al enfoque de oxidación múltiple de Brodie

(relación carbono: oxígeno ~ 2: 1), además el proceso se llevó a cabo en un solo recipiente sin un pretratamiento de la materia prima. Casi 60 años después de Staudenmaier, Hummers y Offeman desarrollaron un método alternativo de oxidación al reaccionar el grafito con una mezcla de permanganato de potasio (KMnO_4) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), logrando niveles similares de oxidación. [84] Aunque otros han desarrollado versiones ligeramente modificadas, estos tres métodos comprenden las rutas principales para fabricar óxido de grafeno, y sobre ellos poco ha cambiado. Es importante destacar que desde entonces se ha demostrado que los productos de estas reacciones muestran una fuerte varianza, dependiendo no sólo de los particulares agentes oxidantes usados, sino también de la fuente de grafito y las condiciones de reacción.

Debido a la falta de comprensión de los mecanismos directos involucrados en estos procesos, es más didáctico considerar los ejemplos de reactividad de estos compuestos en otros sistemas fácilmente estudiados. Los enfoques de Brodie y Staudenmaier usan KClO_3 y HNO_3 (comúnmente fumante, > 90% de pureza), y estos se tratan juntos.

El HNO_3 es un agente oxidante muy común y se sabe que reacciona fuertemente con superficies aromáticas compuestas de carbono, incluyendo los alótropos del carbono [85]. La reacción da lugar a la formación de diversas especies que contienen óxido incluyendo carboxilos, lactonas y cetonas (**Figura 23**) [86]. Los procesos de oxidación con el HNO_3 dan como resultado la liberación de dióxido de nitrógeno ($\text{NO}_{2(g)}$) y/o tetraóxido de dinitrógeno ($\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$) gaseoso (Brodie observó también la presencia de estos vapores de color amarillo). Igualmente, el clorato de potasio es un agente fuertemente oxidante, comúnmente usado en las cápsulas de voladura u otros materiales explosivos. El KClO_3 es típicamente una fuente in situ del dióxígeno, que actúa como una especie reactiva. Éstos eran las condiciones de oxidación más fuertes conocidas en esos tiempos y hasta ahora siguen siendo uno de los más fuertes usados en una escala preparativa.

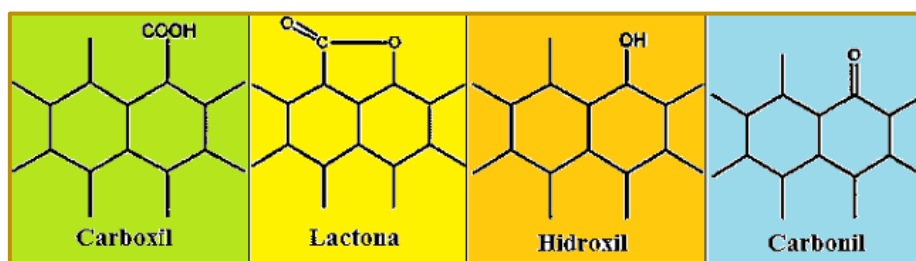
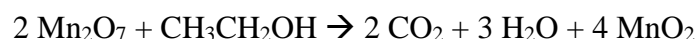
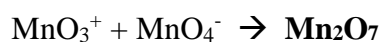
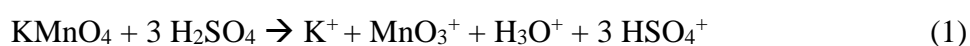


Figura 23. Grupos funcionales encontrados sobre la superficie del carbón oxidado.

Fuente: Ning Zhang et al., “Nitric Acid Oxidation on Carbon Dispersion and Suspension Stability,” *Surface and interface analysis* 40, 1190–1194 (2008).

El método de Hummers utiliza una combinación de KMnO_4 y H_2SO_4 . Aunque el permanganato es un oxidante comúnmente utilizado, por ejemplo, en dihidroxilaciones, la especie activa aquí, de hecho, es el heptaóxido de manganeso o óxido de manganeso (VII) y el mecanismo de reacción para su formación se muestra en la **Reacción química 1**. Donde el producto de la reacción entre el KMnO_4 y H_2SO_4 da como productos iones de potasio, trióxido de manganeso, iones hidronio y sulfato de hidrogeno. El catión de trióxido de manganeso reacciona con el anión de tetraóxido de manganeso dando como producto el óxido de manganeso (VII), este al reaccionar con el etanol conduce a la formación de productos como dióxido de carbono, agua y óxido de manganeso (II). Se puede mencionar que la mezcla del KMnO_4 y H_2SO_4 tiene una apariencia aceitosa de color rojo oscuro. Mientras que, el heptaóxido bimetalico es mucho más reactivo que su homólogo, el tetraóxido mono metálico, y se sabe que este detona cuando llega a temperaturas mayores a $55\text{ }^\circ\text{C}$ o cuando se pone en contacto con compuestos orgánicos. [87, 88]



Trömel y Russ demostraron la capacidad del Mn_2O_7 para oxidar selectivamente los enlaces dobles alifáticos insaturados enlazados a los enlaces dobles aromáticos de una molécula orgánica, lo que puede producir importantes implicaciones en la estructura del grafito y posiblemente explicar la vía de reacción que se produce durante la oxidación. [89]

La fuente más común de grafito utilizado para las reacciones químicas, incluida su oxidación, es el grafito en escamas (**Figura 24**), que es un mineral natural que previamente se purifica para eliminar los contaminantes hetero atómicos. [90] Como tal, contienen numerosos defectos localizados en su estructura electrónica p que pueden servir como puntos de semilla para el proceso de oxidación. Si las observaciones de Trömel y Russ sobre el estireno se pudieran aplicar en el grafito, entonces es probable que la oxidación observada no sea la de los sistemas aromáticos, sino más bien de los alquenos aislados. La complejidad del grafito en escamas, y los defectos que son inherentes como resultado de su fuente natural, hacen que el entendimiento y la claridad de los mecanismos precisos de oxidación sea muy difícil de conocer. Se ha usado otros tipos de oxidantes para la formación de óxido de grafeno, sin embargo, el reactivo de Jones, el cual consisten en una mezcla de ácido crómico (H_2CrO_4) y ácido sulfúrico (H_2SO_4), comúnmente se usa para la formación de un grafito de gran área superficial; cuya estructura intercalada parcialmente oxidada está entre el grafito y el óxido de grafito verdadero.

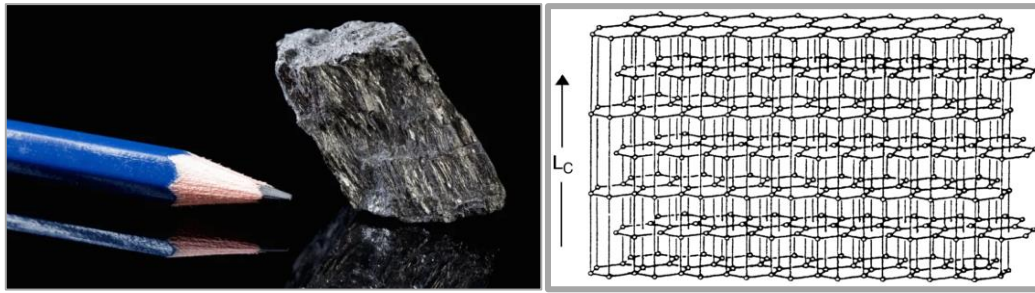


Figura 24. Estructura cristalina del grafito de forma hexagonal con la secuencia de capa ABAB. Fuente: Mathis Wissler, “Graphite and Carbon Powders for Electrochemical Applications,” *Journal of Power Sources* 156, 142–150 (2006).

2.9. Oxidación del Grafito

El método más común para producir óxido de grafito es a través de la intercalación química utilizando potentes agentes oxidantes. Ha habido una amplia variedad de diferentes enfoques reportados para la oxidación del grafito incluyendo la oxidación química y electroquímica. Los dos métodos han sido típicamente usados para obtener grafeno convertido químicamente procesado, el más común, empezando por la oxidación del grafito. El óxido de grafito, después de la purificación es exfoliado con el objetivo de obtener óxido de grafeno el cual al ser diluido en un solvente mantiene una dispersión estable, el cual además está sujeto a ser reducido químicamente para obtener un grafeno convertido químicamente en dispersión. Así, el uso de fuertes oxidantes químicos lleva a un alto grado de defectos en la estructura gráfitica, dando como resultado un material altamente oxidado. Subsecuentemente la reducción selectiva resulta en la remoción de la mayoría de los defectos del plano basal con retención de las funcionalidades aniónicas periféricas que asegura la dispersión de las hojas de grafeno convertidas químicamente. Alternativamente, la oxidación selectiva cuidadosa del grafito utilizando condiciones de oxidación considerablemente más leves pueden resultar en la introducción de grupos funcionales aniónicos sólo lo suficiente sobre la estructura del grafeno para permitir su dispersión en diferentes tipos de solventes.

Como se mencionó líneas arriba, la oxidación del grafito fue reportada por Brodie en 1859 y modificada por Staudenmaier et al., en 1899 usando clorato de potasio (KClO_3), ácido nítrico (HNO_3 , > 90 %) ácido sulfúrico (H_2SO_4), este proceso de producción fue lento y peligroso. Hummers et al., desarrolló un método más seguro que involucra la reacción química del grafito natural con una mezcla de nitrato de sodio (NaNO_3), permanganato de potasio (KMnO_4) y ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), para alcanzar los más altos niveles requeridos de oxidación. Con el fin de obtener un óxido de grafito totalmente oxidado, Kovtyukhova y demás, estableció

una oxidación del grafito en dos etapas, (1) el tratamiento inicialmente del grafito con H₂SO₄ concentrado, persulfato de potasio (K₂S₂O₈) y pentóxido de fosforo (P₂O₅) seguido por la oxidación del método de Hummers. Estos tres métodos comprenden las rutas principales para la formación del óxido de grafito. Ha surgido una gran variedad de enfoques para la oxidación del grafito. El producto obtenido varía de acuerdo con la naturaleza del oxidante, la fuente del grafito y las condiciones de reacciones empleadas. Para completar los pasos para la oxidación, asociada también con la limpieza para remover los reactantes y productos en exceso requiere muchas horas y días. El grado de oxidación del del óxido de grafito es importante desde su obtención al usar excesivas cantidades de oxidantes o bajo condiciones violentas de oxidación, esto genera defectos llevando a distorsiones significantes de la red del grafeno exfoliado, es por ello, que la alta predominancia del óxido de grafito resulta en mono capas de óxido de grafito y la eficiencia de la exfoliación es mejorada pero el tamaño lateral de las hojas es reducido (Tabla 1 y Tabla 2).

Tabla 1. Relación a partir de diferentes fuentes de grafito, cantidades de oxidantes y su efecto en el grado de oxidación y tamaño lateral de las hojas oxidadas de grafeno.

| Fuente de Grafito | Cantidad de oxidante (moles)/mol de grafito | | | | Método de exfoliación | Tamaño lateral de la hoja (µm) | carbono/oxígeno (at. ratio) |
|---|---|-------------------|--|--|-------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| | H ₂ SO ₄ | KMnO ₄ | NaNO ₃ | K ₂ S ₂ O ₈ + P ₂ O ₅ | | | |
| Dixon escama en polvo (fuente desconocida) | 5.08 | 0.23 | 0.07 | - | No está mencionado en los reportes. | - | 2.25 |
| Carbón Bay SP-1 (Bay carbón, MI, USA) | 5.08 | 0.23 | 0.07 | - | Ultra sonicación | < 1 | 2.7 |
| Grafito natural GAK-2 (Zavalyevskiy Graphite, Kiev, Ukraine) | 5.4 | 0.23 | - | 0.04 | Ultra sonicación | 0.9 – 9 | 1.3 |
| Escamas de grafito (Sigma-Aldrich, St. Lois, MO, USA) | 11 | 0.30 | - | - | Agitación | > 20 | - |
| Escamas de grafito (Sigma-Aldrich, St. Lois, MO, USA) | 26.4 | 0.46 | 0.8 moles H ₃ PO ₄ | | Agitación | - | - |
| Bay Carbón SP-1 (Bay, Carbón, MI, USA) | 5.4 | 0.23 | - | 0.04 | Ultra sonicación | < 1 | - |
| Grafito natural (Asbury Carbons, Asbury, NJ, USA) | 24 | 0.76 | - | - | Batido | Promedio= 32 | 1.3 |
| Grafito natural (Asbury Carbons, Asbury, NJ, USA) | 24 | 0.38 | - | - | Batido | Promedio= 37 | - |
| Polvo de grafito ^a (guangfu Fine Chemical, Tianjin, China) | 5.2 | 0.45 | 0.14 | - | Agitación | < 1 | - |
| Hojas de grafito (Sigma-Aldrich, St Lois, Mo, USA) | 29 | 0.30 | - | - | Licuada | > 100 | - |

| | | | | | | | |
|--|------|------|------|---|--------------------------|-----------------|------|
| Grafito natural, (Asbury Carbons, Asbury, NJ, USA) | 3.86 | 1.7 | - | - | Expansion térmica | < 1 | 2.46 |
| Polvo de grafito, ~100 de malla, 99.9995 % (Alfa-Aesar, Heysham, Lancashire, UK) | - | - | - | - | - | - | - |
| 1. GONS1 | 22 | 0.08 | - | - | Ultra sonicación (1 h) | 0.5 – 0.6 | 3.68 |
| 2. GONS2 | 22 | 0.15 | - | - | Ultra sonicación (1 h) | 0.5 – 0.7 | 3.06 |
| 3. GONS3 | 22 | 0.23 | - | - | Ultra sonicación (1 h) | ≤ 0.2 | 2.31 |
| Grafito ≥ ^b (recurso desconocido) | - | - | - | - | - | - | - |
| 1. HGTO ^c | 5.9 | 0.23 | 0.07 | - | Ultra sonicación (0.5 h) | Promedio= 1.456 | 2.23 |
| 2. MGTO1 ^d | 5.9 | 0.23 | 0.07 | - | Ultra sonicación (0.5 h) | Promedio= 1.447 | 2.28 |
| 3. MGTO3 ^e | 5.9 | 0.23 | 0.07 | - | Ultra sonicación (0.5 h) | Promedio= 1.520 | 2.25 |

Abreviaciones: ^a Óxido de grafito usando diferentes cantidades de oxidantes. ^b Oxidación bajo diferentes temperaturas y condiciones de reacción. ^c La adición de reactantes fue hecha a baja temperaturas y luego la temperatura de reacción fue incrementada hasta 35 °C y constante por 24 h. ^d La adición de reactantes fue hecha a baja temperaturas y luego la temperatura de reacción se incrementó hasta 60 °C por 15 minutos. ^e La adición de los reactantes fue hecha a bajas temperaturas y luego la temperatura de reacción se incrementó hasta 45 °C y constante por 1 h. Fuente. Sanjeev Gambhir, Rouhollah Jalili, David L Officer, and Gordon G Wallace. “Chemically converted graphene: scalable chemistries to enable processing and fabrication”. NPG Asia Mater. 7, 1-15 (2015).

El exceso de grafito oxidado, disperso en medio acuoso, requiere condiciones de reacciones más rápidas para restaurar sus estructuras aromáticas en su plano basal y así mejorar su conductividad. Sin embargo, Tour et al., han mostrado que reemplazando el nitrato de sodio por ácido fosfórico e incrementando la cantidad de KMnO_4 en una oxidación del grafito por el método de Hummers permite obtener más óxido de grafito sin la producción de gases tóxicos o una gran reacción exotérmica. El resultado obtenido del grafeno químicamente convertido a partir de la reducción del óxido de grafito utilizando hidracina es comparable en calidad y conductividad con el grafito químicamente convertido a óxido por el método típico de Hummers, haciendo esto un atractivo aprovechamiento para producir grafeno a gran escala. Así, una reducción en la cantidad de oxidantes y procesos de oxidación alternado, así como lo desarrollado por Tour son la llave para la futura producción a gran escala de grafeno.

Tabla 2. Variando el grado de oxidación y diferentes enfoques de exfoliación del grafito.

| Grafito | Relación carbono/oxígeno | Método de exfoliación/ medio | Tiempo de exfoliación (min.) | Tamaño lateral (µm)/altura de perfil por AFM (nm) | Eficiencia de exfoliación (%) |
|--|--------------------------|---|--|---|-------------------------------|
| Polvo de grafito, ~100 de malla, 99.9995% (Alfa-Aesar, Heysham, Lancashire, UK) | 3.68 ^a | Ultra sonicación/H ₂ O | 60 | 0.5-0.6/2.1-2.5 | 40 |
| | 3.06 ^a | | 60 | 0.5-0.7/1.0-1.2 | 90 |
| | 2.31 ^a | | 60 | ≤0.2/0.9-1.2 | 100 |
| Grafito (99.5%, ~30 µm) (de origen desconocido) | 2.33 ^b | Ultra sonicación/H ₂ O | 30 | 1.5/0.9-2.3 | 90.0 |
| | 2.28 ^b | | 30 | ~1.5/1.0 | 50.2 |
| | 2.25 ^b | | 30 | ~1.5/1.0 | 95.8 |
| Grafito natural, z-5F (Ito Graphite Industries, Japan) | - | Método rápido de enfriamiento-descongelación/H ₂ O | Seis ciclos de congelación-descongelación-centrifugación | ~3/1.0 | 80 |
| Óxido de grafito expandible de grafito expandible (Qing Dao Graphite Company, China) | 2.7 | Ultra sonicación/DMF | 60 | ~1-4/1.0 | 100 |
| Bay Carbón SP-1 (Bay Carbón, MI, USA) | 2.4 | Ultra sonicación/H ₂ O | 0.0 | 10/1.0 | - |
| | | | 10.0 | 1/1.0 | - |
| | | | 30.0 | 0.5/1.0 | - |
| | | | 90.0 | 0.25/1.0 | - |
| | | | 900.0 | 0.10/1.0 | - |
| Grafito natural (Asbury Carbons, Asbury, NJ, USA) | 1.3 | Auto exfoliación/ H ₂ O | Centrifugación ^c | ≥37/0.83 | Totalmente exfoliado |
| | | Auto exfoliación/DMF | Centrifugación ^c | ≥12/1.1 | Totalmente exfoliado |
| | | Auto exfoliación/CHP | Centrifugación ^c | ≥20/1.0 | Totalmente exfoliado |
| | | Auto exfoliación/THF | Centrifugación ^c | ≥10/0.92 | Totalmente exfoliado |
| | | Auto exfoliación/Acetona | Centrifugación ^c | ≥17/0.86 | Totalmente exfoliado |
| | | Auto exfoliación/EtOH | Centrifugación ^c | ≥15/0.83 | Totalmente exfoliado |

Abreviaciones: AFM, microscopia de fuerza atómica; CHP, N-cyclohexyl-2-pyrrolidone; DMF, dimetilformamida, THF, tetrahidrofurano. ^a Oxidación del grafito aumentando la cantidad de KMnO₄. ^b Oxidación del grafito bajo condiciones variables de tiempo y temperatura. ^c Dispersión acuosa del óxido de grafito es repetidamente centrifugado y lavado con solventes seleccionados (6 veces por 10 – 30 minutos a 11000 rpm) para la auto exfoliación y dispersión estable.

Fuente. Sanjeev Gambhir, Rouhollah Jalili, David L Officer, and Gordon G Wallace. “Chemically converted graphene: scalable chemistries to enable processing and fabrication.” NPG Asia Mater. 7, 1-15 (2015).

2.10. Exfoliación del Óxido de Grafito

La exfoliación del óxido de grafito, para dar una dispersión estable seguido por su reducción hasta grafeno, provee una ruta sencilla para el proceso a gran escala de materiales basados en

grafeno. Los procesos extensos usados para la oxidación y la elección para el procedimiento de exfoliación son críticos en el control de la eficiencia de la exfoliación, el tamaño de las hojas laterales, así como en el número de capas de óxido de grafito (**Tabla 3**). Como el contenido del oxígeno incrementa al comienzo de la oxidación del grafito, la eficiencia de la exfoliación también aumenta. Por ejemplo, en sus estudios de electroforesis (técnica para la separación de moléculas según la movilidad de éstas en un campo eléctrico) de la zona capilar del óxido de grafito, Müller et al., utilizando este material diluido en diferentes intervalos de ultra sonicación, por encima de las 15 h, observó imágenes resaltantes del óxido en un microscopio de fuerza atómica, en el cual el tamaño lateral inicial fue reducido de 10 μm a 100 nm. Mientras que, la exfoliación del óxido en un medio acuoso es mucho más dependiente del pH y la fuerza iónica del medio. Usualmente se prefiere un pH básico o neutro y baja fuerza iónica. Esto ha sido logrado por repetidas lavadas. El primer método de exfoliación es la ultra sonicación en medio acuoso con solventes orgánicos o binarios, sin embargo, también se ha logrado la exfoliación espontánea de las hojas extralargas a partir de una dispersión estable en diferentes solventes.

Tabla 3. Ejemplos seleccionados de diversas formas y condiciones para reducir el óxido de grafito, junto con las propiedades resultantes del compuesto de grafeno convertido químicamente.

| Agente reductor | Medio de dispersión | Concentración (mg/mL) | C/O ratio | Tamaño de la hoja (μm)/altura de perfil (nm) | Conductividad (S/cm) | Condiciones de reducción |
|-------------------------|--|-----------------------|-----------|---|----------------------|--|
| Hidracina | H ₂ O | 0.5 | 10.3 | ~0.4-0.5/1 | 72 | 95 °C |
| Hidracina | Binario (DMF/H ₂ O-9:1 v/v) | 0.3 | 11.0 | ~0.5/0.7-0.8 | 17 | 1 μl por 3 mg de óxido de grafito por 12 h a 80 °C. |
| Hidracina | NMP | 0.71 | 9.58 | - | 220 | 24 h a 30-50 °C |
| | DMF | 0.64 | | | | |
| | PC | 0.66 | | | | |
| Hidracina | DMF Anhidro | 0.6 | 16.6 | ~0.4/0.9 | 99.4 | 4 h a 230 °C |
| L-ácido ascórbico | H ₂ O, DMF y NMP | 0.1 | 12.5 | ~0.5/1.0 | 99.6 | 2 mM por 15 minutos |
| HI/ACOH | DMF | 0.3 | 6.7 | - | 304 | 40h a 40 °C |
| NH ₃ -borano | THF y H ₂ O | 0.02-0.2 | 9.8-14.2 | - | 203 | 3-12 h a 80 °C |
| NaHSO ₃ | H ₂ O/DMAC= 1:6 | - | 6.68 | >1/0.79-0.87 | 65 | 95 °C por 3 h |

Abreviaturas: DMAC, N, N-dimetilacetamida; DMF, dimetilformamida; NMP, N-metil-2-pyrrolidone; PC, carbonato de propileno; THF, tetrahidrofurano.

Fuente. Sanjeev Gambhir, Rouhollah Jalili, David L Officer, and Gordon G Wallace. “Chemically converted graphene: scalable chemistries to enable processing and fabrication.” NPG Asia Mater. 7, 1-15 (2015).

Origino et al., reportaron la oxidación del óxido de grafito en agua sin sonicación. Los autores usaron una nueva técnica de rápido enfriamiento de una solución acuosa conteniendo óxido de grafito y subsecuente la descongelación del sólido resultante. El material sintetizado bajo estas condiciones de exfoliación (más suaves) tiene un tamaño lateral tres veces mayor que la del preparado utilizando sonicación (**Tabla 2**). Stankovich et al., consideró la fuerte hidrofobicidad del óxido que era la barrera para la formación de nano plaquetas en disolventes orgánicos, y descubrió que la funcionalización isocianato lleva a éste a una dispersión en un disolvente orgánico. Por otra parte, Jaliet et al., demostraron la exfoliación de hojas ultra largas de óxido de grafeno en agua y en un amplio rango de solventes orgánicos, venciendo las limitaciones prácticas impuestas sobre la obtención de hojas individuales con largos tamaños para aplicaciones no acuosas. Esto implicó la utilización de varias etapas de lavado, seguido de centrifugación para cambiar la fase acuosa a partir de otros disolventes polares, confirmando la exfoliación de la monocapa en cada medio.

Es importante mencionar que el óxido de grafeno se ve como otro intermediario importante entre el grafito y el grafeno. **El óxido de grafeno es estructuralmente diferente pero químicamente similar al óxido de grafito.** Conserva las funcionalidades oxigenadas de su precursor, pero su existencia es de gran medida en el volumen del óxido de grafito y se encuentran como hojas de grafeno de una, dos o pocas capas. El óxido de grafeno se obtiene normalmente mediante agitación mecánica o métodos de ultrasonido en un disolvente orgánico polar o acuoso. Aunque el método de ultrasonido asegura una exfoliación eficaz y rápida de las láminas apiladas de óxido de grafito, a menudo esto conlleva a daños estructurales y tiene como resultado la ruptura de las hojas del óxido de grafeno en fragmentos más pequeños.

2.11. Característica Estructural del Óxido de Grafeno

Aparte de los mecanismos oxidativos operativos, la estructura química precisa del óxido de grafeno ha sido objeto de un debate considerable a lo largo de los años e incluso hasta el día de hoy no existe ningún modelo inequívoco. Existen muchas razones para ello, pero los principales contribuyentes son la complejidad del material (incluyendo la variabilidad de la muestra) debido a su carácter amorfo y Berthollet, un compuesto sólido con ligeras variaciones en la **composición química de carácter no estequiométrico**, y a la falta de técnicas analíticas

precisas para caracterizar tales materiales o mezclas de estos. A pesar de estos obstáculos, se han realizado esfuerzos considerables para entender la estructura del óxido de grafeno, gran parte de ella con gran éxito. Muchos de los primeros modelos estructurales del óxido de grafeno propusieron rejillas regulares compuestas de unidades de repetición discreta. Por otro lado, la estructura de Hofmann y Holst (**Figura 25**) consiste en grupos epoxi distribuidos a través de los planos basales del grafito, con una fórmula molecular neta igual al del monóxido de dicarbono (C₂O). [91] Ruess propuso una variación de este modelo en 1946 que incorporó grupos hidroxilo en el plano basal, lo que explica el contenido de hidrógeno en el óxido de grafeno. [92] El modelo de Ruess también alteró la estructura del plano basal convirtiéndolo en un sistema donde predomina el carbono con hibridación sp³, en lugar del modelo de Hofmann y Holst donde predomina el carbono con hibridación sp². Además, los grupos 1,3-epóxido e hidroxilo explican la presencia de átomos de hidrógeno en el material. Después de 20 años, en 1969, Scholz y Boehm propusieron un nuevo modelo que estaba compuesto sólo por grupos hidroxilo y cetona. [93] El modelo posterior introducido por Nakajima y Matsuo dio lugar a una estructura muy similar a un compuesto de intercalación grafitica. [94] Los modelos antes mencionados se dedujeron principalmente sobre la base de composiciones elementales, reactividad química y difracción de rayos X.

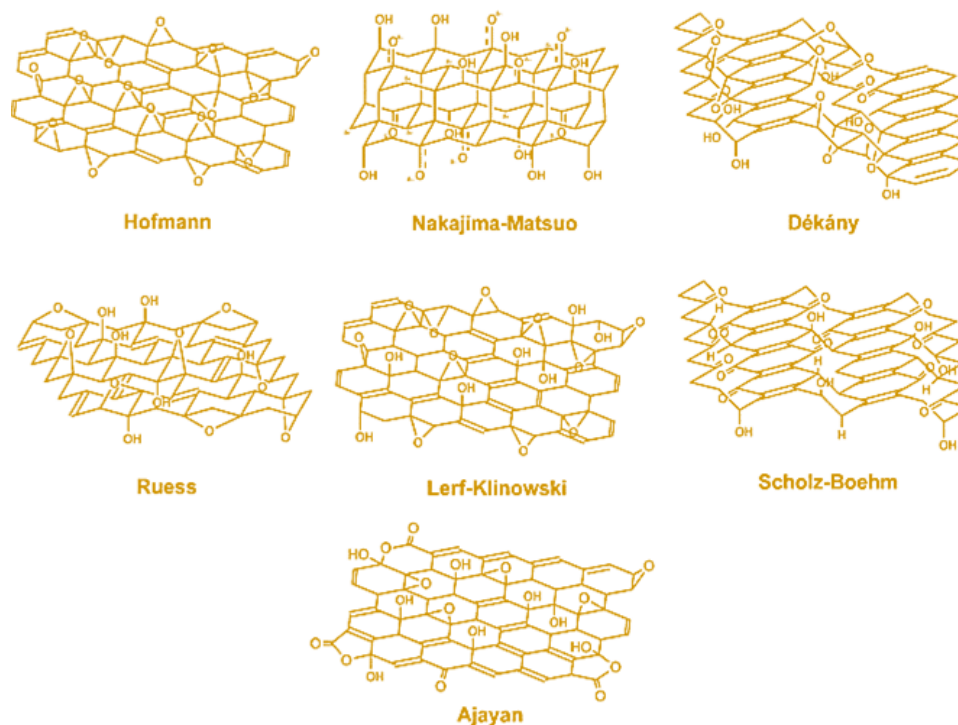


Figura 25. Estructuras propuestas para el óxido de grafeno.

Fuente: Chun Kiang Chua and Martin Pumera, “Chemical Reduction of Graphene Oxide : A Synthetic Chemistry Viewpoint,” Chem Soc Rev 2014, 43, 291–312.

Los modelos subsiguientes derivados del análisis por carbono 13 (^{13}C) e isotopos de hidrogeno (^1H) fueron hechos usando un equipo de ángulo mágico giratorio de resonancia magnética nuclear; estos fueron realizados por Lerf y Klinowski quienes concluyeron con la existencia de dos regiones que contrastan al óxido de grafeno. [95] Por otra parte, se postuló que el óxido de grafeno consistía en una región aromática con anillos bencénicos no oxidados y la otra región con anillos alifáticos de seis miembros. Las funciones oxigenadas como 1,2-epóxido y grupos hidroxilo poblaban el plano basal (hoja del grafeno), mientras que en los bordes predominaban principalmente los grupos carboxilos e hidroxilos. De hecho, observaciones recientes, usando microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM), han encontrado hojas de grafeno, apoyando así el modelo de Lerf -Klinowski.

Anton Lerf y Jacek Klinowski han publicado varios artículos sobre la estructura y el comportamiento de hidratación del óxido de grafeno, y estos son los más citados en la literatura contemporánea (**Figura 26**).

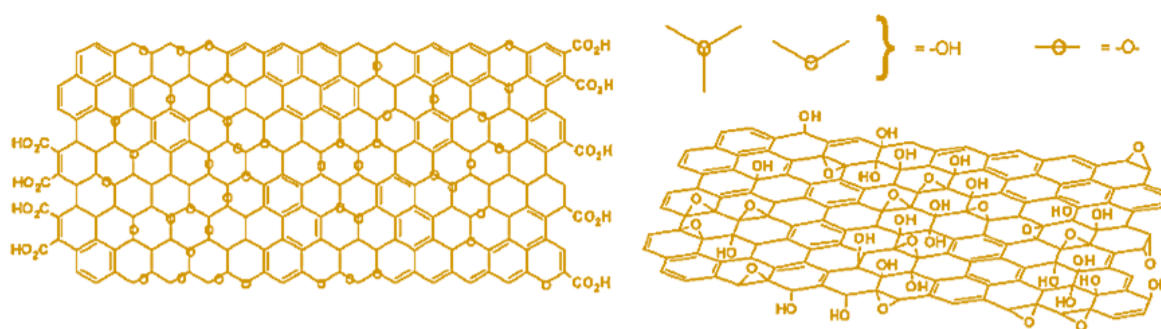


Figura 26. Variaciones del modelo de Lerf – Klinowski que indican ambigüedad con respecto a la presencia de ácidos carboxílicos en la periferia del plano basal de las plaquetas gráficas de óxido de grafeno.

Fuente: Heyong He, Thomas Riedl, Anton Lerf, and Jacek Klinowski, “Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide,” *J. Phys. Chem.* 100, 19954–19958 (1996).

Al preparar una serie de derivados de óxido de grafeno, Lerf fue capaz de aislar características estructurales basadas en la reactividad del material.

Los experimentos de polarización cruzada y/o ángulo mágico giratorio de resonancia magnética nuclear llevadas a cabo en el óxido de grafeno mostraron tres amplias resonancias a 60, 70 y 130 ppm en el espectro de la resonancia magnética nuclear usando un isotopo de ^{13}C . Sin embargo, los espectros de tiempo de contacto corto muestran solamente señales iguales a 60 y 70 ppm. Mientras que, usando el modelo de Mermoux [96] para demostrar que todos los carbonos en el óxido de grafeno son cuaternarios, el pico a 60 ppm se asignó a alcoholes terciarios, el pico a 70 ppm a grupos epoxi (1,2-éter), y el pico a 130 ppm a una mezcla de

alquenos. Los experimentos de corto tiempo de contacto también mostraron que había enlaces de hidrógeno inter plaquetarios significativos a través de los alcoholes y grupos funcionales epóxido, contribuyendo significativamente a la estructura apilada del óxido de grafeno. Estos resultados estuvieron de buen acuerdo con la identidad general del grupo funcional de los modelos antiguos (con la excepción de proponer 1,2-éteres en lugar de 1,3-éteres), pero quedaron preguntas sobre la distribución de estas funcionalidades. En particular, ¿estaban los alquenos aislados unos de otros, o estaban agrupados en grupos aromáticos o conjugados? La respuesta a esta pregunta tendría ramificaciones importantes para la estructura electrónica y la reactividad química del óxido de grafeno.

Para resolver este problema, Lerf y compañeros de trabajo hicieron reaccionar óxido de grafeno con anhídrido maleico, que es un buen dienófilo utilizado en reacciones de ciclo adición [4 + 2] (Diels – Alder) térmicamente permitido con símbolo Woodward – Hoffmann [$\pi 4_s + \pi 2_s$] (Figura 27) .

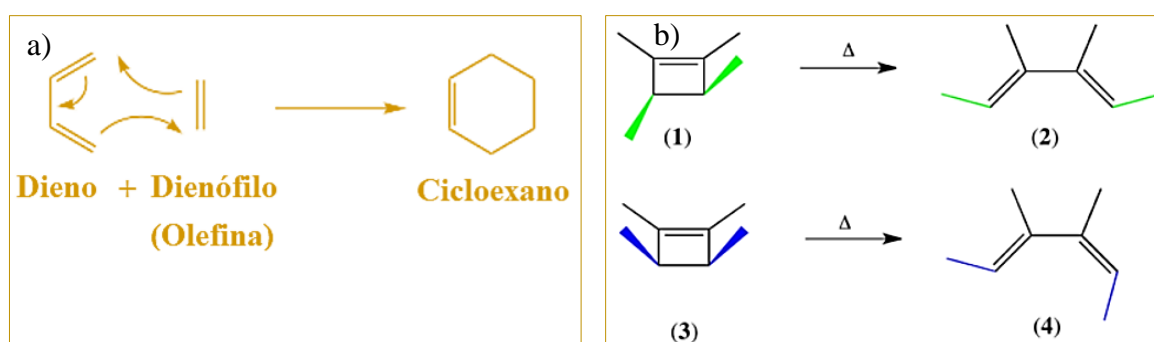


Figura 27. a) Obtención de ciclohexano a partir de un dieno y dienófilo. b) Las reglas de Woodward-Hoffmann en acción: La termólisis de 1 produce el isómero geométrico (E, E) (2), mientras que la termólisis de 3 produce el isómero geométrico (E, Z) (4).

Los alquenos no aromáticos conjugados debieron reaccionar fácilmente con este sustrato. Ambos espectros de caracterización con isótopos de ^1H y ^{13}C fueron virtualmente idénticos al material de partida (blanco), sin embargo, ellos mencionaron que no se había producido ninguna reacción; obteniendo resultados inconclusos. La identidad exacta de esta o estas especies sigue siendo desconocida, pero es razonable suponer que es resultado de fuertes interacciones de enlaces de hidrógeno ya sea con el agua intercalada entre las plaquetas o con otras especies. La reacción con etóxido de sodio también demostró la capacidad de utilizar los epóxidos como centros electrofílicos para la funcionalización de la superficie.

Colectivamente, estos datos indican que las características estructurales dominantes presentes en la superficie del óxido de grafeno son alcoholes y éteres terciarios, muy probablemente éteres 1, 2 (es decir, epóxidos). Estas conclusiones han sido la base para una variedad de estudios de

reactividad. En estos primeros estudios a través de resonancia magnética, se observó que la anchura total a la mitad de la altura máxima del pico de agua permanece casi constante en el espectro de ^1H (aproximadamente a 2.8 kHz) a través de una amplia temperatura (123 – 473 K), indicando interacciones muy fuertes entre el agua y el óxido. Esto es probablemente un factor clave para mantener su estructura apilada. El comportamiento del agua en el óxido de grafeno también se ha caracterizado por la dispersión de neutrones, confirmando que el agua está fuertemente unida al plano basal del óxido a través de interacciones de enlace de hidrógeno con el oxígeno en los epóxidos del grafeno químicamente oxidado (**Figura 28**). [97, 98]

Otro interesante modelo, fue propuesto por Dékány basado en un análisis elemental de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa con transformada de Fourier, resonancia de spin electrónico, microscopia electrónica de transmisión, difracción de rayos X y ángulo mágico giratorio de resonancia magnética nuclear de ^{13}C . [99]

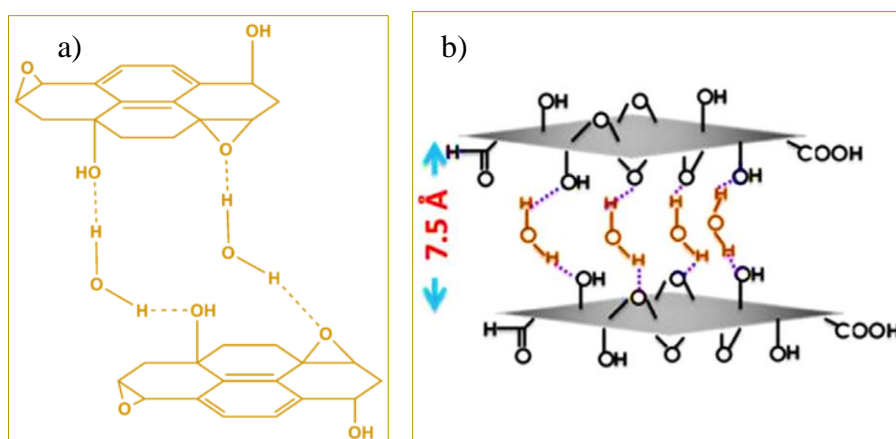


Figura 28. a) Variaciones del modelo de Lerf - Klinowski que indican ambigüedad con respecto a la presencia de b) ácidos carboxílicos en la periferia del plano basal de las plaquetas gráficas del óxido de grafeno.

Fuente. Anton Lerf, Heyong He, Michael Forster, and Jacek Klinowski, “Structure of Graphite Oxide Revisited,” *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102 (23), 4477–4482. Anton Lerf, Heyong He, Thomas Riedl, Michael Forster, Jacek Klinowski, “ ^{13}C and ^1H MAS NMR Studies of Graphite Oxide and Its Chemically Modified Derivatives,” *Solid State Ionics* 101 - 103, 857 – 862 (1997). Srinivas Gadipelli and Zheng Xiao Guo, “Graphene-Based Materials: Synthesis and Gas Sorption, Storage and Separation,” *Progress in Materials Science* 69, 1 – 60 (2015).

Basándose en los modelos de Ruess y Scholz-Boehm, la representación del óxido de grafeno por Dékány está compuesto por dos dominios distintos en formas de sillas, los cuales contienen ciclohexanos ligados a enlaces trans y cintas onduladas hexagonales. Las sillas de ciclohexano

contienen grupos 1,3-epóxidos e hidroxilos terciarios, mientras que las cintas hexagonales están pobladas con cetonas cíclicas y quinonas. Además, Dékány introdujo grupos fenólicos en el modelo para explicar la acidez del óxido.

Un trabajo de seguimiento posterior, realizado por Ajayan y colaboradores sugirió que la señal a 100 ppm obtenido a través del ángulo mágico giratorio de resonancia magnética nuclear de ^{13}C se originara por la presencia de grupos lactol (**Figura 29**), específicamente anhídridos 2 – hidroxinaftálico o 1,3 – dihidroxiacetona. [100]



Figura 29. Grupo funcional lactol formado por la adición nucleofílica intramolecular de un grupo hidroxilo a un aldehído.

Se propuso que las proporciones relativas de grupos funcionales en el óxido de grafeno fuera de 115 (hidroxilo y epóxido): 3 (lactol O-C-O): 63 (carbono gráfico sp^2): 10 (lactol + éster + ácido carbonilo): 9 (cetona carbonilo) (**Figura 30b**). Tour y su equipo de investigación, llevo a cabo diferentes enfoques para determinar la estructura del óxido de grafeno, agregó alcohol en lugar de agua durante la etapa de síntesis; ellos fueron capaces de producir “óxido de grafeno prístino” el cual estaba dominado por grupos epóxido. [101] Por otra parte, una pequeña cantidad de sulfatos covalentes y grupos hidroxilos reaccionaron fácilmente con el agua a través de numerosas transformaciones químicas por efecto de las propiedades ácidas del óxido. De hecho, las propiedades ácidas fueron provocadas por las cetonas del borde del plano de la hoja que estaban en equilibrio con sus formas hidratadas o fueron causados por sulfatos covalentes incompletamente hidrolizados.

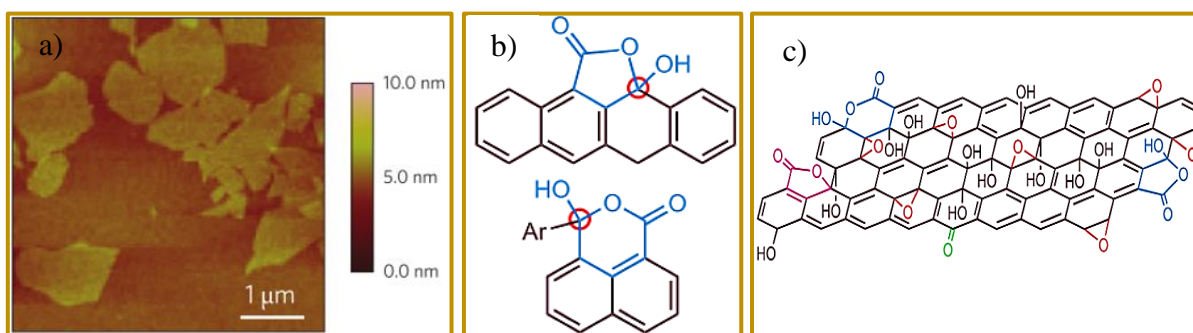


Figura 30. a) Imagen de las hojas de óxido de grafeno sobre un sustrato de silicio a través de microscopia de fuerza atómica. b) Estructura de los anillos lactol de cinco y seis miembros (carbonos). Los carbonos marcados en rojo son los que dan señales de resonancia magnética ^{13}C a 101 ppm. c) Nuevo modelo estructural del óxido de grafeno, teniendo en cuenta las

funcionalidades de los anillos lactol de cinco y seis miembros (azul), éster de un alcohol terciario (púrpura), hidroxilo (negro), epoxi (rojo) y cetona (verde).

Fuente: Wei Gao, Lawrence B. Alemany, Lijie Ci, Pulickel M. Ajayan, “New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide,” *Nature Chemistry* 1, 403–408 (2009).

Esto contrastaba con la interpretación clásica que atribuía las propiedades ácidas a la presencia de grupos carboxilo. Además, se sugirió que la señal a 100 ppm de ángulo mágico giratorio de resonancia magnética nuclear de ^{13}C se originara a partir de restos de hemiacetales y hemiacetales (**Figura 31**).

Las investigaciones de las propiedades ácidas del óxido de grafeno por el grupo de Tour subrayaron posteriormente el hecho de que los grupos funcionales ácidos (es decir, el ácido vinílico $\text{CH}_3\text{-COO-CH=CH}_2$) se generaban gradualmente a través de la interacción con el agua. [102] También sugirieron que el óxido de grafeno no existe como estructura estática y tampoco con una forma de grupos funcionales definidos sobre su estructura, estos pueden evolucionar constantemente en presencia de agua. Este modelo propuesto se denominó “modelo estructural dinámico”.

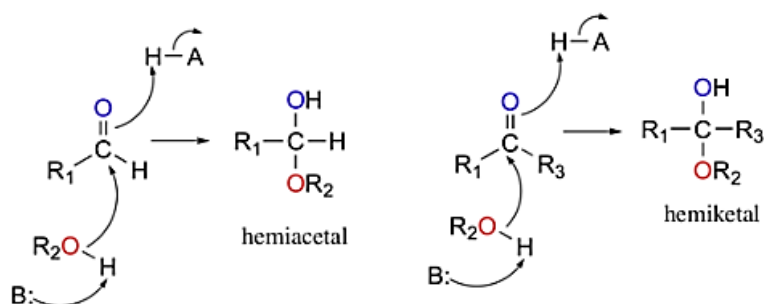


Figura 31. Una de las reacciones de adición nucleofílica importante en la química del óxido de grafeno es la adición de un nucleófilo (B:) alcohólico a una cetona o aldehído. Cuando un alcohol se añade a un aldehído, el resultado se llama hemiacetal; cuando un alcohol se añade a una cetona, el producto resultante es un hemiacetal.

2.12. Reducción del Óxido de Grafeno

El procedimiento utilizado para la reducción del óxido de grafeno ha sido ampliamente estudiado. La estrategia de reducción incluye procedimientos térmicos y químicos. La reducción térmica en el óxido de grafeno se da por la técnica de calentamiento convectivo, microondas o foto reducción y a través de la reducción química se tienen varios reactivos químicos utilizados como foto catalizadores, en métodos electroquímicos y solvotermiales. Chua et al., estudio una serie de agentes reductores y comparo las relaciones carbono/oxígeno

y la conductividad eléctrica alcanzada como una medida de la eficacia en los diferentes procedimientos empleados. Para la reducción del óxido de grafeno a gran escala, los procedimientos más utilizados incluyen procedimientos químicos y térmicos. Dentro de los métodos menos utilizados se incluye la reducción enzimática, electroquímica, fotocatalisis y métodos de plasma asistida.

2.12.1. Reducción Química

Estos procesos son atractivos y se ha estudiado una amplia gama de agentes reductores en vista a los procesos escalables que son inherentemente para la reducción química del óxido de grafeno (**Figura 32**). Uno de los más comunes reductores químicos es la hidracina, para lo cual la capacidad de controlar el pH durante la reducción permite una preparación escalable exento de tensioactivos (agente activo de superficie) de dispersiones acuosas (**Tabla 3**). Pham et al., estudiaron el efecto de la temperatura sobre el grado de reducción del óxido de grafeno por la hidracina. La reducción a bajas temperaturas ($< 30 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) dio como resultado un grafeno convertido químicamente con característica altamente dispersable en disolventes orgánicos, éste fue obtenido a partir de la reducción del óxido de grafeno a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ disperso en N-methyl-2-pyrrolidone con concentraciones altas $\sim 0.71\text{ mg/mL}$. Una hoja individual de grafeno químicamente convertido alcanza una conductividad eléctrica de más de 220 S/cm .

Entre las alternativas menos tóxicas a la hidracina está el ácido ascórbico y compuestos de azufre como: bisulfito de sodio (NaHSO_3), cloruro de tionilo (SOCl_2) y dióxido de sulfuro (SO_2) (**Tabla 3**). Por ejemplo, una dispersión de óxido de grafeno de 0.05 mg/mL fue reducido en una mezcla binaria de dimetilacetamida (DMAC) en agua (H_2O) usando bisulfito de sodio (NaHSO_3). Cuando se dispersaron en DMAC/ H_2O el polvo de grafeno resultante dio una dispersión estable que fue usado para fabricar sustratos con una conductividad de 65 S/cm .

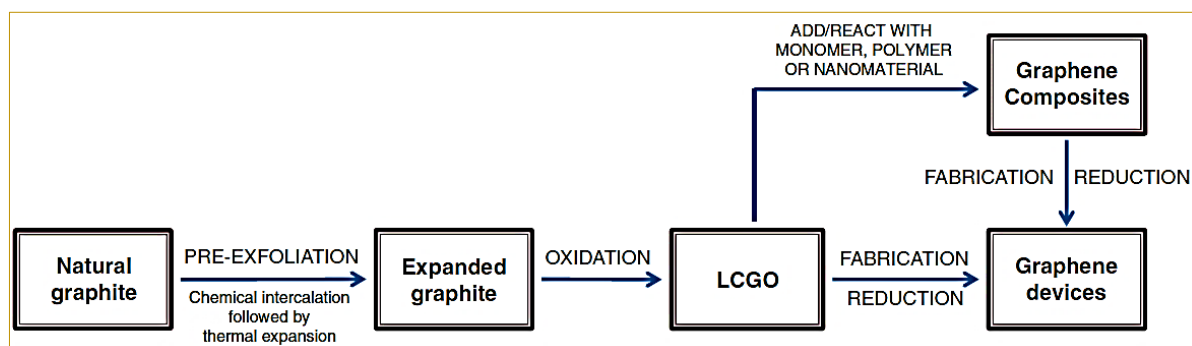


Figura 32. Pasos involucrados en la formación de compuestos o dispositivos de grafeno a través de la formación de óxido de grafeno líquido cristalino.

Fuente. Sanjeev Gambhir, Rouhollah Jalili, David L Officer, and Gordon G Wallace.

“Chemically converted graphene: scalable chemistries to enable processing and fabrication.”
NPG Asia Mater., NPG Asia Mater. 7, 1-15 (2015).

Las conductividades más altas del grafeno químicamente convertido han sido reportadas después de la reducción química del óxido de grafeno usando ácido yodhídrico (HI) y una solución básica alcohólica el cual alcanzo un valor de 304 S/cm con una proporción alta de carbono/oxígeno, esto por encima de 15. Sin embargo, un método de reducción con amoniaco (NH₃) y borano (BH₃) en dispersiones acuosas u orgánicas dieron como resultado una conductividad iónica de 203 S/cm de las hojas conductoras. Por otra parte, algunos de estos procesos son limitados debido a la baja concentración de la dispersión que puede ser procesada. Los ácidos hidrohálcos como el ácido yodhídrico (HI), borohidruro de hidrogeno (HBr), y ácido clorhídrico (HCl) son frecuentemente utilizados en la química sintética para la adición electrofílica y reacciones de sustitución nucleofílica. Los haluros son de naturaleza nucleofílica, con una nucleofilia creciente del Cl⁻ < Br⁻ < I⁻, y reaccionan a través de la vía de reacción de sustitución nucleofílica S_N1 o S_N2 donde se rompe una unión y se forma otra sincrónicamente dependiendo de los sustratos que reaccionan. Además, los ácidos hidrohálcos son capaces de abrir también los epóxidos (alcohol, éter y benceno). Estas reactividades convierten a los ácidos hidrohálcos en excelentes candidatos para eliminar las abundantes funcionalidades de hidróxidos y epóxidos que se encuentra en el óxido de grafeno. Aunque el ácido hidrohálico ha sido previamente aplicado para la reducción de óxido de grafito, en los últimos años ha resurgido para la reducción del óxido de grafeno, como lo han logrado Lee y sus compañeros de trabajo. El grupo se inspiró en un reporte previo sobre la conversión de quinonas policíclicas y fenoles en los arenos correspondientes con una mezcla de ácido hidro yódico y ácido acético. Cuando la reducción del óxido de grafeno se llevó a cabo en dos fases diferentes, la reacción en fase líquida fue mucho más eficaz que la reacción en fase vapor. El grafeno resultante de la reacción en fase líquida proporcionó una relación carbono/oxígeno de 11.5 y una conductividad de 30400 S/m. El residuo de iodo (I) o diyodo (I₂) estaba ausente en el grafeno basado en el análisis de cromatografía de iones de combustión. Se sugirieron las etapas de reducción de las fracciones epóxido, hidroxilo y carbonilo para seguir los mecanismos que se muestran en la Figura 33. Mecanismos sugeridos para la reducción del epóxido, hidroxilo y grupos de di acetona con HI/ácido acético. **Figura 33.** Éstas incluían la iodación de los alcoholes, la separación del éter, la reducción de los yoduros aromáticos y la reducción parcial de la fracción de carbonilo. Además, el grupo examinó una mezcla reductora de ácido hidro yódico y ácido trifluoroacético, que podría funcionar a una temperatura bajo cero de -10 °C. Se esperaba que

el ácido trifluoroacético superara el rendimiento del ácido acético (en un estudio anterior) debido a que su acidez se multiplicó por 100000 y su punto de congelación inferior fue de -15.4 °C. La mezcla proporcionó grafito altamente grafitizado con una relación de carbono/oxígeno de 12.5 y una resistencia de hoja de 2 Ω/□. En otro estudio similar realizado por Cheng et al., el grafeno se sometió a una reducción con sólo ácido hidro yódico a 100 °C para obtener grafeno con una relación carbono/oxígeno de 12 y una conductividad de 29800 S/m. Sin embargo, a pesar de un proceso de recocido térmico a 400 °C durante 2 h, se detectaron algunas trazas de residuos de I o I₂ a través de la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X. Se esperaba que la reacción procediera a través de una apertura de anillo de grupos epóxidos por yoduros y su posterior eliminación por la débil energía de unión del enlace de yoduro de carbono, que fue similar a la sugerida por Lee et al.

Además, Ma et al., logró una reducción del óxido de grafeno mediante el tratamiento con ácido bromhídrico para proporcionar al grafeno una conductividad de 0.023 S/m. El grupo postuló que la baja conductividad podría haber sido el resultado de la presencia de bromuro residual. La presencia de tales residuos de bromuro se aprovechó para regenerar la red de carbono sp² en el grafeno, que anteriormente estaba poblada de carbonos con hibridación sp³.

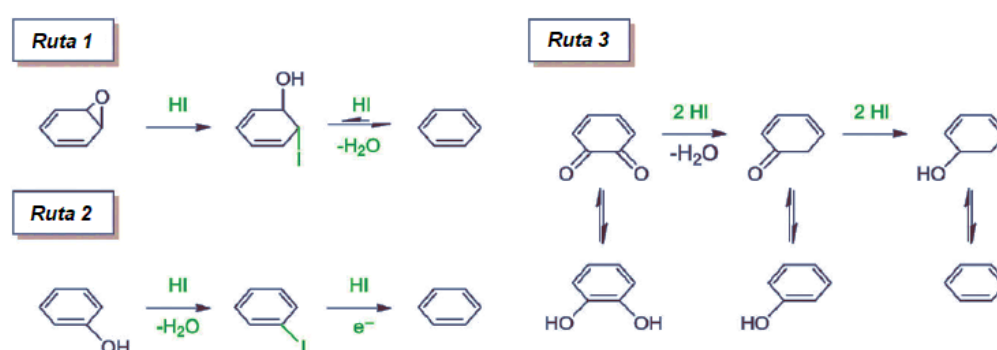


Figura 33. Mecanismos sugeridos para la reducción del epóxido, hidroxilo y grupos de diacetona con HI/ácido acético.

El tratamiento del grafeno bromado con terc-butóxido de potasio condujo a una reacción de deshidrobrominación, el cual, proporcionaba al grafeno una conductividad mejorada. Las mediciones de las conductividades con un electrodo de oro interdigitado mostraron una conductividad medida de 51 mS para el grafeno deshidrobromado, 39 mS para el grafeno bromado y 34 mS para el grafeno reducido con hidracina. Se llevó a cabo un estudio de control simultáneo que excluyó la posibilidad de una etapa de deshidrobrominación para determinar con éxito la viabilidad de la transformación.

2.12.2. Reducción Térmica

El calor puede jugar un rol importante en los procedimientos de procesamiento y fabricación del óxido de grafeno reducido, el efecto de este es el grado de reducción que debería ser considerado en las hojuelas de óxido de grafeno. Se ha demostrado que su calentamiento rápido con temperaturas ≥ 2000 °C/min da como resultado la obtención de hojas exfoliadas de grafeno, en el cual se observa la descomposición de grupos funcionales que contienen oxígeno. Este doble efecto hace que la expansión térmica de óxido de grafeno da una ruta prometedora para el procesamiento a granel. Shniepp et al., observó que, por debajo de 500 °C, la relación carbono/oxígeno para el producto obtenido no era más que 7, y con temperaturas que alcanzaron los 750 °C, la relación fue mayor que 13. Li et al., observó un efecto de recocido térmico de láminas preparadas a partir de dispersiones acuosas de grafeno convertido químicamente. Logrando mejorar la conductividad de ~ 40 S/cm a ~ 350 S/cm después de un tratamiento a 500°C. Por otra parte, el tratamiento con microondas (**Figura 34**) proporciona un enfoque prometedor para la producción eficiente a gran escala de hojas de grafeno convertidas químicamente. La principal ventaja de este método sobre otros de calentamiento convencional es que el calentamiento de la mezcla de reacción es uniforme y rápida.

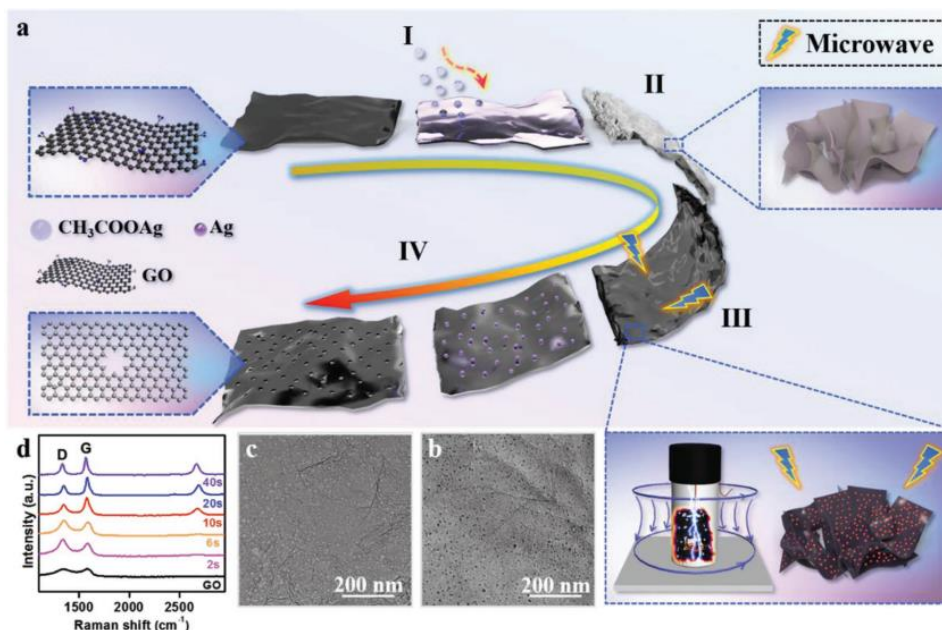


Figura 34. a) Esquema del proceso de fabricación del grafeno poroso: I) proceso de mezcla del óxido de grafeno y el acetato de plata; II) liofilización; III) proceso de combustión por microondas; IV) lavado con ácido nítrico diluido. b) TEM del compuesto de nanopartículas de Ag y óxido de grafeno reducido. c) Imagen TEM del grafeno poroso uniforme. d) Espectros Raman del grafeno poroso por diferentes tratamientos de tiempo en microondas.

Fuente: Jun Wan, Liang Huang, Jiabin Wu, Liukang Xiong, Zhimi Hu, Huimin Yu, Tianqi Li, and Jun Zhou. Microwave Combustion for Rapidly Synthesizing Pore-Size-Controllable Porous Graphene. *Adv. Funct. Mater.* 2018.

Un aumento rápido de la temperatura debido a la diferencia de energía de entalpía en el disolvente/sustrato y de las constantes dieléctricas de los reactivos puede proporcionar una mejora significativa en la transferencia de energía directamente hacia los grupos funcionales del óxido de grafeno. Por ejemplo, un compuesto de nano partículas de óxido de grafeno reducido y poli(amidoamina) – plata fue sintetizado por la reducción in situ del nitrato de plata (AgNO_3) y óxido de grafeno bajo irradiación de microondas.

2.13. Luminiscencia

Este fenómeno óptico se da cuando se generan pares electrón - hueco en un semiconductor, o cuando los portadores son excitados hacia niveles de impurezas más altos desde los cuales caen a sus estados de equilibrio, llegando a emitir un fotón. Muchos de los semiconductores son muy adecuados para la emisión de luz, especialmente los semiconductores compuestos con separación directa de bandas. La propiedad general de la emisión de luz se llama luminiscencia. Esta categoría general puede subdividirse según el mecanismo de excitación: si los portadores son excitados por la absorción de fotones, la radiación resultante de la recombinación de los portadores excitados se llama fotoluminiscencia; si los portadores excitados son creados por el bombardeo de electrones de alta energía del material, el mecanismo se llama catodoluminiscencia; si la excitación ocurre por la introducción de corriente en la muestra, la luminiscencia resultante se llama electroluminiscencia. Estos tres son los más importantes para las aplicaciones en los dispositivos. [103]

2.14. Fotoluminiscencia del Grafeno y Óxido de Grafeno

Hay muchos reportes científicos en la observación de emisiones de fotoluminiscencia en materiales de grafeno, asignándolos a diversos orígenes. Un examen más detallado de las características espectroscópicas de las emisiones y las características estructurales asociadas en los materiales subyacentes dentro de la estructura del grafeno sugiere que la mayoría de las emisiones de fotoluminiscencia podrían dividirse en este material aproximadamente en dos categorías. Una de ellas se debe a transiciones de band gap (banda prohibida o ancho de banda) correspondientes a dominios π conjugados (π^*), y la otra con orígenes más complejos que están más o menos asociados a defectos en las estructuras de grafeno. Las dos categorías pueden estar interconectadas en muchos casos, ya que la creación o inducción de los dominios π se basa a

menudo en la explotación o la manipulación de defectos en las láminas de grafeno.

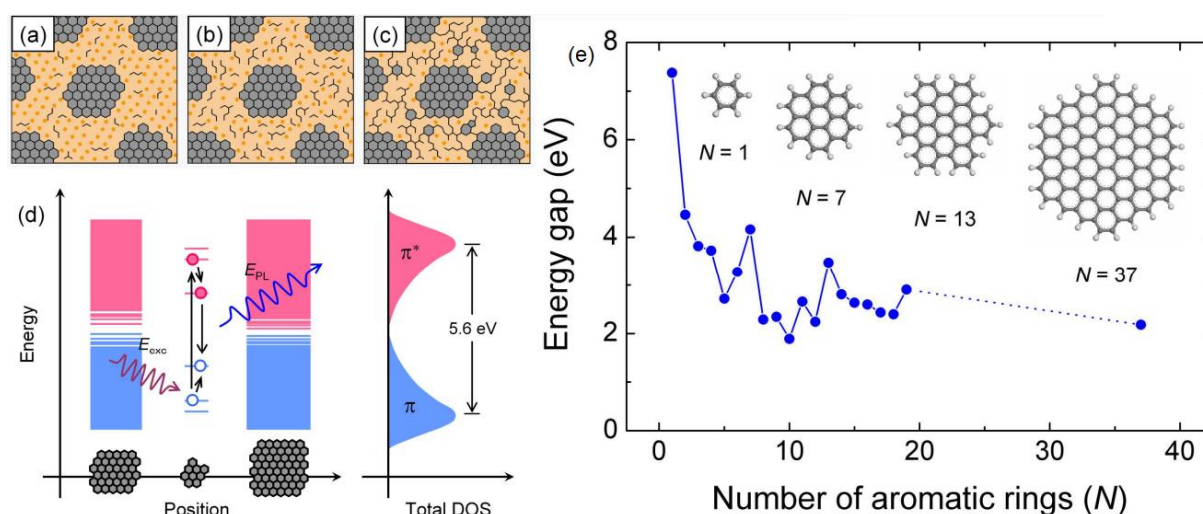


Figura 35. (a-c) Modelos estructurales del óxido de grafeno en diferentes etapas de reducción. Los grupos sp² más grandes de anillos aromáticos no están dibujados a escala. Los dominios sp² más pequeños indicados con líneas en zigzag no corresponden necesariamente a ninguna estructura específica (como cadenas de alqueno, por ejemplo), sino a configuraciones sp² localizadas que actúan como centros de luminiscencia. La intensidad de fotoluminiscencia es relativamente débil para (a) el óxido de grafeno sintetizado, pero aumenta con la reducción debido a (b) la formación de pequeñas configuraciones adicionales de sp² entre las agrupaciones más grandes debido a la evolución de oxígeno con la reducción. Después de una amplia reducción, los dominios sp² crean (c) vías de percolación entre los grupos más grandes. (d) Estructura de bandas representativa del óxido de grafeno. Los niveles de energía de los niveles internos de energía están cuantificados con una gran brecha de energía para los fragmentos pequeños debido al confinamiento. En esta figura se representa un par e-h fotogenerado que se recombina radialmente. (e) Hueco de energía de las transiciones π - π^* calculado a partir de la teoría funcional de la densidad (DFT) en función del número de anillos aromáticos fusionados (N). El recuadro muestra las estructuras de las moléculas de grafeno utilizadas para el cálculo. Fuente: Eda, G.; Lin, Y.-Y.; Mattevi, C.; Yamaguchi, H.; Chen, H.-A.; Chen, I.-S.; Chen, C.-W.; Chhowalla, M. Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide. *Adv. Mater.* 2010, 22, 505–509.

1. La fluorescencia de banda prohibida en los dominios π -conjugado. - Una hoja de grafeno se caracteriza por la red extendida π , que es estructuralmente análoga a una molécula aromática planar infinitamente grande, pero fundamentalmente diferente en términos de transiciones electrónicas. La ausencia de band gaps en el grafeno se considera, por un lado, como una ventaja única en aplicaciones como la nanoelectrónica, pero, por otro lado, presenta desafíos para la

comunidad que está más interesada en las propiedades ópticas de los materiales de grafeno. Por lo tanto, se han dedicado muchos esfuerzos a hacer que la red π del grafeno pase de infinita a finita para la creación de band gaps electrónicos. En términos simplistas, se trata esencialmente de aislar los dominios π conjugados que son estructuralmente iguales a las grandes moléculas aromáticas de la hoja de grafeno, independientemente de que el aislamiento se realice mediante la creación de islas sp^2 en una hoja grande o cortando una hoja de grafeno en trozos pequeños o mediante otros medios o configuraciones fundamentalmente similares. Un enfoque común para la creación de islas sp^2 ha sido la reducción de óxidos de grafeno, que suelen obtenerse a partir de la oxidación exhaustiva del grafito en condiciones duras (por el método Hummers), seguida de la exfoliación en láminas predominantemente de monocapas. Las hojas de óxido de grafeno se han utilizado como precursores para la conversión a óxido de grafeno reducido, que poseen algunas de las estructuras básicas que se encuentran en las láminas de grafeno de una sola capa. Por lo general, la química de conversión de las hojas de óxido de grafeno reducido con dominios π fluorescentes se controla hasta el punto de que no haya conexiones π entre las islas sp^2 , ya que, de lo contrario, se produciría un apagado entre las islas emisoras de fluorescencia que se pretenden obtener. Entre las ilustraciones más representativas de este enfoque se encuentra la que se muestra en la **Figura 35**, obra de Eda et al. En ese estudio, las hojas de óxido de grafeno se redujeron mediante la exposición a la hidracina para recuperar sólo parcialmente la red π del grafeno que se destruyó bajo las condiciones extremas de oxidación en la reacción, de modo que las islas sp^2 nanoscópicas aisladas estaban inmersas en la matriz de carbono-oxígeno sp^3 (**Figura 35 a-c**), equivalente conceptual y fenomenológicamente a grandes moléculas aromáticas dispersas en polímeros de carbono-oxígeno no conjugados. Estos dominios π conjugados podrían localizar pares de agujeros de electrones, y los intervalos de energía creados dependerían de los tamaños de los dominios (**Figura 35d**), tal como se esperaba. Un requisito crítico para la fluorescencia del intervalo de banda es que la configuración de una sola capa debe preservarse en la conversión parcial a óxido de grafeno reducido o en otras estrategias para crear o inducir islas sp^2 aisladas con el fin de evitar cualquier efecto de apagado entre capas. (**Figura 35e**) Por ejemplo, en el trabajo de Gokus et al., las láminas de grafeno se trataron con grabado de plasma de oxígeno para impartir emisiones de fluorescencia, que resultaron ser fuertes en las láminas de una sola capa, pero esencialmente nulas en las láminas de múltiples capas debido al significativo apagado entre capas. Se han utilizado varias nomenclaturas para describir este enfoque de hacer que los materiales de grafeno sean fluorescentes mediante la creación o la inducción de huecos en los band gaps con energía electrónica, capturando varios aspectos o características observadas en

las emisiones de fluorescencia. En esencia, se puede considerar que el enfoque refleja más bien una visión molecular del grafeno, es decir, que una hoja de grafeno de una sola capa se utiliza como precursor para ser cortado electrónicamente en nanopiezas π -conjugadas aisladas, cada una de las cuales se asemeja a una gran molécula aromática de un band gap energético distintivo tanto para la absorción óptica como para la emisión de fluorescencia. Las cuestiones que pueden complicar esta visión molecular incluyen el rol y la consecuencia de la absorción del π -plasmón (común en los nanomateriales de carbono) en aquellas islas sp^2 perforadas que no son emisivas, y los efectos de los defectos en las láminas de grafeno, especialmente en las comúnmente usadas de conversión parcial de las hojas de óxido de grafeno. Experimentalmente, la fluorescencia del bandgap observada no ha sido tan brillante en términos de rendimientos cuánticos (Tabla 1), generalmente inferiores a los de las emisiones de fotoluminiscencia derivadas de defectos en los materiales de grafeno.

2. La fotoluminiscencia por origen derivado de los defectos de la hoja de grafeno. - La creación de brechas de energía electrónica en el grafeno ha sido un enfoque popular para impartir fluorescencia, pero muchas otras emisiones de fotoluminiscencia observadas difícilmente pueden asignarse a algún origen de la brecha de banda. En la fluorescencia basada en el band gap que se ha comentado anteriormente, la configuración de una sola capa y la no perforación o percolación entre las islas sp^2 son necesarias para evitar cualquier efecto significativo de apagado de fluorescencia entre capas e islas, respectivamente (**Figura 36**).

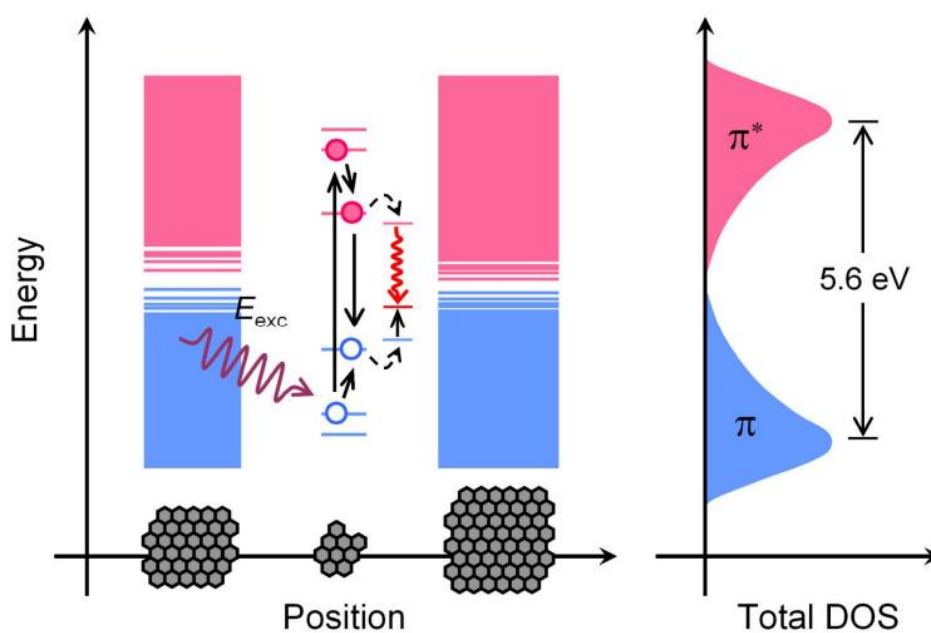


Figura 36. Modelo de estructura de banda del óxido de grafeno. La densidad de estados (DOS) de los clústeres (cúmulos) sp^2 depende de su tamaño y forma. Los niveles de energía de los

clústeres pequeños están cuantizados debido al efecto de confinamiento. La recombinación no radiativa puede ocurrir cuando los pares e-h hacen un túnel o saltan a un sitio defectuoso y decaen en niveles profundos de las trampas.

Fuente: Eda, G.; Lin, Y.-Y.; Mattevi, C.; Yamaguchi, H.; Chen, H.-A.; Chen, I.-S.; Chen, C.-W.; Chhowalla, M. Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide. *Adv. Mater.* 2010, 22, 505–509.

Por lo tanto, las emisiones de fotoluminiscencia observadas en las láminas de grafeno de múltiples capas no podrían, obviamente, tener su origen en el mismo tipo de dominios π conjugados. Un primer ejemplo de este tipo de fotoluminiscencia fue la funcionalización química de láminas de grafeno de pocas capas, en la que se produjo una importante interferencia de luminiscencia en la caracterización Raman de las muestras funcionalizadas, similar a la que se encontró en la modificación o funcionalización química de los nanotubos de carbono.

En una serie de estudios sobre pequeñas piezas de grafeno, incluidas las de múltiples capas, se observaron similares emisiones de fotoluminiscencia. Los defectos en las láminas de grafeno se definen de forma imprecisa, probablemente como algo necesario debido a una variedad de posibles detalles estructurales (**Figura 37**). Hay carbonos con hibridación sp^2 y sp^3 en las láminas que no son perfectas, por lo que los defectos son realmente en cualquier sitio distinto de los dominios perfectos sp^2 . Se han encontrado muchas emisiones de fotoluminiscencia aparentemente distintivas en materiales de grafeno, que no podían explicarse en términos de islas sp^2 fluorescentes o similares. Entre los ejemplos representativos se encuentran las emisiones propuestas originadas por sitios de defectos superficiales funcionalizados, las atribuidas a estados electrónicos localizados relacionados con el CO en los sitios de oxidación tras el tratamiento con plasma de oxígeno del grafeno, y la "fluorescencia cuasi-molecular" en el **grafeno oxidado surge de los grupos de ácido carboxílico acoplados electrónicamente con átomos cercanos** en modos similares a los compuestos aromáticos policíclicos. Estas emisiones sin brecha de banda aparentemente comparten un atributo común por su relación con los defectos de los materiales de grafeno o incluso su dependencia de ellos, aunque los detalles mecanísticos son probablemente más complejos. Un rasgo característico de muchas de las emisiones de fotoluminiscencia observadas fue la ausencia de un apagado sustancial entre capas, contrariamente al requisito crítico de ser de una sola capa para la fluorescencia de la banda prohibida que se ha comentado anteriormente. Las emisiones de fotoluminiscencia derivadas de los defectos de fotoluminiscencia derivadas de los defectos son, en general, mucho más brillantes.

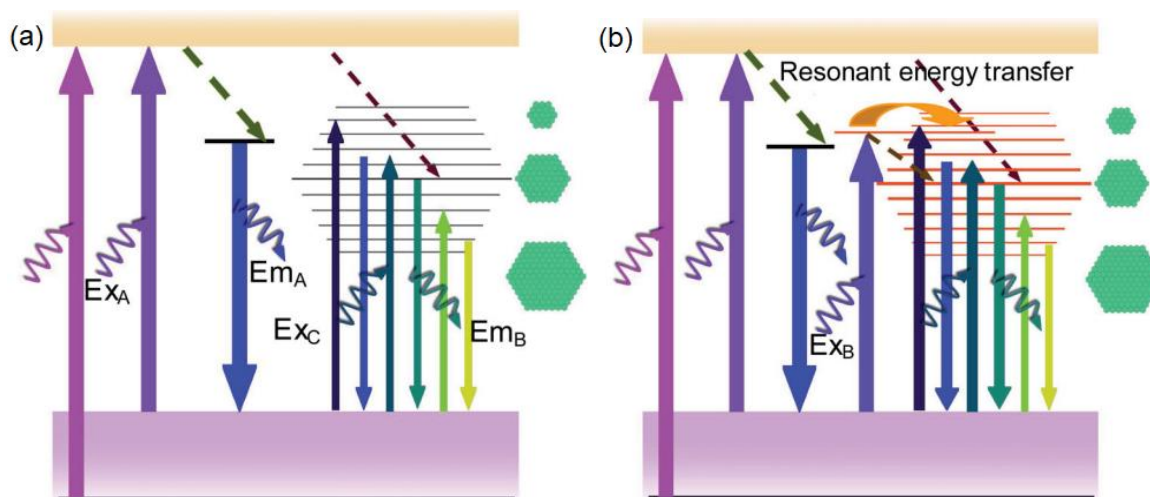


Figura 37. Ilustración esquemática del mecanismo de emisión de fotoluminiscencia en el óxido de grafeno reducido. La emisión se compone de dos partes, el estado de defecto (lado izquierdo) y los niveles localizados de energía causados por el efecto del tamaño de los clústeres sp^2 (lado derecho). (a) Para el óxido de grafeno reducido, la emisión azul del estado de defecto es predominante (la flecha ancha). (b) Para el óxido de grafeno reducido funcionalizado, se presenta la explicación de la mejora de su fotoluminiscencia. Aparece un nuevo proceso de excitación y la excitación de los propios clústeres sp^2 también se mejora por transferencia de energía resonante.

Fuente: Z. X. Gan, S. J. Xiong, X. L. Wu, T. Xu, X. B. Zhu, X. Gan, J. H. Guo, J. C. Shen, L. T. Sun and P. K. Chu, *Adv. Optical Mater.*, 2013, 1, 926–932.

2.15. Luminiscencia en Especies Naturales

La luminiscencia, del latín lumen (luz), es "una emisión espontánea de radiación de una especie excitada electrónicamente (o de una especie excitada vibracionalmente) que no está en equilibrio térmico con su entorno". Bajo el término "luminiscencia" se engloban diferentes procesos: fluorescencia, fosforescencia, quimioluminiscencia, bioluminiscencia, electroluminiscencia, catodoluminiscencia y radioluminiscencia. Muchos de estos procesos son importantes en la naturaleza (**Figura 38**), pero en este trabajo sólo nos referiremos a la fluorescencia, que es la emisión de luz resultante de la transición electrónica entre estados con la misma multiplicidad de espín tras la excitación por absorción de energía.

La primera observación e informe de la fluorescencia en sistemas naturales estuvo relacionada con el hallazgo por parte de los españoles acerca de las nuevas hierbas medicinales que llegaron a Europa desde las Indias Occidentales en el siglo XVI. De hecho, no sólo se llevaron de América a Europa oro, plata y piedras preciosas, sino también animales y plantas valiosas con

cualidades curativas.

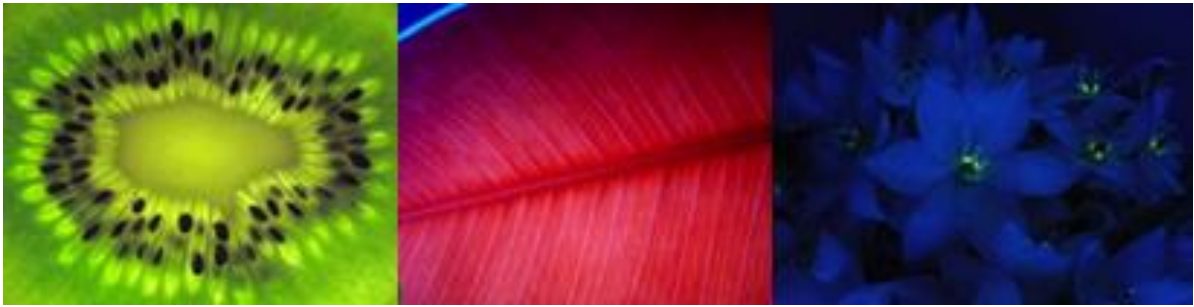


Figura 38. Los fluoróforos en la naturaleza y su estudio en algunas especies, como frutos, hojas, flores, aves, mariposas y animales acuáticos, los cuales son de inspiración para crear materiales con arquitectura similar a sus partes y aplicarlos en el campo de la electrónica, medicina, nanomateriales, etc.

En 1565, Nicolás Monardes, un médico y botánico español, observó e informó de un peculiar color azul (Monardes no sabía en ese momento que se trataba de fluorescencia azul) en infusiones de un tipo particular de madera traída de México (*Lignum nephriticum*):

“Tomen el palo y hagan unas tajaditas muy delgadas, no muy grandes y échenlas en agua...dentro de media hora el agua empezará a cambiar a un color azul muy claro y cuánto más tiempo este remojado más azul se torna la solución...”

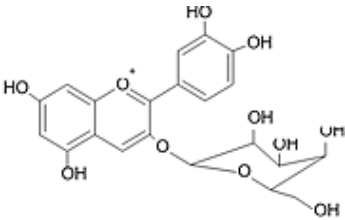
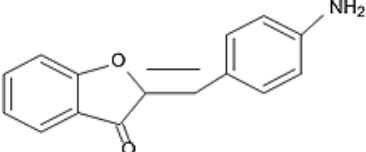
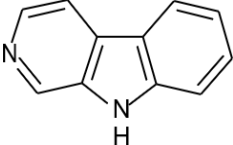
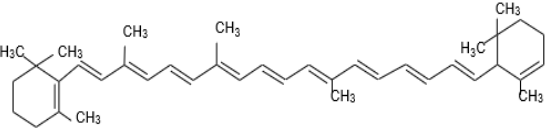
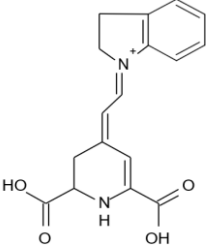
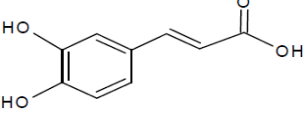
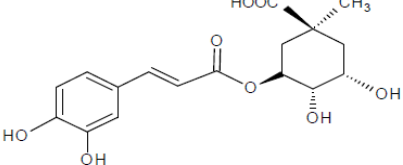
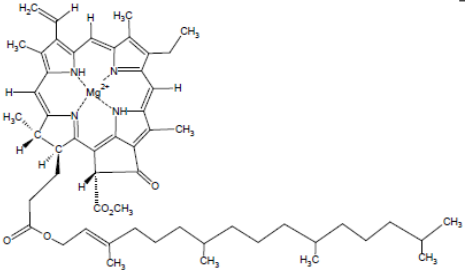
Monardes utilizaba esta infusión para tratar las enfermedades renales y urinarias. Los aztecas ya utilizaban y conocían los efectos beneficiosos de esta infusión preparada con la madera de la especie *Eysenhardtia polystachya*.

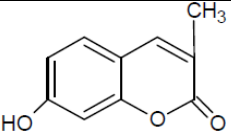
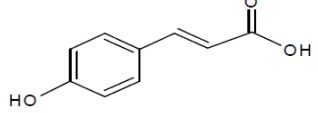
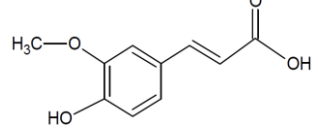
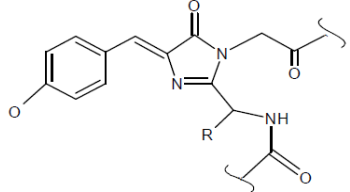
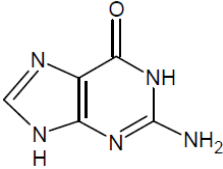
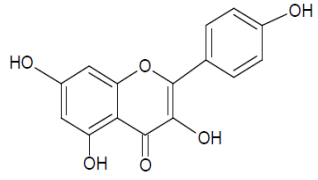
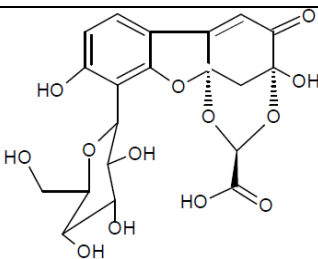
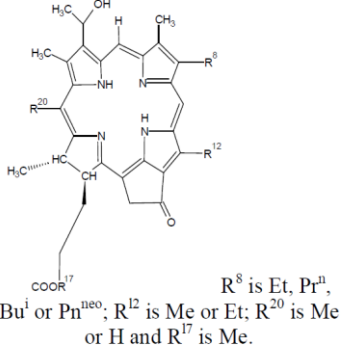
Curiosamente, el libro escrito por Monardes también contenía el primer uso reportado de la fluorescencia como indicador de la calidad de las drogas:

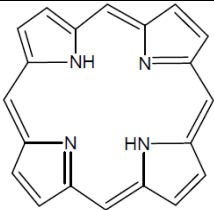
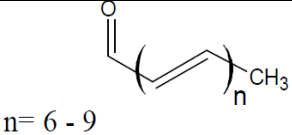
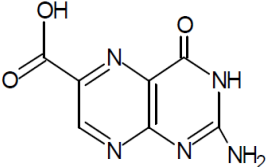
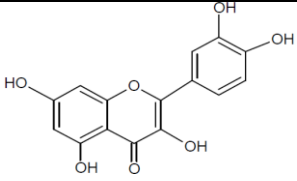
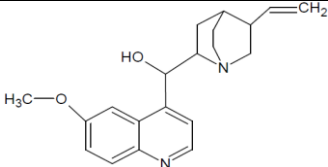
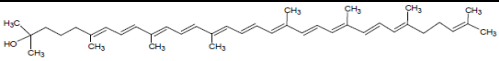
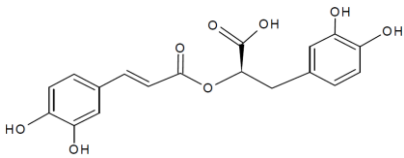
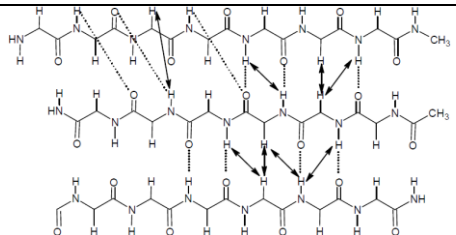
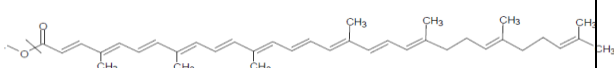
"El agua con la madera para la enfermedad renal debe tomar un color azul. Si toma un color amarillo la madera no es legítima".

El fraile franciscano Bernardino de Sahagún (1499 -1590) también se refiere a esta madera como "coatli" en el código florentino. El fluoróforo responsable de la fluorescencia azul de las infusiones antes mencionadas se denominó matlalina (**Tabla 4**) (de Matlali, la palabra azteca para azul) con un máximo de emisión alrededor de 466 nm y con un alto valor de rendimiento cuántico de fluorescencia (cercano a 1).

Tabla 4. (a) Estructura química y propiedades ópticas de los fluoróforos naturales.

| Fluoróforo | Estructura Química | $\lambda_{abs}/\lambda_{em}$ (nm) |
|---|--|---|
| Antocianinas (Cyaniding-3-glucoside) |  | 527/600 (metanol) 533/624 (pétalos intactos de <i>Rhododendrom indicum</i>) |
| Aurones (4'-Aminoaurone) |  | 430/560 (agua) |
| Beta-carboline |  | 375/450 (etanol-agua mezcla de etanol y agua) |
| Beta-caroteno |  | 480/580 (Disulfuro de carbón CS ₂) |
| Betacianina |  | 524/570 (agua) |
| Ácido cafeico |  | 206, 281 y 310/432 (metanol) |
| Ácido clorogénico |  | 330/440 (metanol) |
| Clorofila-a |  | 480 y 680/680-690 y 730-740 (hojas intactas) |

| | | |
|-----------------------------|---|---|
| 4-methyl-7-hidroxy-Coumarin |  | 410/440 (etanol-agua mezcla de etanol y agua) |
| p-Coumaric acid |  | 280/415-445 (metanol) |
| Ácido ferúlico |  | 240 y 340/ 400-480 (Dependencia del disolvente) |
| Proteína Fluorescente Verde |  | 395 y 470/509 y 540 |
| Guanina |  | 500-570/584- 699 |
| Kaempferol |  | 260-270 y 360-380/520 (difenilbórico ácido-2- aminoetilo éster) |
| Matlalina |  | 307 y 382 (pH=4-5,5), 283 y 430 (pH=9) /466 (solución acuosa) |
| Pheophorbides |  R ⁸ is Et, Pr ⁿ , Bu ⁱ or Pn ^{neo} ; R ¹² is Me or Et; R ²⁰ is Me or H and R ¹⁷ is Me. | 400/670 (suspensión de células retinianas no purificadas en sacarosa al 20% en solución salina tamponada con PIPES salina) |

| | | |
|---------------------------------|---|---|
| Derivado de las porfirinas |  | 410/620 (extracto de fotóforo maduro purificado) |
| Psittacofulvin |  $n = 6 - 9$ | 20-450/527 |
| Pterinas (Pterin-6-carboxílico) |  | 350/450 (metanol) |
| Quercetina |  | 250 y 370 (metanol)/ 500-540 (medio celular) |
| Quinina |  | 347/450 (0.5M H ₂ SO ₄) |
| Rhodopin |  | 500-550/560- 600 |
| Ácido rosmarínico |  | 260-380/440- 450 (metanol-agua mezcla a pH 7) |
| Spheniscin |  | 370-400/450- 500 (solución alcalina acuosa) |
| Spheroidenone |  | 520/570-610 (CS ₂) |

Hace unos años se descubrió que este compuesto, la matlalina, no está presente en la planta, sino que resulta de una oxidación de los flavonoides. Desde esta primera observación hasta 1852, el fenómeno de la fluorescencia se describió vagamente utilizando términos no específicos como reflectancia o dispersión. En 1833, David Brewster detectó la fluorescencia de la clorofila. Describió el proceso indicando que cuando un haz de luz solar pasaba por una

solución alcohólica de hojas, se observaba un haz rojo. Sorprendentemente, también observó que "al hacer pasar el rayo a través de un mayor espesor sucesivamente, se volvía primero naranja y luego amarillo y verde amarillento", informando por primera vez de los procesos de reabsorción de la fluorescencia en soluciones concentradas.

Otro compuesto natural fluorescente conocido desde la antigüedad es la quinina (**Tabla 4**). Se trata de un alcaloide con propiedades medicinales que se encuentra de forma natural en la corteza del árbol de la quina, una especie originaria de los Andes tropicales en el oeste de Sudamérica. La corteza de la quina fue exportada por los jesuitas a Roma a principios del siglo XVII. En 1845, Herschell, informó de la fluorescencia de las soluciones de quinina refiriéndose a esta emisión como "dispersión epipólica" debido a la observación de un color superficial (del griego epipole = superficie). En el siglo XIX, Stokes también estudió la emisión de la quinina realizando un experimento en el que utilizó un prisma para dispersar la luz solar. Cuando colocó un tubo de ensayo con solución de quinina más allá de la porción azul del espectro (UV), observó una emisión azul "de aspecto sobrenatural". Inicialmente, utilizó el término "reflexión dispersiva" para describirla, pero insatisfecho con este nombre, introdujo por primera vez el término fluorescencia (a partir de la fluorita, un mineral que mostraba una emisión de luz azul cuando se irradiaba en el UV). Como se puede ver, la fluorescencia de los compuestos presentes de forma natural en los sistemas biológicos (especialmente en las plantas) ha estado fuertemente ligada a la historia de este proceso fotofísico. Cada año aparecen nuevas evidencias de tejidos biológicos emisores en animales y plantas y surge un gran interés por comprender a fondo el origen y la función de esta luminiscencia. Un punto importante es develar si la fluorescencia que se produce de forma natural actúa como bioseñal o es simplemente una consecuencia no funcional debido a la estructura química de los pigmentos o a la presencia de nanoestructuras en el tejido. Para resolver este dilema, varios investigadores han realizado estudios espectroscópicos, microscópicos y de modelización, mientras que otros han trabajado directamente en experimentos de comportamiento con animales. La gran variedad de experimentos que se han llevado a cabo contribuyó con la comprensión del origen y el papel de la fluorescencia en la naturaleza. Actualmente, una variedad de estas especies está contribuyendo en el mejoramiento y rediseño de nuevos dispositivos electrónicos electroluminiscentes con el objetivo de incrementar la luminancia, por ejemplo, las alas de las mariposas de cola de golondrina (*Papilio*), que pertenecen a la especie *Princeps nireus*, cuyas escamas alares tienen una maravillosa estructura que reflejan intensamente la luz verde y azul cuando se irradia con una lámpara de color azul. Este cristal fotónico 2D consiste en una losa de cilindros huecos de aire (con un diámetro medio de 240 nm y una separación de 340 nm)

donde se infunde el pigmento fluorescente. La losa produce una alta direccionalidad de la fluorescencia hacia el exterior. Además, las escamas tienen una especie de superficie de espejo (tres capas de cutícula) por debajo, que actúa como reflector de Bragg y refleja la fluorescencia que viaja hacia abajo.

Curiosamente, la forma que utiliza la naturaleza para dirigir y potenciar la intensidad de la fluorescencia en estas mariposas es análoga a la utilizada en los LED comerciales.

2.16. Fluorescencia en Sistemas Biológicos

2.16.1. Plantas

2.16.1.1. Hojas

Las hojas de las plantas emiten fluorescencia en la región azul, verde, roja y roja lejana del espectro electromagnético.

La fluorescencia roja y roja lejana se debe a la emisión de la clorofila-a contenida en los cloroplastos (**Tabla 4**). En las plantas, la mayor parte de la luz absorbida por las hojas (más del 80 %) se utiliza en el proceso de fotosíntesis, una pequeña parte de la radiación absorbida se disipa en forma de calor y otra pequeña parte (menos del 2 %) se emite en forma de fluorescencia, estando estos tres procesos en competencia.



Figura 2. La clorofila-a emite fluorescencia roja y roja lejana in vivo bajo excitación UV o azul.

En 1931, un trabajo de Kautsky y Hirsch revolucionó los conocimientos en la investigación de la fluorescencia de la clorofila. De hecho, su trabajo titulado "Nuevos experimentos sobre la asimilación del dióxido de carbono" correlacionaba la fluorescencia clorofílica de las hojas

adaptadas a la oscuridad, con la asimilación del dióxido de carbono. Estas observaciones fueron un exitoso punto de partida en la conexión entre la fluorescencia de la clorofila y la fotosíntesis dando lugar desde entonces a numerosos trabajos en este campo. Una característica sorprendente de la fluorescencia de la clorofila en los organismos fotosintéticos es su cambio en el tiempo. De hecho, cuando la clorofila-a en el centro de reacción del fotosistema II (PSII) se excita, transfiere electrones al aceptor primario quinona Q_A . Una vez que Q_A ha aceptado un electrón, no puede aceptar otro hasta que se haya transferido al siguiente aceptor Q_B . Durante este tiempo, el centro de reacción se describe como "cerrado" y la emisión de fluorescencia aumenta desde un valor inicial F_0 hasta un valor máximo F_m (**Figura 39**).

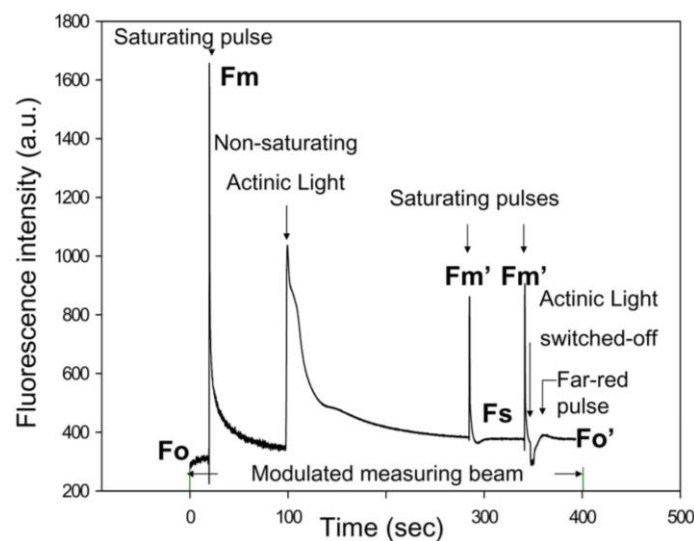


Figura 39. Fluorescencia variable de la clorofila registrada con un fluorómetro de pulso modulado para una hoja de planta típica.

A continuación, la fluorescencia comienza a descender en un proceso denominado "apagado de fluorescencia" para finalmente alcanzar un estado estacionario (F_s). El apagado de la fluorescencia tiene una contribución fotoquímica y otra no fotoquímica. El apagado fotoquímico (q_p) se debe a la activación de las enzimas implicadas en el metabolismo del carbono inducida por la luz y la apertura de las estomas. El enfriamiento no fotoquímico (q_{Np}) se debe a un aumento del rendimiento de la disipación de calor. Todo el proceso variable se suele denominar cinética de Kautsky y de él se puede deducir información sobre el proceso fotosintético.

A partir de la cinética de Kautsky, puede obtenerse el máximo rendimiento cuántico del PSII: $(F_m - F_0)/F_m = F_v/F_m$, de las hojas adaptadas a la oscuridad y la eficiencia cuántica efectiva del PSII para las hojas adaptadas a la luz: $(F'_m - F_s)/F'_m$, (donde F'_m es la fluorescencia máxima de las hojas adaptadas a la luz)

Si una hoja de la planta se excita con un flujo bajo de fotones (inferior a $20 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$), no se induce una fluorescencia variable y se obtiene una distribución espectral constante caracterizada por dos bandas: una en la región del rojo alrededor de 680 nm, procedente del PSII, y otra en el rojo lejano a unos 735 nm, procedente tanto del PSII como del PSI (**Figura 40**).

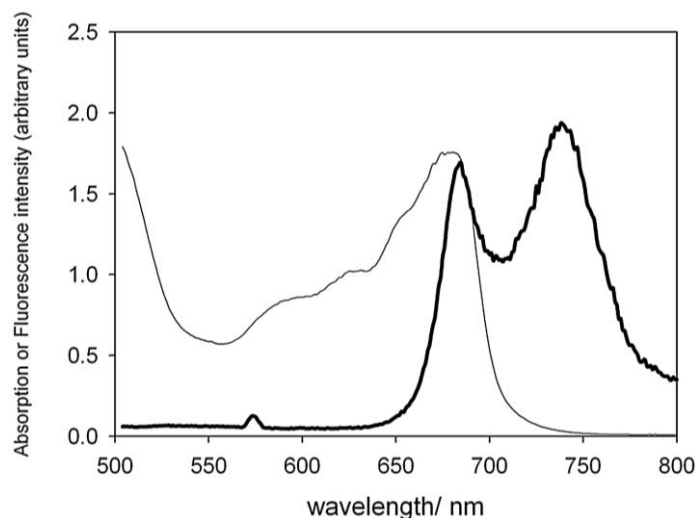


Figura 40. Espectro de absorción (línea fina) y espectro de emisión de fluorescencia F_0 corregido por la respuesta del detector a las longitudes de onda (línea gruesa) para una hoja de *Ficus benjamina*. Longitud de onda de excitación: 460 nm.

La relación de fluorescencia $F_{\text{rojo}}/F_{\text{rojo lejano}}$ se ha correlacionado con las condiciones de estrés ambiental y el contenido de clorofila en las plantas. Según Buschmann, la relación de fluorescencia de las hojas disminuye con el aumento de la concentración de clorofila debido a los procesos de reabsorción que afectan principalmente a la banda roja. Otros autores sostienen que esta relación no sólo depende de la concentración de clorofila, sino también de la contribución particular de cada fotosistema a la fluorescencia.

La fluorescencia de la clorofila observada en hojas intactas suele estar afectado por procesos de reabsorción de la luz. De hecho, siempre que hay un solapamiento entre los espectros de absorción y emisión, los espectros de fluorescencia observados están distorsionados. En las plantas, el espectro de fluorescencia experimental de las hojas intactas difiere del verdadero espectro que se origina en los cloroplastos. El estado fisiológico de una planta está estrictamente relacionado con el espectro verdadero y no con el experimental y es relevante derivar el espectro original de lo observado. En la literatura se han propuesto varios modelos de corrección para este fin. Cordon y Lagorio realizaron una comparación y un análisis detallados de estos modelos, que conducen a resultados diferentes [104].

Algunos autores sugirieron que después de la corrección para eliminar los defectos de

reabsorción, la relación de fluorescencia podría estar relacionada con el contenido de PSII en relación con el PSI o con la desconexión entre ambos fotosistemas. Por ejemplo, tanto en las hojas sombreadas como en la parte abaxial de las hojas, la relación de fluorescencia corregida resultó mayor que en las hojas iluminadas por el sol y en las partes adaxiales de las hojas. Este resultado se interpretó en términos de una mayor proporción de PSII respecto a PSI desarrollada en la hoja cultivada bajo luz rica en rojo lejano que favorece la absorción de PSI.

Tras la excitación UV, también se observa fluorescencia azul y verde en las hojas. Se ha reportado de que los principales responsables de esta emisión son los **ácidos hidroxicinámicos**. En particular, la mayor parte de esta fluorescencia procede del ácido ferúlico unido covalentemente a los polisacáridos de la pared celular de la epidermis de las hojas.

En realidad, los ácidos fenólicos como el rosmarínico, el ferúlico, el p-cumárico, el clorogénico y el cafeico, y los flavonoides como la quercetina y el kaempferol han sido reportados como compuestos fluorescentes en las plantas (**Tabla 4**).

Las proporciones de fluorescencia $F_{\text{azul-verde}}/F_{\text{rojo}}$ o $F_{\text{azul-rojo}}/F_{\text{rojo lejano}}$ suelen verse afectadas por factores de estrés. La proporción de fluorescencia $F_{\text{azul-verde}}/F_{\text{rojo}}$ puede verse distorsionado por procesos de reabsorción de la luz. Como la fluorescencia del rojo lejano no suele verse afectada por la reabsorción, la proporción de fluorescencia $F_{\text{azul-verde}}/F_{\text{rojo lejano}}$ es preferible a $F_{\text{azul-verde}}/F_{\text{rojo}}$ cuando se buscan correlaciones con factores de estrés.

Es así, que la fluorescencia de las plantas se ha convertido en una herramienta extremadamente relevante para obtener información no destructiva sobre la fotosíntesis, la fisiología de las plantas, los efectos del estrés y sus contaminantes. Además, se ha utilizado recientemente en la evaluación de la calidad y la cuantificación de los nutraceuticos. La fluorescencia de las plantas es un tema extenso por lo tanto solo estamos abordando algunos puntos claves.

2.16.1.2. Frutas

Muchas frutas contienen clorofila en cantidades variables durante sus períodos de crecimiento, cosecha y postcosecha. Las frutas que contienen clorofila realizan la fotosíntesis y muestran también una fluorescencia variable similar a la de las hojas. Blanke y Lenz publicaron una excelente investigación sobre la fotosíntesis de los frutos. Encontraron que los cloroplastos externos de los frutos son similares a los de las hojas al sol, pero escasos y con poca grana mientras que los cloroplastos situados en el interior del fruto están adaptados a la sombra.

La fluorescencia de la clorofila en los frutos se ha utilizado en gran medida como una herramienta importante para su evaluación de la calidad durante los periodos de cosecha y postcosecha. En particular, se ha analizado ampliamente la fluorescencia variable de la clorofila

y los correspondientes parámetros fotosintéticos derivados de la cinética de Kautsky. Por ejemplo, la fluorescencia de la clorofila en las manzanas fue estudiada a fondo. Para las manzanas Starking Delicious, se encontró que F_0 , F_m y F_v/F_m disminuyeron con el tiempo durante la cosecha. También se observó una correlación entre la F_v/F_m después del almacenamiento y la firmeza. DeEll et al. mostraron que los métodos basados en la fluorescencia de la clorofila podían detectar el estrés en las manzanas causado por la baja o alta concentración de oxígeno y por el alto contenido de dióxido de carbono. En mangos, se encontró una disminución de F_0 y F_m paralelo a un aumento del contenido interno de CO_2 en función del tiempo, antes de la cosecha. Nedbal et al. demostraron que era posible predecir la calidad de los limones mediante imágenes de fluorescencia de clorofila.

La forma espectral de la fluorescencia clorofílica original (no variable), F_0 , se ha estudiado cuidadosamente para algunas frutas como las manzanas y los kiwis. Ramos y Lagorio han desarrollado un modelo físico para corregir el espectro de fluorescencia de las manzanas Granny Smith para los procesos de reabsorción de luz. De este trabajo se desprende un punto muy interesante al analizar la relación de fluorescencia $F_{rojo}/F_{rojo\ lejano}$ en comparación con la de las hojas verdes. Excitando en el azul (470 nm) se obtuvo un valor medio de 1.25 para las manzanas en comparación con un valor de 0.77 para las hojas solares de Ficus benjamina. Este resultado es coherente con un mayor contenido de clorofila en las hojas que conduce a una mayor reabsorción de la banda de emisión a 680 nm. Una vez corregida la reabsorción de la luz, la relación de fluorescencia se hizo similar a un valor de 2 para ambos sistemas. Estos resultados concuerdan perfectamente con el hecho expuesto por Blanke y Lenz sobre la similitud de los cloroplastos externos de los frutos con los de las hojas solares.



Figura 41. El kiwi muestra la fluorescencia de la clorofila.

La fluorescencia clorofílica de los kiwis (**Figura 41**) también se ha estudiado y modelizado exhaustivamente, se reportó de la emisión originada tanto en la pulpa como en la cáscara, pero mientras que en la primera se registró una fluorescencia variable, no se encontró ninguna inducción de la cinética de Kautsky para la cáscara. Los valores de la relación de fluorescencia (rojo/rojo lejano) corregidos por la reabsorción de luz para la pulpa fueron mayores que los obtenidos para la cáscara y similares a los de las hojas sombreadas, probablemente debido al efecto de filtrado de luz de la cáscara durante la maduración. Algunos autores atribuyeron esta elevada relación a una reducción del tamaño de la clorofila de las antenas PSI (fotosistema I). La fluorescencia de la clorofila también se ha detectado y estudiado en *Pyrus communis L.* (peras), *Musa L.* (plátanos), *Persea americana Mill.* (aguacate), *Cucumis melo L.* (melón), *Fragaria × ananassa* (fresas), *Citrus reticulata* (mandarina), tomates y pepinos. [105 – 110] En *Capsicum annuum L.* (pimiento verde) se detectó una alta fluorescencia azul (máxima a 440 nm), una baja fluorescencia verde y una baja fluorescencia clorofílica. Las relaciones experimentales de fluorescencia $F_{\text{rojo}}/F_{\text{rojo lejano}}$ (sin corrección por los procesos de reabsorción de la luz) son del orden de 0.5 a 0.7, similares a las de las hojas verdes de las plantas. La emisión verde azulada en este caso se debe probablemente a la presencia de ácidos hidroxicinámicos, especialmente el **ácido ferúlico** como en las hojas.

También se ha encontrado fluorescencia de otros pigmentos diferentes a las clorofilas en las frutas. La lipofuscina, que emite a 440 – 470 nm tras la excitación a 360 – 380 nm (**Tabla 4**), se ha reportado que se acumula durante la maduración del plátano y la pera en las cáscaras y pulpas. La lipofuscina es un producto final de la autoxidación de los componentes celulares que consiste en lípidos y biomoléculas que contienen residuos de la digestión lisosomal.

2.16.1.3. Flores

En los pétalos de las flores hay cuatro grupos principales de pigmentos: betalainas (**Figura 42**), carotenoides, flavonoides y clorofilas.

Se ha informado de la fluorescencia de los pétalos que contienen betalainas y flavonoides (**Tabla 4**). Thorp et al. informaron también de la fluorescencia del néctar de las flores y sugirieron que esta emisión podría actuar como una señal visual atractiva para las abejas.

Las betalainas son pigmentos nitrogenados solubles en agua presentes en las flores y frutos de las plantas del orden Caryophyllales, donde sustituyen a las antocianinas (son mutuamente excluyentes). Dentro de este grupo, las betaxantinas amarillas están formadas por una unidad de ácido betalámico unida a diferentes aminoácidos o aminas, mientras que las betacianinas rojas violáceas tienen una estructura de ciclo cerrado-dihidroxifenilalanina (**Tabla 4**).

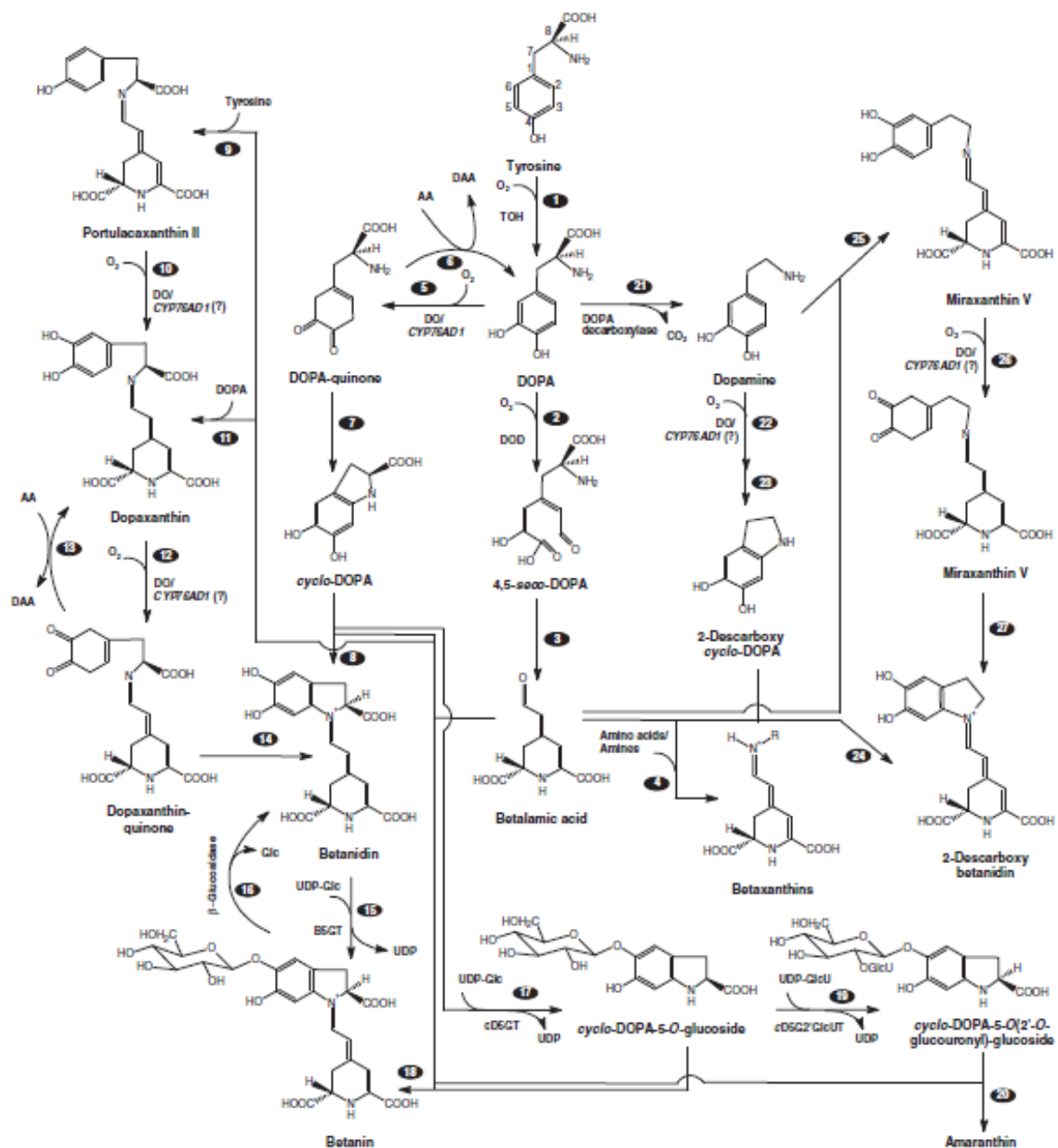


Figura 42. Diagrama esquemático que muestra la ruta de biosíntesis de la betalaina (modificado de Strack et al., 2003 y Gandía-Herrero y García-Carmona, 2013). Reacciones 3, 7, 14, 23, 27-ciclación espontánea; reacciones 4, 8, 9, 11, 18, 20, 24, 25-condensación espontánea de bases de Schiff; B5GT-betanidina-5-O-glucosiltransferasa|B6GT-betanidina-6-O-glucosiltransferasa; cD5GT: ciclo-DOPA-5-O-glucosiltransferasa, cD6GT: ciclo-DOPA-6-O-glucosiltransferasa, cD5G20GlcUT: ciclo-DOPA-5-glucosa-20-O-glucuroniltransferasa, DO: difenol oxidasa; DOD: DOPA dioxigenasa; Glc.: glucosa; TOH: tirosina hidroxilasa; UDP: uridina-50-difosfato. La participación de la enzima marcada en la reacción dada no ha sido verificada experimentalmente

Fuente. Mohammad Imtiyaj Khan, P. Giridhar. Plant betalains: Chemistry and biochemistry.

Phytochemistry 117 (2015) 267–295.

Las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos han sido ampliamente estudiadas en la literatura como aditivos alimentarios, principalmente en cuanto a su estabilidad, pero también sobre la funcionalidad de estos colorantes en las plantas y en la nutrición humana. En cuanto a sus propiedades ópticas se ha reportado que son responsables de la emisión de fluorescencia en algunas flores. En este sentido, Gandía Herrero et al. han realizado una importante contribución no sólo en el estudio de flores intactas sino también en el desarrollo de métodos de extracción y cuantificación de estos colorantes.

El espectro de excitación de las betaxantinas en solución acuosa muestra un máximo a 470 nm y su banda de emisión se encontró alrededor de 510 nm. El primer informe sobre la emisión de las mismas fue en pétalos de flores de *Lampranthus productus* y *Portulaca grandiflora* (observada in situ mediante microscopía de fluorescencia confocal). En otro trabajo, estos autores encontraron que la fluorescencia (causada por las betaxantinas) y su reabsorción parcial en pétalos de *Mirabilis jalapa* formaban un patrón que podría tener implicaciones en el comportamiento de los polinizadores que visitan estas flores.

2.17. Semiconductores Orgánicos

Las propiedades semiconductoras de los semiconductores inorgánicos son consecuencia de su estructura periódica y cristalina. Debido al potencial asociado de los núcleos atómicos en el sólido se forman ondas de Bloch, y los electrones de valencia se deslocalizan en todo el sólido. Esto da lugar a una estructura de banda característica con una brecha energética entre la última banda totalmente ocupada (banda de valencia) y la primera banda desocupada (banda de conducción). Los semiconductores orgánicos son sólidos cuyos bloques de construcción son moléculas o polímeros formados por átomos de carbono e hidrógeno (**Figura 43**) y -en ocasiones- heteroátomos como el nitrógeno, el azufre y el oxígeno. A diferencia de los inorgánicos, los semiconductores orgánicos pueden dividirse en tres clases de materiales: cristales individuales orgánicos, compuestos de bajo peso molecular (a menudo denominados pequeñas moléculas) y polímeros. La capacidad de ajuste de la síntesis, el relativo bajo coste de producción y la posibilidad de procesarlos a partir de una solución hacen que estos materiales sean especialmente interesantes para la producción de dispositivos electrónicos de bajo coste y alta calidad. Estos materiales suelen estar disponibles en forma amorfa o semicristalina, por lo que sus propiedades semiconductoras no pueden medirse con un potencial periódico ni con la formación de ondas deslocalizadas de Bloch en todo el sólido. En su lugar, es necesario una

consideración de la estructura electrónica del átomo de carbono y del bloque básico de construcción del semiconductor orgánico.

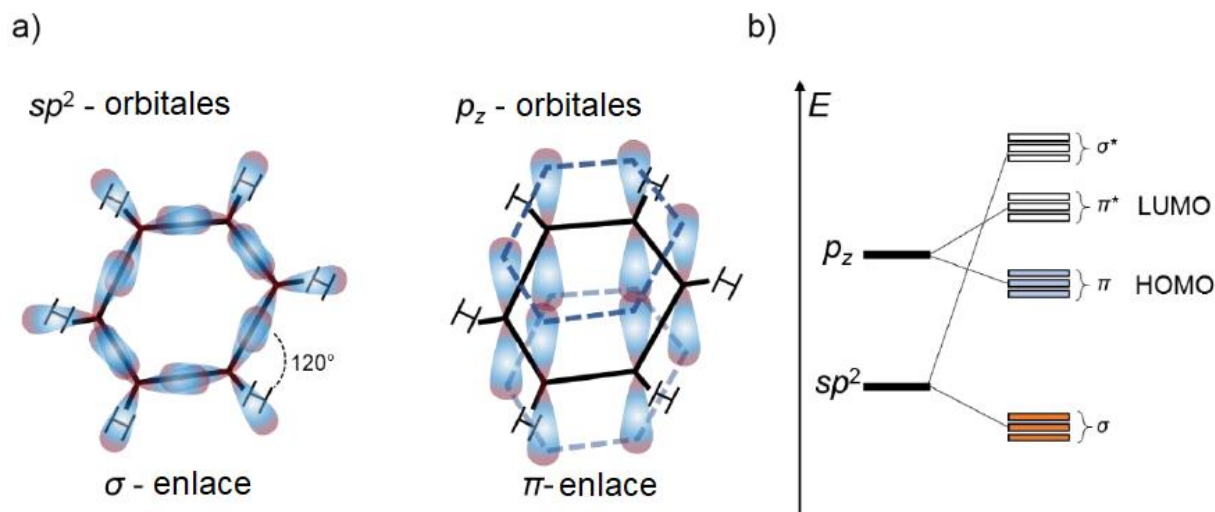


Figura 43. Orbitales de la molécula de benceno como ejemplo prototípico de semiconductor orgánico. (a) Los orbitales sp^2 de los átomos de carbono se superponen y forman enlaces σ localizados entre los átomos. Estos están situados en un plano y tienen un ángulo de 120° entre sí. Los orbitales p_z de los átomos de carbono sólo tienen una pequeña superposición y los orbitales π que los forman están deslocalizados en toda la molécula. (b) Posición energética de los orbitales. Los orbitales σ y π de enlace están totalmente ocupados, los orbitales antienlaces σ^* y π^* están desocupados.

2.18. Excitones en Semiconductores Orgánicos

Si un fotón con suficiente energía incide en un semiconductor orgánico, un electrón del HOMO puede ser excitado al LUMO. Sin embargo, a diferencia de los semiconductores inorgánicos, como resultado de dicha excitación no suele haber portadores de carga libres en los dos niveles de energía, sino que el electrón y el hueco forman un estado ligado debido a la atracción de Coulomb, un llamado excitón (Frenkel). La razón de esto es la baja permitividad relativa ϵ_r de los materiales orgánicos en comparación con los semiconductores inorgánicos. Mientras que en el caso del silicio se aplica $\epsilon_r \approx 12$, los valores típicos de ϵ_r en el caso de los semiconductores orgánicos son de 3 a 4. La permitividad relativa de un medio es una medida de lo bien que se apantalla una carga debido a la polarizabilidad del entorno.

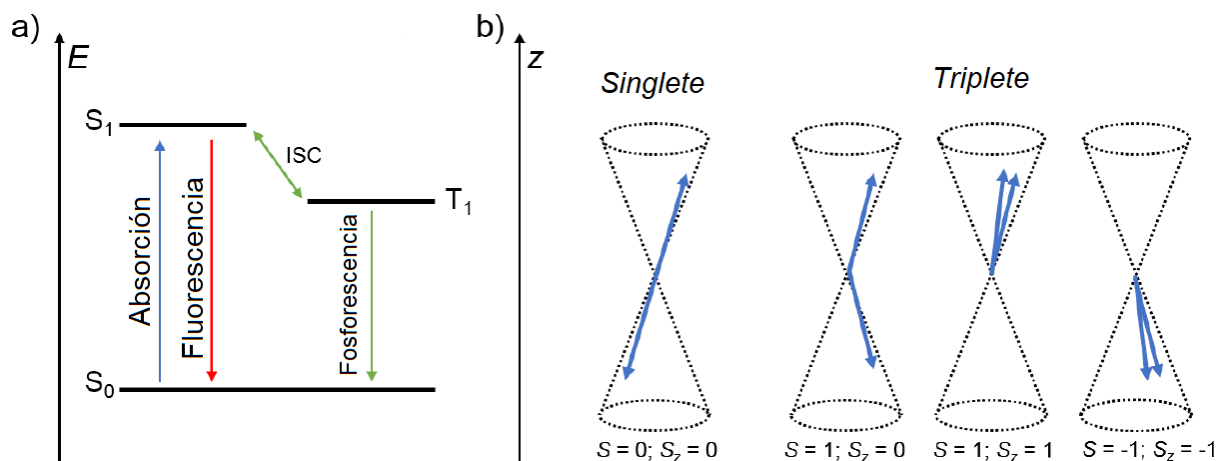


Figura 44. Excitones en semiconductores orgánicos (a) Transiciones electrónicas, (b) Acoplamiento de espines para la formación de excitones. Cuando un excitón es excitado ópticamente por la absorción de un fotón, el semiconductor orgánico pasa del estado básico S_0 al primer estado excitado S_1 . Si los excitones se excitan eléctricamente, los espines del electrón y del hueco pueden acoplarse a un espín total $S = 0$ o a un espín total $S = 1$. Según la multiplicidad $2S + 1$ de los estados (b), son posibles los estados singlete y triplete, llamados S_1 y T_1 . Debido a la triple degeneración del estado triplete, el 75% de los excitones excitados eléctricamente son excitones triplete y sólo el 25% son excitones singlete. En los materiales emisores fluorescentes, las transiciones radiantes sólo se permiten para los excitones singletes, es decir, de S_1 a S_0 .

La energía de enlace de un par electrón-hueco resultante de la atracción de Coulomb es proporcional a $1/2r$ y, por tanto, más de un orden de magnitud mayor en el caso de los semiconductores orgánicos que en el de los inorgánicos. Mientras que en los semiconductores inorgánicos la energía térmica $k_B T$ a temperatura ambiente es suficiente para separar el electrón y el hueco, esto no ocurre en los materiales orgánicos ya que sus energías típicas de enlace de los excitones van de 0.5 a 1.0 eV.

La **Figura 44** ilustra la generación óptica de un excitón mediante un diagrama de estados. Un excitón se forma por la absorción de un fotón y el material orgánico cambia del estado básico S_0 al primer estado excitado S_1 . Los excitones no sólo pueden generarse ópticamente, sino también eléctricamente. Si un electrón y un hueco, que fueron inyectados eléctricamente en el LUMO y el HOMO de un semiconductor orgánico se encuentran, forman un excitón debido a la atracción de Coulomb. Tanto el electrón como el hueco tienen un espín de $s = 1/2$ y hay cuatro posibilidades de cómo los espines de las dos partículas pueden acoplarse entre sí cuando se forma el excitón, como se esquematiza en la **Figura 44b**. Si los espines se acoplan con un desplazamiento de fase de 180° , se forma un excitón con un espín total de $S = 0$. Debido a la

multiplicidad de este estado de $2S + 1 = 1$, se trata de un estado singlete. Tales estados se denominan S_k en los diagramas de estado (S_0 y S_1 en la figura 2.2(a)). Si los dos espines se acoplan en fase, se genera un excitón con un espín total de $S = 1$. La multiplicidad de este estado es $2S + 1 = 3$, porque el número cuántico S_z , que describe la componente del espín total en la dirección z , puede asumir los valores 1, 0 y -1. Tales estados se denominan estados tripletes y se llaman T_k en los diagramas de estado (T_1 en la **Figura 44a**). Debido a la interacción magnética entre los espines del electrón y del hueco y a la integral de intercambio de las funciones de onda de la mecánica cuántica de las dos partículas, los estados tripletes siguen una energía más baja que el estado singlete.

En los OLED, los electrones y los huecos de los electrodos se inyectan en el dispositivo y forman excitones en la capa emisora. Si dicho excitón se recombina, la energía liberada puede convertirse en un fotón y el OLED emite luz. Este proceso se denomina recombinación radiativa. Físicamente, la recombinación radiativa de primer orden puede describirse como una transición dipolar desde los estados excitados S_1 y T_1 al estado básico S_0 . Debido a las reglas de selección de la mecánica cuántica, sólo se permite una transición dipolar si el espín total S no cambia en el transcurso de la misma. El estado básico de los semiconductores orgánicos suele tener un espín total de $S = 0$. Por lo tanto, la recombinación radiativa en materiales orgánicos típicos de primer orden sólo se permite para excitones singlete, es decir, para transiciones del estado S_1 al estado S_0 . Este proceso se denomina fluorescencia. Los excitones triples pueden recombinarse exclusivamente sin radiación en primer orden. Si los excitones singlete contribuyen exclusivamente a la emisión de luz en un material emisor, éste se denomina emisor fluorescente, un ejemplo de ellos son los materiales emisores Super Yellow y F8BT.

Se conocen dos tipos de materiales emisores en los que, en principio, el 100% de los excitones formados pueden convertirse en luz: Los emisores fosforescentes y los emisores TADF (TADF, Thermally Activated Delayed Fluorescence). Estos materiales no se han utilizado en el marco de esta tesis. Los materiales emisores fosforescentes se basan en la maximización del acoplamiento de la órbita de espín mediante la integración de metales pesados de transición, como el iridio o el platino, en la estructura molecular. Como consecuencia, la transición radiante de T_1 a S_0 es de espín permitido y resulta fosforescente. Los emisores TADF, por otro lado, se basan en la minimización de la diferencia de energía entre S_1 y T_1 . Esto hace que la excitación térmica del T_1 al estado S_1 (Inter System Crossing, ISC) sea energéticamente posible y tenga el espín permitido, de modo que estos excitones irradian a través de la fluorescencia hacia el estado básico.

2.19. Formación y Separación de Cargas Libres

Como ya se ha visto en la sección anterior, los fotones incidentes con la energía adecuada pueden ser absorbidos en el semiconductor orgánico y excitar a un electrón en el LUMO del material, formando excitones de Frenkel ligados (pares electrón-hueco). Los excitones están fuertemente ligados, por las interacciones de Coulomb (0.2 – 0.5 eV), y por la baja constante dieléctrica de los materiales orgánicos. La elevada atracción coulombiana de un electrón (e) y un hueco (h) conduce a un pozo de potencial coulombiano más amplio que en los semiconductores inorgánicos. Además, la energía de enlace del par e-h conduce a una fuerte localización del excitón, que puede expandirse a lo largo de toda una molécula y, por el contrario, los enlaces débiles intermoleculares hacen que las funciones de onda del electrón estén confinadas espacialmente. La longitud de difusión del excitón (L) en un material isotrópico es típicamente de 5 a 10 nm y puede describirse mediante la de difusión **Ecuación 21**:

$$L = \sqrt{\tau_0 D} \quad (21)$$

donde τ_0 es el tiempo de vida del excitón y D, el coeficiente de difusión.

La separación de los excitones es posible cuando se supera su energía de unión coulombica. Esto puede lograrse, por ejemplo, con campos eléctricos elevados ($> 10^6$ V/cm).

Este proceso puede ocurrir también en la interfaz entre una molécula donante (de electrones) y un aceptor (de electrones) con niveles adecuados de energía. Aquí, en un proceso eficiente y rápido en la escala de tiempo de 10 – 100 fs, el electrón situado en el LUMO del donante se transfiere al LUMO más bajo del aceptor, y la energía necesaria para romper el enlace del excitón es proporcionada químicamente por la diferencia en los niveles del LUMO del donante y del aceptor (**Figura 45a**). Las cargas en este punto todavía no son libres y están unidas mediante interacciones de Coulomb, en el llamado **estado de transferencia de carga**. El estado de transferencia de carga es la vía de generación más destacada para las cargas libres, así como de la recombinación en pares (geminada) – de pares electrón-hueco – que da lugar a pérdidas de generación de carga (**Figura 45b**).

El transporte de portadores de carga en los materiales orgánicos difiere en gran medida del conocido transporte de banda en los semiconductores inorgánicos. Mientras que la conducción eléctrica intramolecular está definida por los electrones π deslocalizados, la conducción intermolecular se basa en un transporte de salto activado térmicamente de portadores de carga entre orbitales π superpuestos por las moléculas adyacentes.

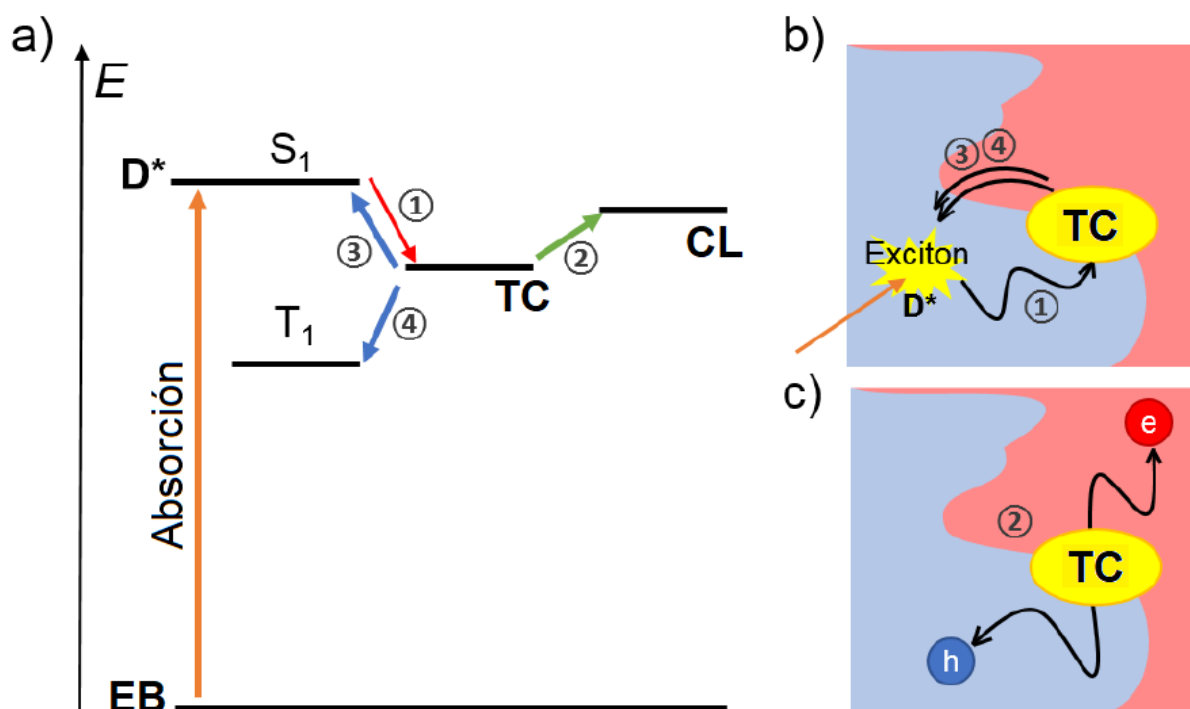


Figura 45. Diagrama de energía (a) y representación química (b, c) del proceso de absorción de fotones y separación de portadores de carga en la interfaz donante-aceptante. El fotón es típicamente absorbido por el donante desde el estado básico (EB) hasta el estado de alojamiento del excitón D*, luego el excitón se propaga hasta la interfaz donante-aceptante, donde se separa a través de un estado de transferencia de carga (TC) en cargas libres (CL). Desde el estado TC, sin embargo, las cargas pueden recombinarse y perderse (pasos 3 y 4).

En comparación con el modelo de banda, con banda de valencia y de conducción, en los semiconductores inorgánicos, el transporte de carga en los semiconductores orgánicos puede describirse mediante un **modelo de salto**. Por lo tanto, los semiconductores orgánicos presentan movilidades de portadores de carga mucho más bajas ($\sim 1 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$) que sus homólogos inorgánicos. Una excepción de estos son los monocristales orgánicos altamente ordenados, en los que se han demostrado movilidades de hasta $40 \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$.

Las limitaciones electrónicas debido a la fuerte energía de enlace de los excitones y a la baja movilidad de los portadores de carga para los materiales orgánicos en comparación con los semiconductores inorgánicos cambiaron drásticamente a causa del desarrollo de los derivados del fullereno y a la invención del Bulk Heterounión (BHJ) para la separación del excitón en las cargas libres. El BHJ consiste en una mezcla de un material aceptor y un donante, que normalmente se forman en la capa depositada con dominios ricos en aceptores y donantes. La red donante-aceptor interpenetrada mejora significativamente la disociación del excitón mediante un área interfacial, considerablemente mayor, junto con tamaños de dominio dentro

del rango de la longitud de difusión del excitón. Así, tras la generación de un excitón seguido de una disipación de portadores de carga libres en la interfaz aceptador-donante, las cargas derivan a través de procesos de saltos intermoleculares a la interfaz metal-orgánica correspondiente que comprende una barrera Schottky y contribuyen a la foto corriente.

2.20. Transporte de Cargas

Los orbitales moleculares como el HOMO y el LUMO pueden calcularse en una primera aproximación como combinaciones lineales de orbitales atómicos (según la aproximación CLOA denominado Combinación Lineal de Orbitales Atómicos) donde hipotéticamente el orbital molecular contiene un solo electrón. La energía potencial de los otros electrones de la molécula se mide en un llamado campo medio y no se consideran las interacciones entre los diferentes electrones de una molécula. Por tanto, los niveles de energía HOMO y LUMO son orbitales de un solo electrón. Por esta razón, los valores energéticos del HOMO y del LUMO de una molécula sólo pueden considerarse como una aproximación. Además, las posiciones energéticas de HOMO y LUMO son diferentes, dependiendo de si se considera el transporte de carga o la excitación de excitones en un semiconductor orgánico.

La **Figura 46a** muestra la brecha energética entre el HOMO y el LUMO para tres casos diferentes. Los niveles de energía relevantes para el transporte de carga son inferiores a los calculados por la aproximación CLOA. El LUMO como nivel de transporte para los electrones está por debajo del valor calculado por la aproximación CLOA, el HOMO como nivel de transporte para los huecos está por encima del valor calculado por la aproximación CLOA. Hay que tener en cuenta que en los diagramas de energía los electrones pueden moverse libremente hacia abajo, mientras que los huecos pueden moverse libremente hacia arriba. La reducción de la energía puede explicarse por la polarizabilidad del entorno. Si se introduce un electrón adicional (agujero) en el LUMO (HOMO) de un semiconductor orgánico, esta carga adicional interactúa con los núcleos atómicos cargados positivamente y con los demás electrones de la molécula en cuestión. Esto significa que la carga queda parcialmente apantallada electrostáticamente, y la energía del nivel energético correspondiente se reduce. Los niveles de energía relevantes para el transporte de carga corresponden a la afinidad electrónica (AE) y al potencial de ionización (PI) del semiconductor orgánico **Figura 47**. Aunque las posiciones energéticas del LUMO y del HOMO calculadas por la aproximación CLOA difieren de la afinidad de electrones y del potencial de ionización del semiconductor orgánico, como se acaba de explicar, ambos términos se utilizan a menudo como sinónimos en la literatura técnica por razones de conveniencia. En el caso de los excitones, también hay que tener en cuenta la energía

de enlace resultante de la atracción de Coulomb, que reduce aún más la distancia energética entre el HOMO y el LUMO. Además, debido a la interacción magnética de los espines de los electrones y los agujeros, los estados singlete y triplete se dividen energéticamente, y los estados triplete suelen tener una energía más baja (véase la sección 2.18, no considerada en la **Figura 46a**). En la literatura, la afinidad de los electrones de un material se estima a menudo a partir de su potencial de ionización y de la brecha de banda óptica, como aproximación.

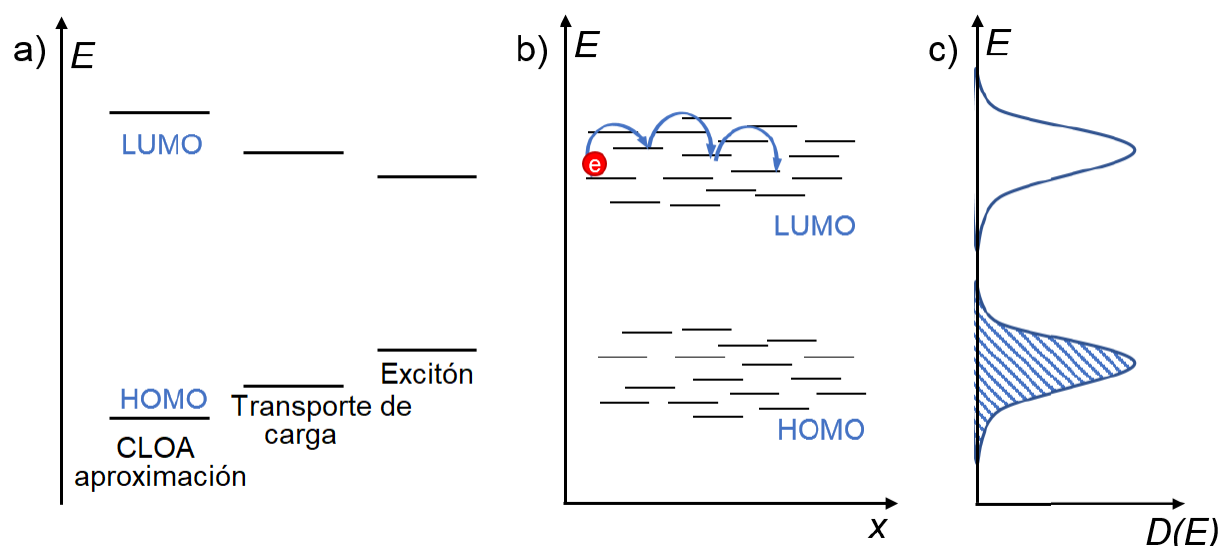


Figura 46. La brecha energética de los semiconductores orgánicos difiere en función del proceso físico considerado (a). Como resultado de la estructura generalmente amorfa, los semiconductores orgánicos tienen una distribución energética estadística de los estados HOMO y LUMO mediante el llamado transporte por saltos (b). Para la descripción matemática de la distribución de los estados HOMO y LUMO, se puede introducir la densidad de estado $D(E)$, que sigue aproximadamente una función gaussiana con una anchura de $\sigma = 80-120$ meV (c).

En los dispositivos optoelectrónicos, como las celdas solares orgánicas (OPV) o los OLED, los materiales funcionales son capas amorfas. No existe un orden de largo alcance en estas capas y el entorno químico de las moléculas individuales varía estadísticamente. Esto da lugar a una variación de la polarizabilidad del entorno y a una distribución estadística energética de los estados HOMO y LUMO dentro de la capa amorfa (**Figura 46b**). Para la descripción matemática de la distribución de los estados HOMO y LUMO, se puede introducir la densidad de estado $D(E)$, que sigue aproximadamente una función gaussiana con una anchura de $\sigma = 80-120$ meV.

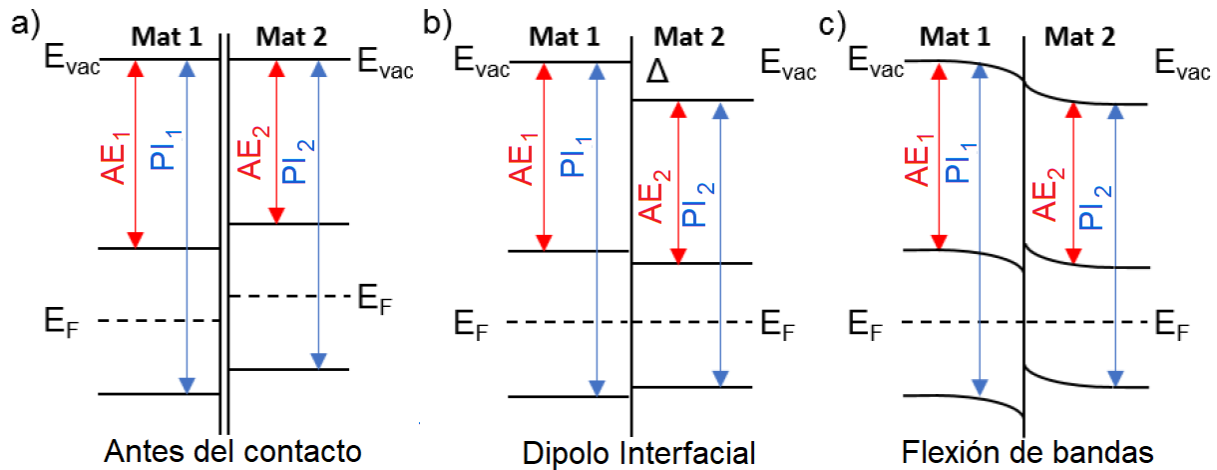


Figura 47. Formación de un contacto en una interfaz orgánica/orgánica antes del contacto (a), formación de un dipolo interfacial cuando está en contacto (b) flexión de bandas en caso de difusión de carga en la fase de contacto debido al cambio asociado en la densidad de portadores de carga (c). Esto no cambia la altura de las barreras energéticas para los electrones y los huecos.

El transporte de cargas en los semiconductores orgánicos difiere fundamentalmente de los semiconductores inorgánicos. Como consecuencia de la periodicidad de la estructura cristalina, en los semiconductores inorgánicos existen bandas y los electrones y huecos están deslocalizados en todo el sólido. En consecuencia, la movilidad de los portadores de carga en los semiconductores inorgánicos es muy elevada, por ejemplo, en el silicio y el germanio es de 1450 y 3900 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Así, los electrones de los semiconductores orgánicos están deslocalizados dentro de una sola molécula o cadena de polímeros y, por tanto, pueden moverse intramolecularmente con casi total libertad. Sin embargo, el transporte de carga intermolecular sólo es posible en el marco de los "saltos" de excitación térmica entre estados localizados, lo que limita enormemente la movilidad de los portadores de carga en los semiconductores orgánicos. [111] Este proceso de transporte de portadores se denomina transporte por saltos y la movilidad asociada puede describirse aproximadamente según el modelo de Bässler (**Ecuación 22**), como:

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(-C \left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2\right) \quad (22)$$

Donde μ_0 denota la movilidad de un semiconductor hipotético sin desorden, σ es la desviación estándar (anchura) de la densidad de estado, C es una constante de cálculo y T es la temperatura. La movilidad típica de los portadores de carga en los materiales orgánicos amorfos es $<10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y, por tanto, hay muchos órdenes de magnitud por debajo de la movilidad en los semiconductores inorgánicos. En los OLED, los portadores de carga deben ser inyectados desde los electrodos y el proceso que lo caracteriza se denomina inyección termoiónica y se describe

en la siguiente sección.

2.21. Interfaces en Dispositivos Electrónicos Orgánicos

Las barreras energéticas en la interfaz de dos materiales tienen una gran influencia en el transporte de cargas a través de la interfaz. Si se ponen en contacto dos materiales, en un primer paso se produce la alineación electrónica entre ambos materiales y, según la regla de afinidad de los electrones, las afinidades de los electrones de las fases en contacto determinan la altura de las barreras energéticas de formación. En el caso de la interfaz orgánica/orgánica, esto se denomina comportamiento de Anderson, y en el caso de las interfaces metálicas/orgánicas, comportamiento de Schottky-Mott. En el segundo paso de la formación del contacto, en caso de una diferencia de las energías de Fermi de las fases de contacto, puede producirse una transferencia de carga entre los materiales, donde las barreras energéticas pueden cambiar de nuevo.

A diferencia de estos modelos tan simples, en la realidad suele haber otros efectos en las interfaces que influyen directamente en la formación de las barreras energéticas:

- Las reacciones químicas en la interfaz pueden tener una influencia directa en las propiedades electrónicas de los dos materiales y, por tanto, en la formación de contactos;
- Si una molécula orgánica tiene un momento dipolar intrínseco y microscópico y tiene una orientación uniforme en la interfaz, se forma un dipolo de interfaz macroscópico;
- Las moléculas orgánicas cargadas o los materiales orgánicos con pares de electrones libres pueden inducir cargas especulares en los materiales del electrodo, lo que también conduce a la formación de un dipolo macroscópico interfacial.
- Las funciones de onda de los electrones de una superficie metálica atómicamente limpia llegan hasta el vacío. Por tanto, los electrones del metal tienen una cierta probabilidad de situarse por encima de la superficie, lo que se asocia a un dipolo permanente. Cuando se aplica un material orgánico a dicha superficie metálica, los electrones son forzados a volver al metal, cambiando el tamaño del dipolo. Este efecto se denomina efecto push-back (empujar hacia atrás).

Estos efectos no se tienen en cuenta en la discusión de la formación de contactos en estas secciones, sino que se discuten específicamente en la sección 2.24 donde se habla respecto a los materiales entre capas (interlayers).

2.22. Formación de Contactos entre Semiconductores Orgánicos

En la **Figura 47a** se muestra dos semiconductores orgánicos antes del contacto. Para ambos

materiales se muestran la energía de vacío E_{vac} , la energía de Fermi E_{F} , el potencial de ionización PI y la afinidad electrónica AE . El potencial de ionización y la afinidad electrónica se aproximan a los niveles HOMO y LUMO de los dos materiales.

Si los dos materiales se ponen en contacto, según el modelo de Anderson la diferencia de las afinidades electrónicas (es decir, el desplazamiento de los niveles LUMO en la interfaz) de los materiales determina la altura de la barrera energética para los electrones. Del mismo modo, la diferencia entre los potenciales de ionización (es decir, el desplazamiento de los niveles HOMO) en la interfaz de ambos materiales determina la altura de la barrera energética para los huecos. Si la posición de la energía de Fermi difiere en ambos materiales, en el segundo paso de la formación del contacto se produce una transferencia de electrones entre las dos fases de contacto hasta que se produce un E_{F} horizontal. El requisito previo para ello es que el material con mayor energía de Fermi tenga estados ocupados en el rango de energía de Fermi. De lo contrario, es posible una transferencia de electrones desde el punto de vista energético, pero no hay portadores de carga que puedan ser transferidos.

Si se produce una transferencia de electrones entre las fases de contacto, los estados en los que se encuentran los portadores de carga transferidos tras la finalización de la transferencia de carga son decisivos para la posterior formación del contacto. En principio, se pueden distinguir dos casos. Si existen estados interfaciales entre los materiales que los electrones transferidos pueden ocupar, se forma un dipolo interfacial y, por tanto, se genera una diferencia de potencial de contacto entre los dos materiales **Figura 47b**. Esto provoca un desplazamiento de la energía de vacío en la interfase y la altura de las barreras energéticas para los huecos (E_{b}^{p}) (**Ecuación 23**) y los electrones (E_{b}^{n}) (**Ecuación 24**) cambia por el tamaño del dipolo interfacial:

$$E_{\text{b}}^{\text{n}} = AE_1 - AE_2 + \Delta; \quad (23)$$

$$E_{\text{b}}^{\text{p}} = PI_2 - PI_1 - \Delta \quad (24)$$

En la **Figura 47c** se muestra el caso alternativo en el que los portadores de carga transferidos no ocupan estados en la interfaz, sino que se difunden en las fases de contacto. Esto cambia las densidades de portadores en los materiales cercanos a la interfaz, lo que conduce a un desplazamiento del potencial eléctrico según la ecuación de Poisson. Como resultado, los niveles de energía se desplazan con respecto a la energía de Fermi en la dirección de la interfaz con la llamada flexión de banda. La alineación electrónica en la interfaz y, por tanto, la altura de las barreras energéticas para los electrones y los huecos no se ve influenciada por dicha desviación de banda. Los dos efectos que aquí se discuten se observan con frecuencia en las interfaces orgánicas/orgánicas, ya que pueden estar presentes tanto un dipolo interfacial como

una desviación de banda.

2.23. Formación de Contacto Metal - Semiconductor Orgánico

En la física del estado sólido, la función de trabajo es el trabajo termodinámico mínimo (es decir, la energía) necesario para retirar un electrón del nivel de energía de Fermi de una superficie sólida a un punto del vacío inmediatamente exterior a la superficie sólida. La función de trabajo no es una característica del bulk del material, sino de una superficie (según la cara del cristal y la contaminación) y se define por la diferencia (**Ecuación 25**):

$$\Phi = -eV - E_F \quad (25)$$

donde $-e$ es la carga de un electrón, V es el potencial electrostático en el vacío cercano a la superficie y E_F es el nivel de energía de Fermi (potencial electroquímico de los electrones) dentro del material. El término $-eV$ es la energía de un electrón en reposo en el vacío cercano a la superficie. El E_F puede ser controlado directamente por el voltaje aplicado al material a través de los electrodos. En consecuencia, cuando se aplica un voltaje a un material, el potencial electrostático V producido en el vacío será algo menor que el voltaje aplicado, dependiendo de la diferencia de la función de trabajo de la superficie del material. El hecho de que V dependa de la superficie del material significa que la interfaz entre dos conductores distintos tendrá un campo eléctrico incorporado, cuando esos conductores estén en total equilibrio entre sí (eléctricamente en cortocircuito el uno con el otro, y con iguales temperaturas).

La formación de contactos en una interfaz de un material metálico y un material orgánico es más complicada en comparación con el caso de dos semiconductores orgánicos. Hay varios efectos que complican la descripción general de la aproximación de los niveles de energía. Entre los posibles efectos en una interfase metal/orgánico está la **fisisorción**, en la que las moléculas orgánicas se unen al metal mediante interacciones relativamente débiles, como las fuerzas de Van der Waals, y la **quimisorción**, en la que los orbitales moleculares del semiconductor orgánico se desplazan debido a fuertes interacciones con el metal y tiene una gran influencia en la estructura de bandas en la superficie de contacto. Si se produce una transferencia de carga en una interfaz metal/orgánico, siempre hay una interacción con la carga reflejada en el metal (mirror charge in metals). Mediante la repulsión de Pauli, la función de onda de los electrones libres del metal, que sale de la superficie del metal en el vacío, es empujada hacia atrás. La **Figura 48(a-b)** muestra el caso de la formación de contactos por simple fisisorción en una superficie metálica lisa.

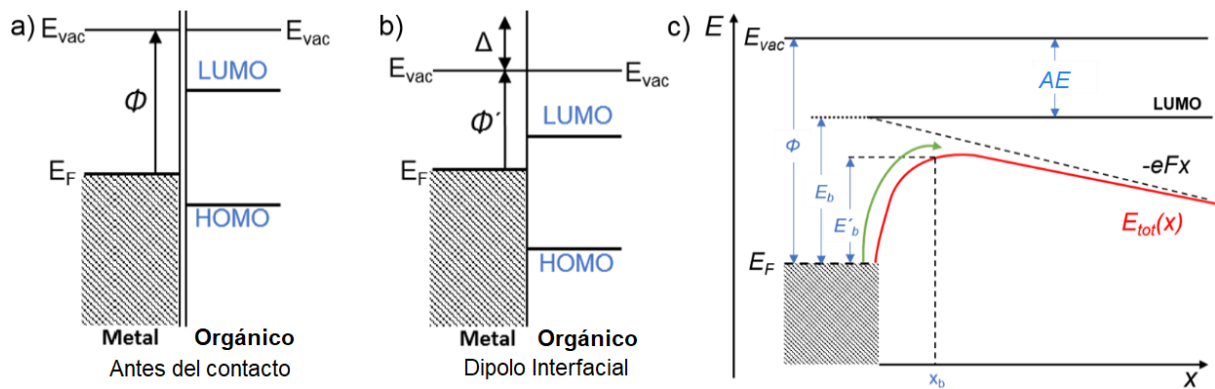


Figura 48. Diagrama energético de la inyección termoiónica de portadores de carga en un semiconductor orgánico. La barrera energética original E_b entre la energía de Fermi del electrodo y el nivel de transporte para los electrones en el semiconductor orgánico se reduce al valor de E'_b ($E_b - E'_b \sim 100 - 200$ meV) por el campo eléctrico aplicado durante la operación y la interacción del electrón con su carga reflejada en el electrodo. Los electrones inyectados desde el electrodo al semiconductor orgánico deben superar esta barrera energética bajo excitación térmica.

Mediante la fisisorción de moléculas orgánicas, la función de onda de los electrones del metal es empujada hacia atrás, y la función de trabajo se reduce así en la cantidad Δ a Φ' .

Para las barreras de potencial, esto significa que la barrera de inyección de electrones es menor y la barrera de inyección de huecos mayor de lo que se calcularía a partir de los valores del vacío. Dependiendo del tipo de absorción en la superficie del metal y de los materiales, este efecto puede ser más débil o más fuerte. En el caso de los electrodos de oro, se ha demostrado que, debido a este efecto, la función de trabajo puede cambiar entre 0.5 y 1.2 eV.

Desde una perspectiva más detallada desde el punto de vista energético, en un contacto metal-semiconductor, la desalineación energética entre el Φ y el LUMO (HOMO) del semiconductor, denominada barrera de Schottky, determina una barrera rectificadora para la inyección de electrones (o huecos). En la **Figura 47c** se ilustra esquemáticamente la situación energética en la interfase. En el caso de los semiconductores cristalinos tradicionales, esta barrera de inyección se cierra en el lado del semiconductor de la interfaz mediante la introducción muy controlada de dopantes, creando un contacto óhmico. Por desgracia, este enfoque no puede trasladarse a los semiconductores orgánicos. En la **Figura 48c** se muestra el contacto entre un electrodo con función de trabajo Φ y un semiconductor orgánico con afinidad electrónica (AE). Para entrar en el LUMO del semiconductor orgánico, los electrones deben superar térmicamente la barrera energética $E_b = -AE$. Durante el funcionamiento del dispositivo, sin embargo, esta barrera energética se reduce al valor E'_b , debido al campo eléctrico aplicado

externamente y a la interacción del electrón inyectado con su carga espejo inducida en el electrodo. Por lo tanto, la energía potencial total dependiente de la posición del electrón puede escribirse como la (**Ecuación 26**).

$$E_{\text{tot}}(x) = AE - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0\epsilon_r x} - eFx \quad (26)$$

Aquí el término medio corresponde a la energía potencial, que el electrón experimenta debido a la interacción con su carga espejo, mientras que el último término F considera la energía potencial del electrón en el campo eléctrico aplicado externamente. Si se determina por diferenciación de esta expresión $dE_{\text{tot}}/dx = 0$ el máximo de la energía potencial del electrón, $E_{\text{tot.max}}$ se encuentra a una distancia de $x_b = \sqrt{(e/16\pi\epsilon_0\epsilon_r F)}$ del electrodo. Con esto se calcula la barrera de energía realmente efectiva (**Ecuación 27**):

$$E'_b = \Phi - E_{\text{tot.max}} = \Phi - AE - \sqrt{\frac{eF}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} e = E_b - \sqrt{\frac{eF}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r}} e \quad (27)$$

La permitividad relativa ϵ_r de los semiconductores orgánicos es de ~ 3 . Si se utiliza este valor en la **Ecuación 26** nos dará un valor típico para el campo eléctrico en un OLED de $F = 3 \times 10^{-5}$ V/cm (tensión aplicada externamente de 3 V a un espesor de capa de 100 nm), encontrándose una reducción en la barrera energética original E_b por un valor de aproximadamente de 120 meV. Durante la inyección de cargas en el semiconductor orgánico los electrones tienen que superar la barrera energética E'_b por excitación térmica. Sin calcular la derivada exacta, la corriente de inyección asociada depende exponencialmente de la altura de la barrera energética E'_b (**Ecuación 28**):

$$j \propto T^2 \exp\left(\frac{E'_b}{k_B T}\right) \quad (28)$$

Donde j es la densidad de corriente.

Por último, cabe señalar que la formación de contactos está influida por muchos factores y que, dependiendo del material, pueden formarse estados diferentes y diversos. Sin embargo, esto también demuestra que las barreras de inyección se pueden manipular y que se pueden desarrollar sistemas de materiales específicos con las barreras de potencial más bajas posibles. En el caso de los OLED, la inyección de portadores de carga se ve facilitada por la inserción de capas intermedias.

2.24. Propiedades Funcionales de las Capas Intermedias

Para maximizar la inyección o extracción de carga, la barrera de energía $E_b = -AE$ entre la

energía de Fermi del electrodo y el LUMO del semiconductor orgánico debe minimizarse según la **Ecuación 26**. En los dispositivos de semiconductores inorgánicos, el dopaje diferencial es un enfoque común para hacer contactos óhmicos. Sin embargo, es difícil aplicar este enfoque en los semiconductores orgánicos y se utiliza una estrategia diferente para extraer o inyectar portadores de carga. Una posibilidad para ello es el uso de electrodos con baja función de trabajo (para los electrones) o alta función de trabajo (para los huecos). En el pasado, se utilizaban metales alcalinotérreos como el magnesio, el calcio y el bario como materiales de electrodos. Sin embargo, estos materiales son muy reactivos debido a su baja función de trabajo, no pueden producirse a partir de la fase líquida y se oxidan con pequeñas cantidades de oxígeno y agua, lo que afecta la vida útil de los dispositivos. Además, se ha demostrado en la literatura que las monocapas de estos metales pueden suprimir la fluorescencia de los materiales emisores orgánicos, lo que limita la eficiencia de los OLED.

Una alternativa a estos es el uso de un metal con una función de trabajo mayor en combinación con un material adicional de inyección/extracción de carga entre el electrodo y el semiconductor orgánico. La presencia de una capa intermedia en un dispositivo OLED u OPV influye no sólo en las barreras de inyección/extracción, sino también en el campo incorporado en el dispositivo, en la recombinación de la carga superficial (especialmente importante para los OPV) y en la energía superficial.

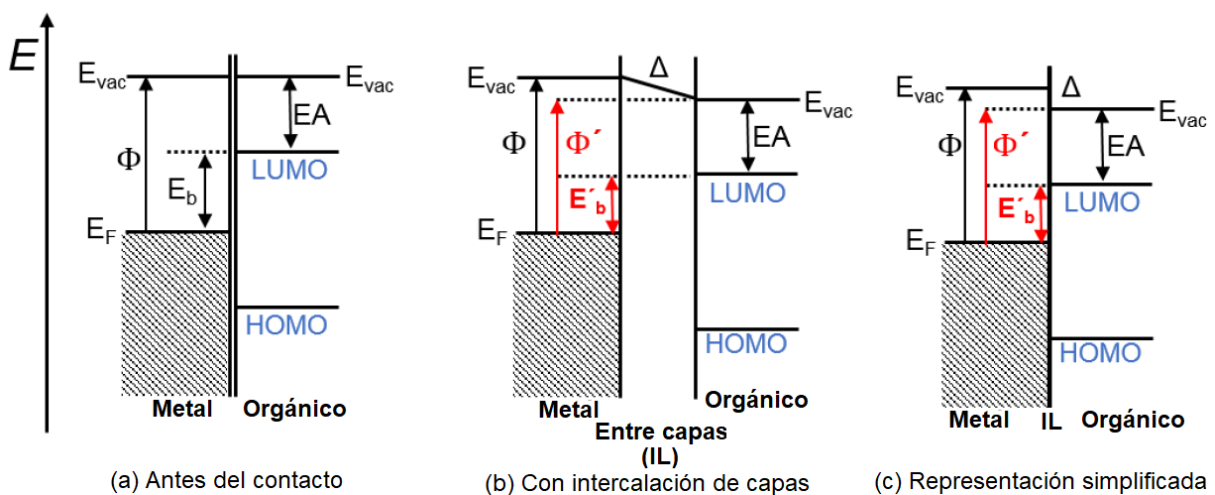


Figura 49. Reducción de la función de trabajo de un electrodo por un dipolo interfacial. La funcionalidad de muchas capas de inyección/extracción de electrones se atribuye a la formación de un dipolo interfacial entre el electrodo y la capa activa. Esto reduce efectivamente la función de trabajo del electrodo y, por tanto, también la altura de la barrera energética E_b para la inyección/extracción de electrones.

2.25. Fundamentos de las Capas Orgánicas Intercaladas (Organic

Interlayers)

Recientemente, se ha investigado un gran número de intercapas orgánicas procesables en solución para su uso en dispositivos electrónicos orgánicos. Algunos polímeros, como el polímero conductor compuesto poli(3,4-etilendioxitiofeno)-sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS) para la inyección/extracción de agujeros, pueden intervenir en la barrera energética con su propia función de trabajo, lo que permite una barrera energética más baja. La modulación de la barrera de energía puede realizarse introduciendo una monocapa orgánica autoensamblada (Self-Assembled Monolayer - SAM) con un dipolo intrínseco en la interfaz del electrodo para controlar las energías de la interfaz. El modelo del efecto SAM en un electrodo ha sido ampliamente estudiado y es con buena aproximación un modelo para muchas intercapas orgánicas dipolares. Las moléculas SAM con un momento dipolar permanente se utilizan para ajustar la función de trabajo del sustrato. Debido a la orientación uniforme de las moléculas SAM en la monocapa, este momento dipolar molecular μ^{\rightarrow} da lugar a un momento dipolar macroscópico ρ^{\rightarrow} y puede ser diseñado para maximizar sus efectos. En la **Figura 49a** se muestra el diagrama de energía de un contacto metal/orgánico sin la capa de EIL (Electron Injection Layer) entre el electrodo y el semiconductor orgánico.

Sin la capa EIL, la barrera energética para la inyección (o extracción) de electrones se determina en una primera aproximación por la diferencia entre la función de trabajo del electrodo y la afinidad de los electrones del semiconductor. Si se aplica una SAM al electrodo como capa intermedia (**Figura 49b**), el momento dipolar macroscópico ρ^{\rightarrow} conduce a la formación de un dipolo interfacial y, por tanto, a un desplazamiento de la energía de vacío. Como resultado, la función efectiva de trabajo del electrodo y la altura de la barrera de energía cambia a (**Ecuación 29 y 30**):

$$\Phi' = \Phi + \Delta; \quad (29)$$

$$E'_b = E_b + \Delta \quad (30)$$

En la **Figura 49c** se muestra Φ y Φ' en una representación muy utilizada en la literatura para interfaces en dispositivos orgánicos. Dependiendo de la dirección del momento dipolar permanente ρ^{\rightarrow} , las SAM pueden utilizarse tanto para aumentar (inyección de huecos) como para reducir (inyección de electrones) la función de trabajo de los electrodos. Además de las energías de interfaz, las SAM también pueden cambiar la humectabilidad de la superficie del sustrato. Los cambios en la humectabilidad pueden afectar a la morfología de la película, lo que posteriormente se traduce en cambios en la eficiencia de separación de cargas y en las

propiedades de transporte de estas.

2.26. Principio de Funcionamiento de los OLED

En el caso más sencillo, un OLED está formado por un semiconductor orgánico, que se dispone entre un ánodo y un cátodo (**Figura 50**). Por lo general, se utiliza una estructura tipo "sándwich", en la que el ánodo, el semiconductor orgánico y el cátodo están dispuestos verticalmente. Durante el funcionamiento, los huecos (h) se inyectan desde el ánodo en el HOMO y los electrones se inyectan desde el cátodo en el LUMO del semiconductor orgánico. En la capa semiconductor los portadores de carga inyectados forman excitones y como resultado de la recombinación radiativa se emiten fotones, lo que implica que uno de los dos electrodos debe ser (semi) transparente para que los fotones emitidos puedan salir del OLED. Dado que los semiconductores orgánicos no tienen portadores de cargas libres intrínsecos, la disposición del ánodo, el semiconductor orgánico y el cátodo puede describirse físicamente como una estructura metal-aislante-metal. La **Figura 47(a-c)** muestra esquemáticamente las transiciones ánodo-semiconductor-cátodo para diferentes voltajes. Los tres materiales tienen una energía de vacío común antes de que los materiales entren en contacto o cuando el circuito está abierto. Si los electrodos están conectados por un circuito externo, la tensión V_{bi} cae a través del semiconductor orgánico debido a la diferencia en la función de trabajo (**Ecuación 31**):

$$V_{bi} = 1/e (\Phi_C - \Phi_A) \quad (31)$$

Aplicando una tensión externa, esta tensión interna puede ser compensada y en el caso de $V_{ext} > -V_{bi}$ hay un flujo de corriente. Parte de los portadores de carga inyectados por los electrodos forman excitones debido a la atracción de Coulomb, que se recombinan bajo la emisión de fotones. Como se ha descrito en los apartados anteriores, normalmente se desean contactos no resistivos. Mediante el uso de capas especiales de inyección de agujeros y electrones (HIL o EIL), los niveles de energía pueden ajustarse según la función de trabajo de los electrodos para conseguir contactos óhmicos. Las capas de inyección reducen las barreras de potencial a la capa emisora y contribuyen a reducir la tensión (voltaje) de funcionamiento del OLED.

Por otra parte, la radiación electromagnética suele medirse mediante magnitudes radiométricas, como la energía de radiación, que describe la energía de un determinado número de fotones, o el flujo de radiación Φ_e , que indica la energía de radiación por tiempo. Sin embargo, si el receptor de la luz no es un detector técnico, sino fuentes de luz diseñadas para el ojo humano, se utilizan unidades fotométricas. La razón es que los receptores del ojo humano tienen

diferentes sensibilidades para diferentes longitudes de onda. La conversión de unidades radiométricas a fotométricas se realiza ponderando la curva de luminosidad $V(\lambda)$, que, según la Commission Internationale De l'Éclairage (CIE), representa la sensibilidad del ojo humano a la luz del día. En condiciones de poca luz, la sensibilidad a la visión nocturna cambia $V'(\lambda)$. Así, las cantidades radiométricas a longitud de onda fija se multiplican por $V(\lambda)$ y un factor $K=683$ lm/W cuando se calcula en unidades de SI. A partir del flujo radiante radiométrico, el equivalente fotométrico, el flujo luminoso Φ_v , puede calcularse así con la unidad lumen (lm) sobre la base de (**Ecuación 32**):

$$\Phi_v = K \int V(\lambda) \Phi_e(\lambda) d\lambda \quad (32)$$

La luminancia L_v es la cantidad relevante cuando la radiación de un elemento de superficie plana $\cos(\theta)dA$, típica de los OLED, se emite con un cierto ángulo θ desde su dirección normal a través de una abertura con el ángulo sólido $d\Omega$ en un ángulo determinado. La luminancia con la unidad cd/m^2 se calcula en base a la **Ecuación 33**:

$$L_v = d I_v / \cos(\theta) dA \quad (33)$$

Donde I_v es la intensidad luminosa en candela ($\text{lm/sr}=\text{cd}$) que mide el flujo luminoso diferencial $d\Phi_v$ que se emite en un ángulo sólido diferencial $d\Omega$.

En el contexto de este trabajo, si no lo mencionamos explícitamente, sólo hemos utilizado cantidades fotométricas. La caracterización optoelectrónica de los OLED se realiza relacionando las magnitudes fotométricas con la corriente y el voltaje necesario para el funcionamiento de los dispositivos. [105 – 111] De este modo, se determinan parámetros específicos que permiten una comparación precisa entre diferentes materiales emisores. Por lo tanto, el término eficiencia se interpreta de forma diferente. La eficiencia de la corriente η indica la relación entre la luminancia y la densidad de corriente J en cd/A . Para comparar el consumo de energía de los dispositivos, se utiliza la eficacia luminosa η_P , que establece el flujo luminoso emitido hacia delante en relación con la potencia eléctrica requerida P . La eficacia luminosa se expresa en lúmenes por vatio (lm/W). Así mismo, la tensión de encendido V_{on} se define como el valor de la tensión necesaria para alcanzar 1 cd/m^2 . La tensión de encendido puede utilizarse para estimar el campo interno y las barreras de inyección.

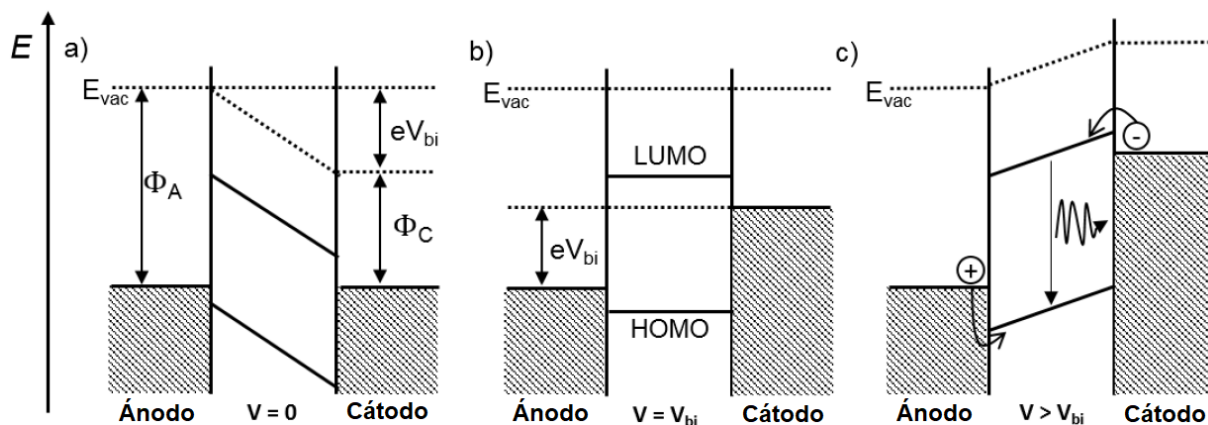


Figura 50. (a) Diagrama esquemático de una transición ánodo / semiconductor / cátodo en cortocircuito cuando la energía de Fermi se alinea. (b) Funcionamiento sin carga cuando la tensión aplicada corresponde a la tensión interna V_{bi} . (c) Transición a la tensión aplicada hacia adelante que supera la tensión interna y los portadores de carga pueden inyectarse en el semiconductor, formando allí excitones y recombinaciones radiantes.

CAPÍTULO III

Antes de desarrollar el presente capítulo es importante tener en cuenta que, para el estudio y aplicación del (1) óxido de grafeno reducido, (2) óxido de grafeno y (3) el pigmento de ayrampo se necesita dividir este capítulo en tres partes, de los cuales, los dos primeros están estrictamente ligados ya que tienen en común la misma materia prima y el tercero es la continuidad de la aplicación de materiales orgánicos fotoluminiscentes, pero en este caso extraídos de fuentes naturales con potencial aplicación en dispositivos lumínicos como OLED.

Además, este capítulo tiene por objetivo dar a conocer los métodos experimentales llevados a cabo para obtener los materiales con base en el grafito y el ayrampo.

- Contexto en el cual se desarrolló la metodología para la fabricación de sustratos conductores de polietileno tereftalato recubiertos solamente con óxido de grafeno reducido.

No hace mucho tiempo atrás, se desarrolló la fabricación de dispositivos electrónicos flexibles, transparentes y táctiles, hechos con electrodos de grafeno [112-117]. Una de las áreas de interés de esa investigación ha sido la producción en masa de películas delgadas conductoras de grafeno de gran área (tamaño) y bajo costo, con buenas características eléctricas, ópticas y mecánicas [118]. Como se sabe, el grafeno tiene una gran superficie específica teórica ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), alta movilidad intrínseca ($200\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), alto módulo de Young ($\sim 1.0 \text{ TPa}$) y conductividad térmica ($\sim 5000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), entre otras propiedades físicas [119]. Estas características lo hacen adecuado para ser utilizados en la fabricación de celdas fotovoltaicas, diodos orgánicos emisores de luz, pantallas inteligentes táctiles, etc. Sin embargo, los intentos para obtener electrodos flexibles utilizando óxido de grafeno han llevado a los investigadores a mezclar este material con otros compuestos como nano barras de plata, celulosa, silicio, etc. [120-122]. Estos han mejorado en ciertos porcentajes las propiedades conductivas del grafeno químicamente modificado [123] haciéndolo en algunos casos más eficiente que los electrodos de óxido de indio y estaño (ITO) [124]. Haciendo un paréntesis, no hay que olvidar que los electrodos de grafeno de alta calidad son usualmente preparados por la técnica de Deposición Química de Vapor [125, 126] dando como resultado un excelente producto con buenas características optoelectrónicas y de gran área, pero la desventaja de este método es que requiere el uso de gas metano como precursor y un soporte que pueda resistir temperaturas de hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Además, se requiere de otras técnicas para transferir la fina película de grafeno a otros sustratos (silicio, polímeros, vidrios, etc.) lo que lo hace muy caro y requiere mucha mano de

obra. Por otra parte, los polímeros industriales sintéticos, como el polietileno tereftalato, se están produciendo actualmente de materia prima obtenido de un proceso de reciclaje de estos, ya que lo podemos encontrar en todos los productos de uso cotidiano [127] y con el objetivo de reducir su impacto en el medio ambiente. Como se ha visto en el capítulo anterior, el óxido de grafeno [128] se caracteriza por tener grupos funcionales como el carboxilo, carbonilo e hidroxilo, lo que da lugar a redes defectuosas que disminuyen sus propiedades eléctricas en comparación al grafeno prístino. Sin embargo, estos grupos funcionales oxigenados pueden ser eliminados por diferentes métodos fisicoquímicos de reducción [129, 130], dando lugar a la formación de óxido de grafeno reducido, el cual, tiene una mayor conductividad eléctrica. De acuerdo a lo revisado, sugerimos que la facilidad de obtener grafeno a partir del óxido de grafeno mediante un proceso de solución es la ruta de producción más sencilla, tiene un costo excepcionalmente bajo y nos brinda la alternativa de ensamblar fácilmente estructuras de grafeno (escamas) en sustratos flexibles de polietileno tereftalato de origen reciclado [131, 132]. Por lo tanto, la dispersión del grafeno químicamente modificado en solución facilita el ensamblaje de las láminas atómicamente finas con arquitecturas macroscópicas altamente ordenadas que de otra manera son difíciles de hacer. Además, como se menciona en la sección 2.7, la ventaja que nos ofrece el método químico es la obtención de escamas con un tamaño lateral que va desde cientos de nanómetros hasta unas pocas micras, lo que hace de las escamas de grafeno un producto viable para aplicaciones en electrónica [133] dependiendo siempre y cuando de sus buenas características ópticas.

- Contexto en el cual se desarrolló la metodología para la síntesis de partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno.

Los materiales fotoluminiscentes fabricados a partir del carbón han generado una atracción en el campo de la medicina y los materiales avanzados [134, 135] esto debido a que ofrecen la alternativa para sustituir a los materiales fotoluminiscentes inorgánicos hechos de compuestos tóxicos como el cadmio [136, 137], además con la característica de ser biodegradables; abriendo nuevas puertas para la investigación del óxido de grafeno en el campo de los biomarcadores. Ello nos llevó primeramente a revisar el constante desarrollo de las nuevas tecnologías que se han generado con los diferentes alótropos del carbón con el objetivo de promover una vía sustentable, ecológica y barata en comparación con otros materiales; [138] encontrando aquí como principal estrella al grafito quien en los últimos años ha llamado la atención de manera sobreabundante debido a que partir de esto podemos obtener el grafeno. A partir de esto, una variedad de materiales carbonosos como nano compósitos [139, 140], sensores químicos,

térmicos [141, 142], origamis [143], electrodos para baterías [144 - 146], super capacitores flexibles [147, 148] y otros han sido fabricados trayendo consigo una alternativa eco amigable y sustentable para el desarrollo de nuevos componentes para la electrónica, biomédica [149], ambiente, etc. En este contexto, hemos visto la necesidad de ir más allá del grafeno u óxido de grafeno reducido, enfocándonos principalmente en sus características físicas (ancho de banda), químicas (grupos oxigenados en su estructura) y morfológicas (tamaño) partiendo solamente del óxido de grafeno [150]. De acuerdo a la literatura, resumida en la sección 2.14, la propiedad de fotoluminiscencia en el grafeno se puede obtener controlando el intervalo de su band gap (E_g), puesto que el ancho de banda prohibida puede ajustarse por el tamaño, forma y fracción de los dominios sp^2 en la matriz sp^3 a través de la incorporación de grupos químicos funcionales a la estructura cristalina hexagonal del grafeno [151]. Además, se conoce que el grafeno presenta fotoluminiscencia durante un proceso de termalización con electrones calientes y no termalización comprobando que la fotoluminiscencia en el grafeno tiene una naturaleza térmica, calculado por el espectro de flujo radiante ($F(\hbar\omega)$) representado por el siguiente modelo de emisión térmica **(34)** [152]:

$$F(\hbar\omega) = \tau_{em} E(\hbar\omega) \frac{\omega^3}{2\pi^2 c^2} / \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{\mathfrak{R}_B T_{em}}\right) - 1 \right] \quad (34)$$

Donde $F(\hbar\omega)$ es la emisividad, τ_{em} es el tiempo de emisión efectiva para cada pulso de excitación, T_{em} es la temperatura efectiva de emisión y \mathfrak{R}_B es la constante de Boltzmann. Por otro lado, en el óxido de grafeno el E_g puede ser calculado a partir del espectro UV-Visible utilizando la ley de Planck o la ecuación de Tauc **(Ecuación 35)** [153] dado por:

$$\omega^2 \varepsilon = (\hbar\omega - E_g)^2 \quad (35)$$

Donde ε es la intensidad de la absorción, ω ($2\pi/\lambda$) es la frecuencia angular de la radiación incidente y E_g es el band gap óptico, esta ecuación además se utiliza para analizar la variación del E_g del óxido de grafeno con respecto al tiempo de eliminación de sus grupos funcionales (fenol, carbonilo, epóxido y alcohol terciario) en el material. Ello debido a que normalmente los procesos de obtención de materiales carbonosos fotoluminiscentes implican el uso de procesos avanzados como la pirólisis en el cual se necesita una atmósfera inerte además de la incorporación de surfactantes como la polyethyleneimine (PEI) y donde es necesario monitorear estos grupos funcionales. Por otra parte, nuestra síntesis nos llevó a preguntarnos ¿qué sucede con este material fotoluminiscente en solución al dejarlo secar al medio ambiente? Ya que pensábamos que se podría encontrar otra aplicación a estos residuos si se encontrará algo novedoso debido a que es un material carbonoso y al momento de secarse pueden formar

poros entre sí y proponerlos como materiales porosos debido a que estos tienen un amplio uso en el campo de la catálisis, electrónica, adsorción y medio ambiente, y que para su fabricación usan diferentes precursores como la sacarosa [154], el cual implica además un proceso de polimerización y uso de moldes mesoporosos de silica o zeolita Y [155, 156], calcinándolos a una temperatura de 500 a 1000 °C en atmósfera inerte demandando un alto consumo de energía, hecho contrario que se podría conseguir con las partículas fotoluminiscentes secas de óxido de grafeno.

- Contexto en el cual se desarrolló la metodología para la extracción del pigmento de ayrampo, posterior purificación de su molécula fotoluminiscente y la aplicación de esta en un OLED.

Continuando con la investigación de la fotoluminiscencia en los materiales orgánicos decidimos realizar el estudio de esta propiedad en pigmentos naturales provenientes de semillas, ya que, estos también poseen grupos funcionales orgánicos que pueden ser aprovechados para buscar alguna ventaja en el funcionamiento de un dispositivo orgánico emisor de luz. Las publicaciones científicas que abarcan este campo no han sido muchas, hasta el término de esta tesis, algunas reportan el uso de materiales biocompatibles provenientes de fuentes naturales en la industria lumínica, los cuales recomiendan seguir con la búsqueda continua de nuevos materiales electroactivos eco-amigables, cuyas propiedades se ajusten a la fabricación de diodos inorgánicos, orgánicos y celdas electroquímicas emisoras de luz (ILED, OLED y LEC) a través de técnicas de recubrimiento que se pueden llevar a escala industrial como por ejemplo la técnica de inkjet printing, doctor blade y spray coating. [157-159] Caso contrario sucede con la aplicación de los pigmentos naturales en las celdas solares sensibilizadas con colorantes, aquí hay un gran número de publicaciones científicas utilizando diferentes colorantes extraídos de hojas, tallo, flores, semillas y cortezas de plantas utilizándolos principalmente en el dispositivo como fotosensibilizadores [160, 161] y en sensores electrónicos como indicadores colorimétricos [162]. Esto hizo que prestáramos interés en el estudio de los pigmentos electroactivos provenientes de las plantas (en especial de sus semillas) debido a que estos poseen moléculas orgánicas y complejos metal-orgánicos que pueden ser extraídos a través de técnicas de cromatografía líquida de alta performance (HPLC) debido a los fluoróforos que lo caracterizan [163,164]. Es importante resaltar que esta técnica demanda un alto costo por usar equipos de alta gama.

En este contexto, llevamos a cabo el estudio del pigmento de la semilla de la planta del ayrampo (*Opuntia soehrensii*), fruto similar a la tuna, encontrando en muchos reportes que este era

utilizado desde las épocas precolombinas en el Perú por tejedores y artesanos, quienes aprovechaban su color rojo púrpura intenso para teñir sus obras textiles y cerámicas. [165, 166] Además, este pigmento también se usa en la industria de alimentos como materia prima para la obtención de la betanidina (E-162) el cual es un potente antioxidante contra los radicales piróxilo y óxido nítrico. [167] Esto hizo que nos profundicemos aún más en el estudio de las betalainas, previo al análisis de las fracciones del extracto del ayrampo. Descubriendo que las betalainas son pigmentos vacuolares siendo un conjugado del cromóforo ácido betalamínico, derivado a partir del 3-(3,4-dihidroxifenil) alanina (DOPA) por un mecanismo oxidativo al abrir el anillo 4,5-extradiol. Debido a sus amplias variedades, las betalainas (sección 2.16.1.3) se subdividen en dos grupos, betacianinas y betaxantinas (**Figura 42**). El pigmento más estudiado dentro de este grupo es la betanina, el cual pertenece al grupo de las betacianinas y su estructura química está representada por la betanidina. Esta tiene dos radicales R1 y R2 (**Figura 42**), enlazados al carbono número 5 y 6 respectivamente por un radical –OH (R1= OH, R2= OH) o un radical β -D-glucosa reemplaza al R1 y un radical –OH reemplaza al R2; con estos radicales la betanina forma una gran variedad de pigmentos cada uno con diferentes propiedades fotónicas. [168, 169] Sin embargo, no todas las betalainas del grupo de las betacianinas emiten luz fría, esto producida por el proceso de fotoluminiscencia, a la betanina purificada se le considera como una excepción, esta emite en otra región, siendo su valor más bajo que el de la indicaxantina al ser excitado con una longitud de onda de 535 nm teniendo un pico de emisión a 608 nm. [170, 171]. Debido a que las betacianinas absorben una longitud de onda (λ) casi de igual valor al verde por su actividad fotoquímica, su uso se ha visto masificado en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos tipo Graetzel, teniendo como fuente de materia prima de betalainas y antocianinas a las frutas y verduras (betarraga, uvas, moras, etc.) [172]. Además, debido a su alta capacidad oxidativa, las betalainas y compuestos fenólicos, encontrados en la betarraga, han sido utilizadas como medicina natural llegando a generar propiedades antimicrobianas en el paciente. [173- 175]

Es por ello, que teniendo en cuenta todo lo antes mencionado, nos hemos visto en la necesidad de seguir un procedimiento metodológico que nos permita extraer de manera eficiente el pigmento de la semilla sin que este se degrade y mediante una técnica de purificación de bajo costo aislar la fracción fotoluminiscente para luego aplicarlo como una capa emisora de luz dentro de un OLED involucrando técnicas de fabricación que se usan a escala industrial.

Métodos Experimentales

Este capítulo introduce la síntesis y extracción química de los materiales elaborados a través de diferentes métodos químicos. Se explicará de manera detallada mediante gráficas e imágenes los procesos de obtención de:

1. Las películas delgadas conductoras de óxido de grafeno reducido teniendo como sustrato soporte al polietileno tereftalato.
2. Las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno y la obtención de materiales nanoporosos a partir de estos al dejarlos secar al medio ambiente.
3. El fluoróforo de betanina (2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina) a partir del pigmento de ayrampo y su aplicación como capa de emisora de luz en un OLED.

Así mismo, las variables determinadas en cada objetivo serán corroboradas mediante el uso de diferentes equipos de caracterización de alta gama.

Es importante mencionar que la mayoría de los procesos de síntesis y extracción de los diferentes materiales y sus caracterizaciones incluyendo a los diodos orgánicos emisores de luz fueron llevados a cabo en los laboratorios de las siguientes universidades:

- Universidad Nacional de Ingeniería, Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias, Lima, Perú.
- Newcastle University, School of Natural and Environmental Sciences, Newcastle, UK.
- Karlsruhe Institut für Technologie, Lichttechnisches Institut, Karlsruhe, Alemania.
- Universität Heidelberg, Organisch – Chemisches Institut, Heidelberg, Alemania
- Innovation Lab, Heidelberg, Alemania.

3.1. Síntesis del Óxido de Grafeno

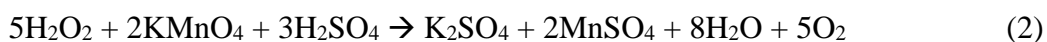
El polvo de grafito utilizado para la síntesis de óxido de grafeno, fue comprado de la empresa Sigma Aldrich, el tamaño promedio del grano fue de 25 μm . Este fue sometido a un pretratamiento, el cual consistió en llevar 2 g de polvo de grafito, a un vaso de 250 mL equipado con una pastilla magnética, agregándole luego ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 95%, Merck) y ácido nítrico (HNO_3 , 65%, Merck), estos fueron mezclados y agitados por 24 h bajo una campana extractora. Una vez completada las 24 h, se agregó 80 mL de agua desionizada o agua destilada y se agitó por $\frac{1}{2}$ h más (la reacción química es exotérmica). Luego se procedió a filtrar la mezcla utilizando un papel filtro de 125 mm de diámetro (Cat. No 1004 125), un vaso de 600 mL y un embudo de vidrio, continuando ahí mismo con el lavado mediante la incorporación de 160 ml de agua desionizada dividido en 4 lavadas de 40 mL cada una. Se puede apreciar que el grafito pretratado, muestra un brillo distinto al del material inicial. El siguiente paso es llevar a este grafito pretratado y filtrado a secar a un horno de vacío por 45 minutos (-70 cm Hg y 80 °C). Se recomienda que después de filtrar y lavar la pasta húmeda sea trasladado a una luna de reloj para evitar que durante el secado se adhiera al filtro de papel y no haya problemas al momento de retirarlo para ser pesado. El peso total de grafito pretratado fue de 2.75 g y se procedió a llevar toda esta cantidad a un tratamiento térmico por 2 minutos a 300 °C, teniendo como resultado un peso final de grafito pretratado igual a 2.26 g debido a que durante el calentamiento parte de la muestra se transformó en monóxido de carbono o dióxido de carbono, es por ello que es muy importante controlar la temperatura y el tiempo de exposición del material durante el tratamiento térmico. [176]

La muestra total de grafito pre tratado fue llevado al método modificado de Hummers and Offeman [177] para ser convertido en óxido, el cual tomará el nombre de óxido de grafito.

Ello consistió en mezclar grafito pretratado con ácido sulfúrico en un vaso de 600 mL equipado con un agitador magnético bajo una campana extractora de gases, luego de 6 minutos se agrega lentamente permanganato de potasio (KMnO_4 , grado analítico, Merck) (más que una reacción estequiométrica es para llevar a la mezcla a una extrema oxidación), hay que tener mucho cuidado al agregar el KMnO_4 debido a que si se agrega de una manera brusca la temperatura se incrementará pudiendo causar daños físicos debido a que la reacción es muy exotérmica. La mezcla se dejó agitar por un tiempo de 24 h – 28 h, esto es importante, ya que a más tiempo de agitación habrá mejor y mayor formación de grupos funcionales oxigenados en los enlaces de carbono-carbono contenidos en la masa del grafito pretratado, llevando a la intercalación de las hojas de grafeno contenidos en la estructura cristalina del grafito. Se puede observar después

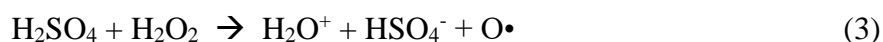
del tiempo de agitación que el color y volumen de la mezcla cambia y aumenta respectivamente, debido a la incorporación de grupos oxhidrilos, carbonilos e hidroxilos, a la estructura del grafito (óxido de grafito). Antes del siguiente paso se recomienda rodear externamente al recipiente con hielo y continuar con la incorporación de 180 mL de agua desionizada, como la reacción es exotérmica, se recomienda hacerlo de una manera muy lenta, y finalizando este paso se deja agitar la solución por 30 minutos más. Después de esto se observará que el color marrón morado cambia a un color marrón amarillento, el cual es un buen indicador para adicionar lentamente peróxido de hidrogeno (H_2O_2 , 35%, Merck) a la mezcla con el objetivo de detener la reacción de oxidación y reducir el exceso de KMnO_4 , agitándola por otros 30 minutos más.

La función del H_2O_2 es reducir el permanganato púrpura residual a sulfato de manganeso soluble incoloro, haciendo que la suspensión se vuelva de color amarillo brillante, esta reacción (**Reacción química 2**) se da de la siguiente manera.



Así, un color más brillante significa que se reducen más iones residuales de permanganato, y viceversa. Es importante tener en cuenta la concentración de peróxido de hidrogeno ya que este provoca un gran número de radicales de carbono π -conjugados en el óxido de grafeno por la reacción de los radicales hidroxilos del peróxido con los dobles enlaces π -conjugado del plano interrumpido de la hoja de grafeno.

Es necesario mencionar también que el radical oxígeno libre, proveniente de la reacción del H_2SO_4 y H_2O_2 (**Reacción química 3**), es un oxidante muy reactivo y extremadamente potente, capaz de disociar todo tipo de enlaces de carbono elemental. Esta reacción es muy violenta, por lo que la mayoría de los compuestos orgánicos se descomponen fácilmente en dióxido de carbono en pocos minutos sin que queden materiales visibles. Sin embargo, las proporciones $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ en la síntesis de nuestro óxido de grafeno no son tan altas como las usadas en la preparación de una solución Piraña (3:1) y parte del H_2O_2 se utiliza para convertir el KMnO_4 en K_2SO_4 y MnSO_4 , por lo que los efectos pueden parecer insignificantes.



Luego de tener en cuenta estas consideraciones, la solución final de óxido de grafito en suspensión fue llevado a unos tubos cónicos de 10 – 15 mL de volumen para ser centrifugados a 4000 rpm por 30 minutos, se retiró el líquido de cada tubo en un vaso y se lavó el precipitado con una solución de ácido clorhídrico (proporción en volumen de 9:1 de agua desionizada:

ácido clorhídrico) por 25 minutos cada lavado, esto para cada tubo, repitiendo el proceso por siete veces. Los líquidos restantes de cada lavada son guardados ya que tienen óxido de grafeno en suspensión a diferentes grados de pH. Después de la lavada N° 7, se procede a enjuagar el material sólo con agua desionizada o agua ultrapura, hasta que el pH llegue a 6.7 - 7, esto aproximadamente se da en el lavado N° 29, hay que tener en cuenta que mientras se va lavando el volumen del precipitado aumenta (se expande) y va cambiando de color (de marrón claro a marrón oscuro). Luego de este proceso de lavado se puede filtrar el material de cada tubo y llevarlo a secar a un horno desecador por 6 h a una temperatura de 50 °C, pero se recomienda que antes de realizar este paso el óxido húmedo del filtro de papel se retire a una luna de reloj u otro recipiente de vidrio, para evitar tener restos papel filtro en el producto final y se complique su aislamiento debido a que el óxido de grafeno seco se endurece (**Figura 51**).

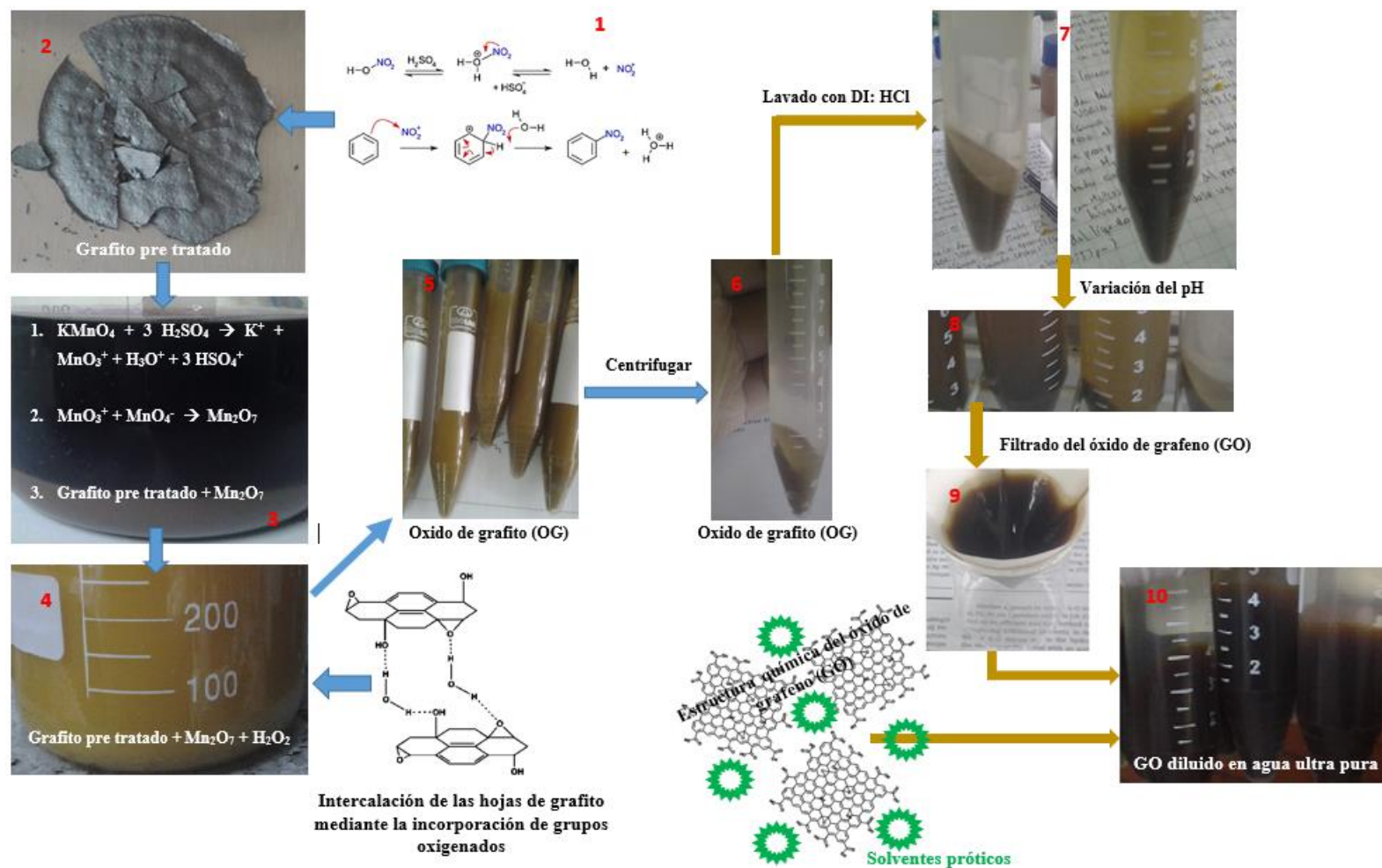


Figura 51. Esquema de la obtención del óxido de grafito y óxido de grafeno, a partir de polvo de grafito usando el método modificado de Hummers and Offeman, el cual consistió en la oxidación previa del grafito (1 -3), llegando a formar el óxido de grafito (4 – 5) el cual después de centrifugar y lavar repetidas veces (6 – 8) fue filtrado y secado (9) hasta obtener las hojas de grafeno químicamente modificadas (óxido de grafeno) suspendidas en solventes próticos como agua y etanol (10).

3.2. Fabricación de los Sustratos Conductores de Polietileno Tereftalato

Los sustratos de polietileno tereftalato con dimensiones de 2.5 x 2.5 cm se limpiaron con alcohol isopropílico, jabón y agua desionizada, luego estos fueron llevados a un ultrasonicador durante 10 minutos en alcohol isopropílico, después fueron secados con gas nitrógeno y se introdujeron en un horno de plasma de O₂ (marca Electronic Diener Plasma - Surface - Technology LFG40) para eliminar todo tipo de contaminación microbiana y orgánica. Por otro lado, el polvo de óxido de grafeno fue disuelto en agua desionizada hasta obtener una concentración de 20 g/L. Para tener una solución bien dispersa de óxido de grafeno, este se agitó por 24 horas y después de esto se sónico por 2 h.

Ya en la fabricación de los sustratos conductores, se vertió la solución de óxido de grafeno sobre una de las caras del sustrato de polietileno tereftalato y mediante el uso de un spin coating (Spin-Coater POLES MCD200-NPP) se procedió a formar la película delgada de óxido de grafeno sobre los sustratos de polietileno, variando los parámetros de la velocidades de giro con el objetivo de conocer el efecto de este en el espesor de las películas y ver que tanto afecta en el cambio sus propiedades eléctricas después del proceso de reducción de este óxido.

Luego de haber cubierto los sustratos de polietileno con óxido de grafeno, estos se transfirieron a una plancha caliente a una temperatura de 85 °C por 45 minutos para eliminar el exceso de humedad, continuando con el proceso de reducción de las películas con ácido yodhídrico.

Para este proceso se fabricó un reactor de teflón de 43.12 cm³ de volumen, ya que es necesario evitar que los vapores del ácido se escapen y sin reaccionar previamente con el óxido de grafeno. Durante el procedimiento el ácido yodhídrico (8° C) se colocó en el interior del reactor de tal manera que al aumentar la temperatura este pudiera evaporarse a través de un proceso de baño maría y reaccionar con el óxido de grafeno por un tiempo de 15 minutos. Después de retirar los sustratos del reactor, se enjuagan con dimetilacetamida y agua y en seguida se secan con gas nitrógeno; después de esto se guardan en una guantera (glove vox) para ser caracterizados (**Figura 52**).

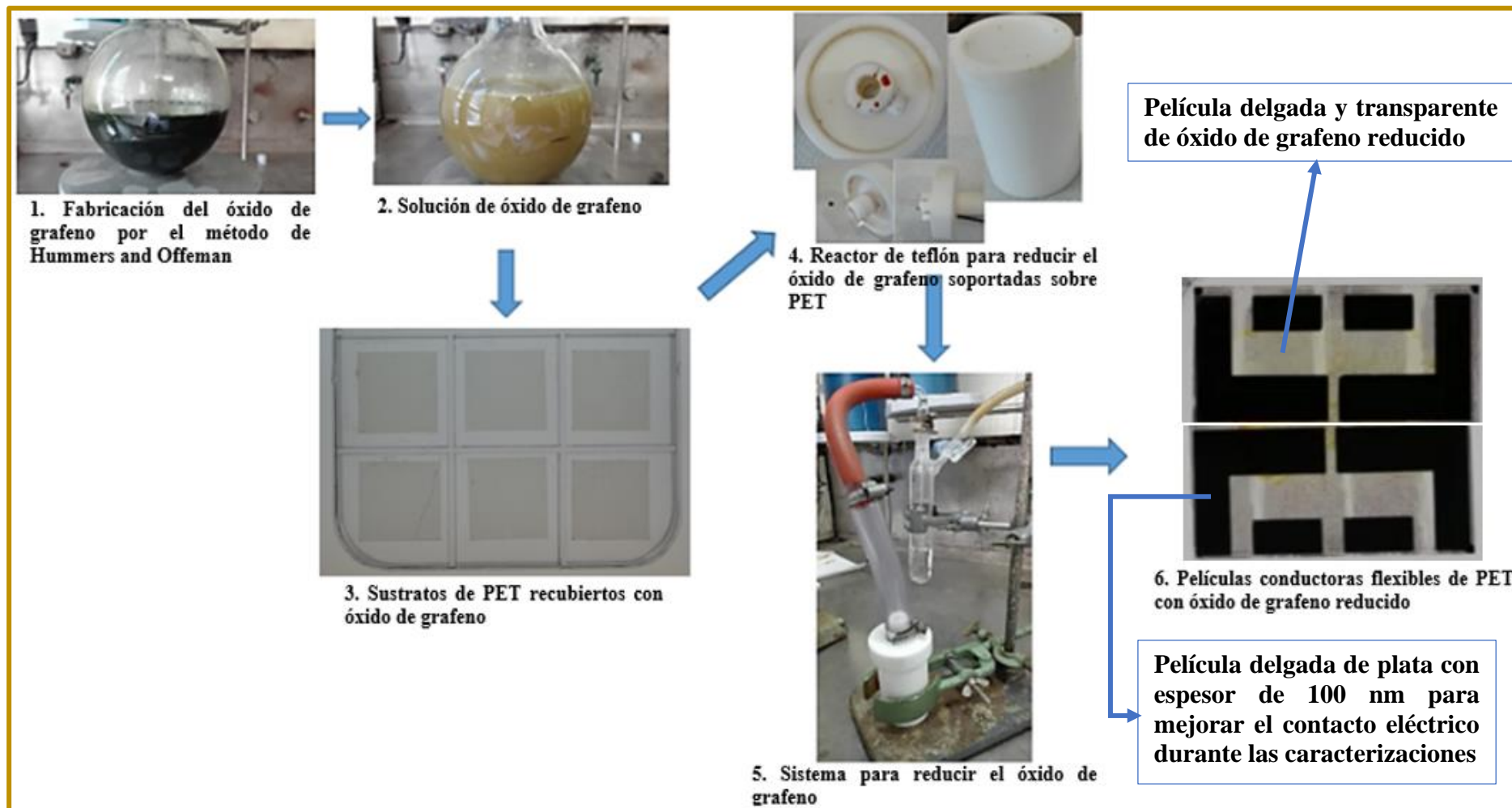


Figura 52. Esquema del proceso de fabricación de las películas conductoras flexibles de óxido de grafeno reducido soportados sobre polietileno.

3.3. Caracterización del Óxido y de las Películas Delgadas

El estudio del comportamiento optoelectrónico de las hojas de grafeno químicamente modificadas contenidas en la solución de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido fueron estudiados utilizando diferentes técnicas de caracterización (**Figura 53**), la parte fisicoquímica del material fue caracterizada por microscopía infrarroja (IR) con transformada de Fourier usando un equipo modelo VERTEX80v marca Bruker (a). Los espectros fueron medidos en geometría de transmisión en vacío (2 mbar) con un tamaño de punto del haz de luz del IR de 2 mm y una resolución de 4 cm^{-1} , esto con el fin de conocer los diferentes enlaces que presenta el material de óxido de grafeno después de ser reducido. También se utilizó un equipo Raman marca Nikon Eclipse TE 2000-U (b) con un objetivo de 20 X para conocer el desorden cristalino del óxido después del proceso de reducción con el ácido yodhídrico ello debido a la pérdida y recuperación de los átomos de carbono con hibridación sp^3 y sp^2 . Así mismo, las propiedades ópticas y eléctricas de las hojas de grafeno contenidas en las películas delgadas fueron caracterizadas utilizando un perfilómetro Veeco DEKTAK perfilómetro 150 (c). Mientras que, los parámetros óhmicos y de resistividad de las películas delgadas de óxido de grafeno reducido fueron medidas utilizando un equipo de cuatro puntas marca Lucas Labs S-302-4 equipado con una fuente de poder marca KEITHLEY 2400 (d). Además, el porcentaje de la transmisión de luz en cada una de estas películas fueron evaluadas utilizando un espectrofotómetro UV-Visible modelo Avantes Avalight-DH-S-BAL, Avaspec-ULS3648 (e). Por otro lado, para determinar la rugosidad de la película delgada de óxido de grafeno reducido sobre el polietileno se utilizó un interferómetro de luz blanca marca SENSOFAR modelo PLu neox 3D Optical Profiler (f) y por último las imágenes de la morfología de las películas fueron obtenidas utilizando un microscopio electrónico de barrido marca ZEISS modelo Cross Beam Auriga (g).

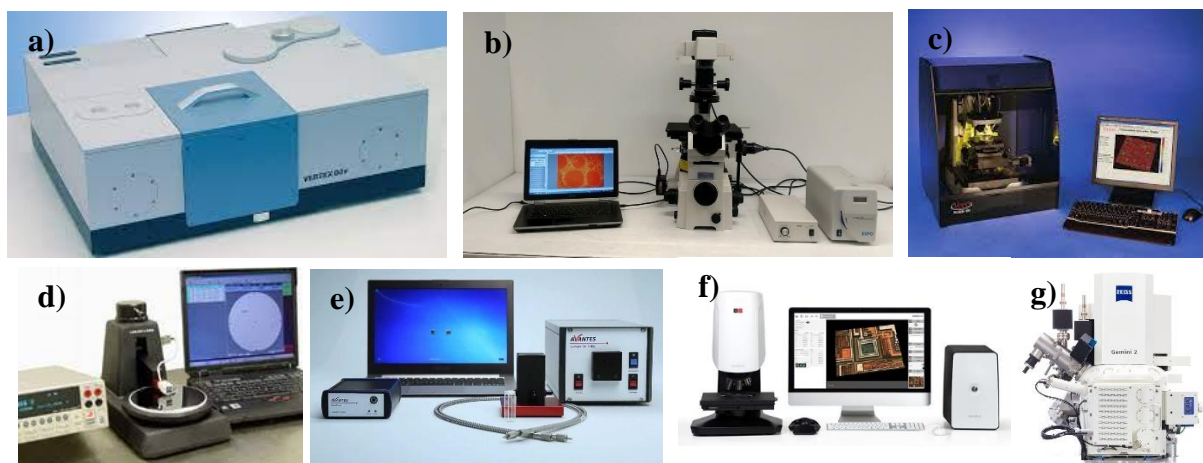


Figura 53. Equipos utilizados para caracterizar los materiales mencionados en la sección 3.1 y 3.2.

3.4. Síntesis de Partículas Fotoluminiscentes de Óxido de Grafeno

El óxido de grafeno fue llevado a un proceso hidrotermal para incrementar la temperatura y presión de la reacción química que favorecerá a la oxidación química de las hojas de grafeno químicamente modificadas, rompiendo los enlaces simples y dobles de los átomos de carbono σ y π^* . [178] El esquema del proceso para la obtención de las partículas fotoluminiscentes se muestra en la (Figura 54). El polvo de óxido de grafeno fue obtenido mediante el método modificado de Hummers and Offeman (mencionado en la sección 3.1). El proceso esquematizado en la Figura 54 consistió en esparcir 1 mL de óxido de grafeno [20 g/L] en un sustrato de óxido de silicio (SiO_2/Si 300 nm) y luego este se llevó a secar a un horno a una temperatura de 45 °C por 5 h, después de exfoliar el material seco este se disuelve en 20 mL de agua ultra pura hasta obtener una solución con una concentración de 1 g/L. Por otro lado, se vertió en un vaso 10 mL de la nueva solución de óxido de grafeno y se agregó 5 mL de H_2O_2 para llevarlo a una extrema oxidación a través de un proceso hidrotermal. Este proceso fue llevado a cabo en un frasco de teflón (politetrafluoroetileno) de 98.19 cm^3 de volumen, el cual, fue colocado en una cámara presurizada de acero inoxidable, además este sistema tenía incorporado un termostato y un temporizador conectado a una pantalla electrónica, para variar y controlar los parámetros de temperatura y tiempo de duración del proceso.

Se realizaron varios experimentos hasta obtener los resultados deseados, las soluciones de óxido de grafeno con H_2O_2 llevados al tratamiento hidrotermal en un intervalo de temperatura de 138 °C – 171 °C por un tiempo de 10 minutos muestran una emisión de luz de color anaranjado al ser iluminado con un diodo emisor de luz de color violeta, así mismo el óxido de grafeno llevado a un tratamiento hidrotermal en un intervalo de temperatura de 156 °C – 190 °C por un tiempo de 32 minutos muestra una emisión de luz de color verde bajo la luz violeta. Sin embargo, las disoluciones de óxido de grafeno llevadas a un rango de temperatura de 120 °C – 176 °C o de 145 °C – 200 °C por un tiempo de 8 minutos o 50 minutos no dan respuesta a un proceso de fotoluminiscencia, ya que, en algunos casos al extraer estas soluciones de la autoclave no presentan material particulado en suspensión. Luego de este proceso hidrotermal es importante eliminar el exceso de H_2O_2 en la solución fotoluminiscente y para ello se preparó una solución de dióxido de manganeso (MnO_2) y se trasvasó la solución fotoluminiscente a una bolsa de diálisis (Pur – A – Lyzer Mega 3500 Dialysis Kit, Sigma Aldrich). Esta bolsa de diálisis se sumerge en la solución de óxido de manganeso para que se dé la reducción del H_2O_2 dando como productos de la reacción agua y oxígeno y como último paso estas soluciones se filtran utilizando microfiltros de PVDF de 45 μm .

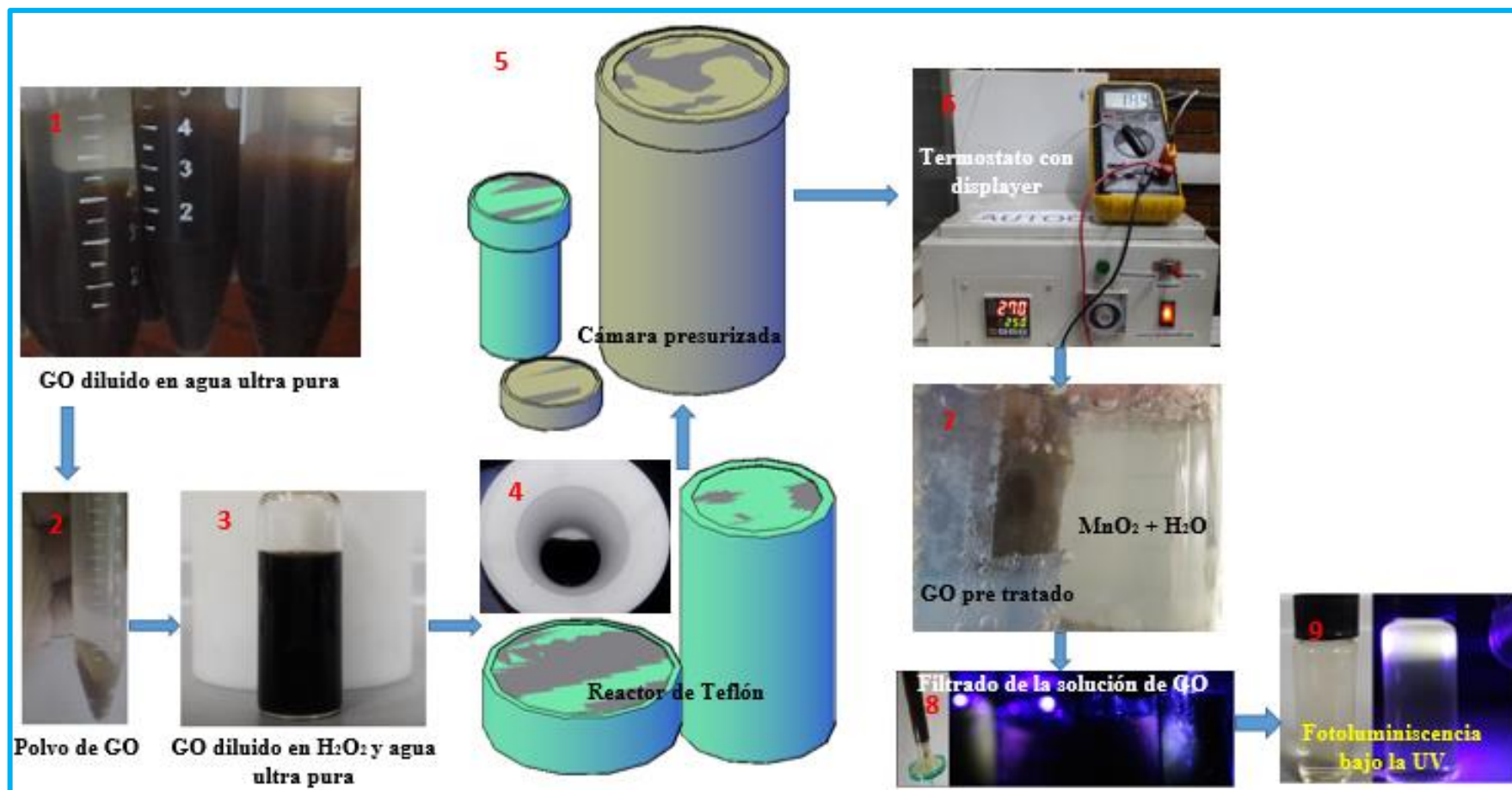


Figura 54. Esquema de la obtención de partículas fotoluminiscentes a partir del polvo de óxido de grafeno (GO) obtenido a través del método modificado de Hummers & Offeman (1 -2), el polvo de GO fue disuelto en H₂O₂ y agua ultra pura (3), llegando a obtener una solución dispersa de GO (4) el cual se coloca en una cámara presurizada con un termostato incorporado (5 – 6) luego se extrae la solución y se lleva a una bolsa de diálisis (7) terminando este proceso se filtra la solución oscura de GO (8) mostrando una fotoluminiscencia bajo la luz UV (9).

3.5. Caracterización de las Partículas Fotoluminiscentes

Para detectar las frecuencias de los diferentes grupos funcionales vinculados a los átomos de carbono se utilizó un espectrofotómetro IR con Transformada de Fourier marca Thermo Fisher modelo Scientific model Nicolet iS10 (**Figura 55a**), seguido de la caracterización Raman mediante un microscopio con un objetivo 20x marca Nikon Eclipse TE 2000-U (**Figura 53b**) e incorporado con una fuente de excitación proporcionada por un láser HeNe de 633 nm con una potencia de 5.3 mW y un sistema de detección compuesto por un espectrómetro monocromático marca Horiba modelos Triax 320 y cámara CCD: Jobin Yvon Symphony LN₂ (**Figura 55b**). Por otra parte, la morfología y la topografía de las partículas fotoluminiscentes se caracterizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido ZEISS modelo Cross Beam Auriga (**Figura 53g**) y un microscopio de fuerza atómica marca DME de doble alcance modelo DS 95-50E (**Figura 55c**). Por último, las imágenes obtenidas a través de las mediciones de la microscopía fueron analizadas usando el software gratuito Gwyddion.

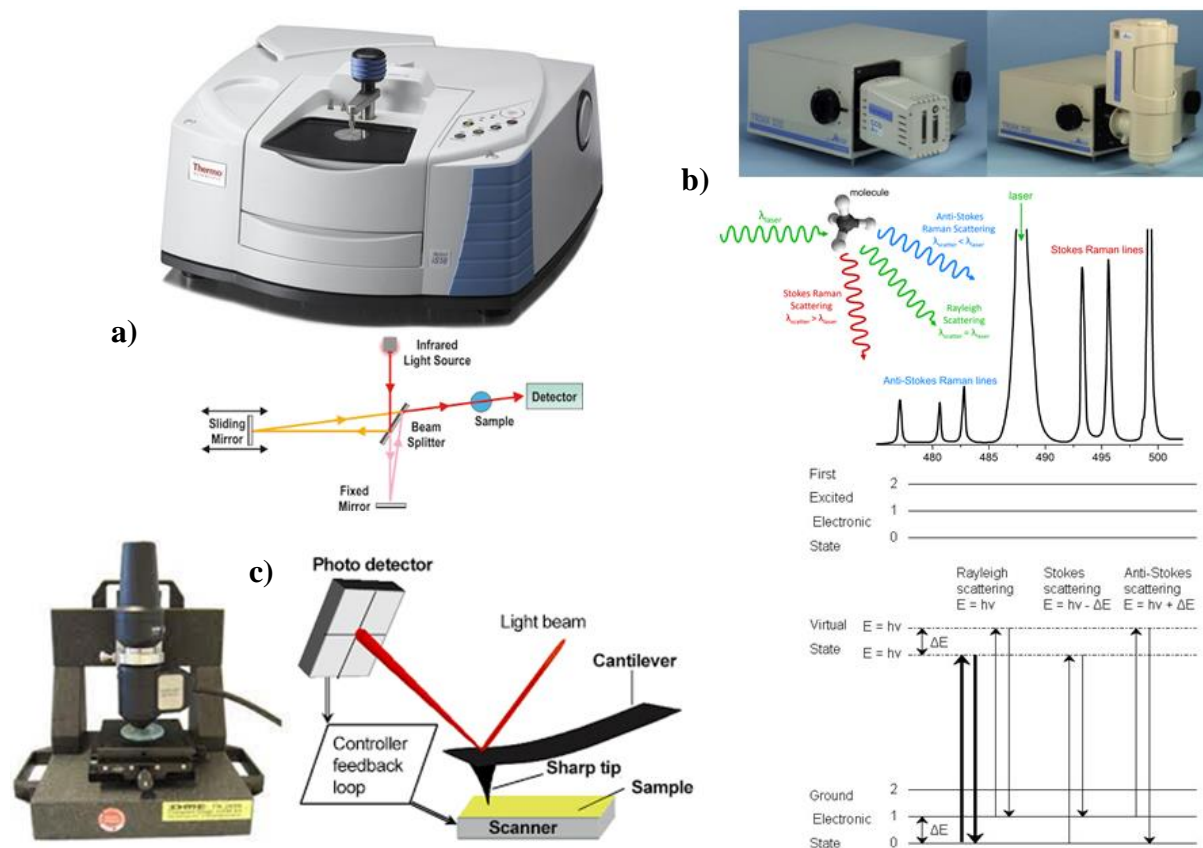


Figura 55. Equipos utilizados para caracterizar las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno.

3.6. Caracterización Óptica de las Partículas Fotoluminiscentes

La absorbancia de las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno fueron medidas con un

espectrofotómetro UV-Visible modelo USB 4000 marca Ocean Optics, equipado con dos lámparas una de deuterio y la otra halógena modelo DH-200-BAL marca Ocean Optics, que producen ondas electromagnéticas que van de 210 nm a 800 nm (**Figura 56a**). Además, los espectros de emisión de fotoluminiscencia (PL), los espectros de excitación de fotoluminiscencia (PLE) y los perfiles de decaimiento se obtuvieron mediante un espectrómetro modelo FLS980 marca Edimburgo, equipado con una lámpara de arco de xenón de 450 W, monocromadores de excitación y emisión Czerny-Turner (1.8 nm/mm de dispersión; 1800 ranuras/mm), un módulo de recuento de fotones simples correlacionados en el tiempo y un tubo fotomultiplicador Hamamatsu R928P como detector (en una carcasa refrigerada por TE asistido por ventilador, temperatura de funcionamiento -20 °C) (**Figura 56b**). Para las mediciones de la vida útil del decaimiento, las muestras se excitaron con un láser de diodo EPL-475 (471.8 nm, anchura de pulso de 61.1 ps) y el análisis de los datos se realizó con una reconvolución de datos numéricos basados en el algoritmo de Marquardt-Levenberg.

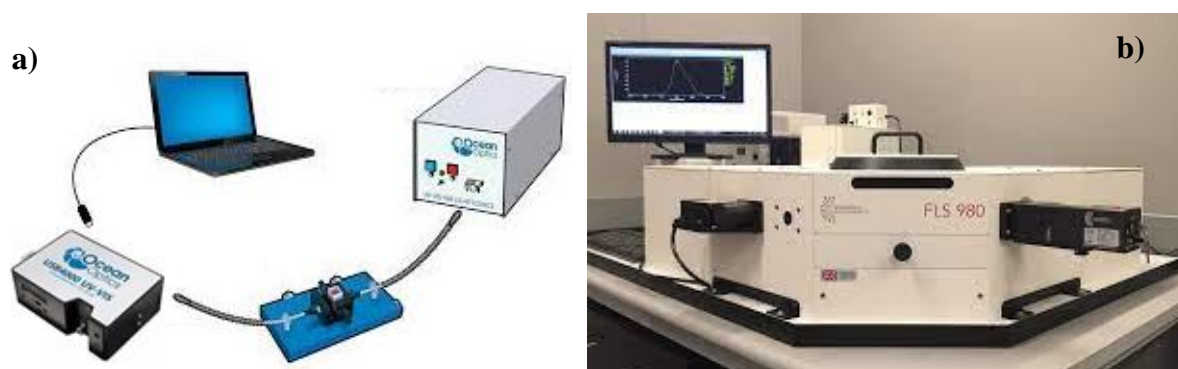


Figura 56. Descripción de los equipos utilizados para desarrollar esta sección.

3.7. Materiales para Obtener la Molécula Fotoluminiscente del Ayrampo

Las semillas de ayrampo fueron compradas en el mercado principal de la ciudad de Cusco, Perú. Estas fueron transportadas en bolsas oscuras, hechas de papel periódico, para evitar su contaminación y decoloración, siendo almacenadas en un refrigerador a una temperatura de 2°C con una humedad relativa no menor a 30%. La acetona de 99.6% de pureza con la que se trabajó fue adquirida de la empresa J. T. Baker, el agua ultra pura fue recolectada de un sistema purificador de agua Millipore simplicista 185 y el ácido cítrico anhidrido fue comprado de la empresa Sigma Aldrich. Además, la arena que se utilizó en la columna para cromatografía líquida con un volumen aproximado de 80 cm³, fue comprada de la empresa Fisher Scientific U. K. y la silica gel de 60 Å fue adquirido de la empresa Fluorochem Ltd. U. K. El papel para

cromatografía (TLC) de sílica fue proporcionado por el laboratorio de química orgánica de la Universidad de Heidelberg, y por último para detectar la fotoluminiscencia de la solución se usó una lámpara marca HEROLAB modelo UV – 8 S/L KW 254 nm y LW 365 nm.

3.8. Caracterización del Pigmento y Fracción Fotoluminiscente

Las semillas de ayrampo fueron caracterizadas utilizando un Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) marca HITACHI modelo SU8230 (**Figura 57a**). Para detectar los diferentes grupos funcionales en el pigmento se utilizó un equipo de espectrofotometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) marca Thermo Fisher Scientific modelo Nicolet iS10 FT-IR (**Figura 55a**). Así mismo, el análisis elemental de éste fue llevado a cabo mediante Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) usando un detector multicanal marca Bruker modelo Xflash FladQUAD 5060F (**Figura 57b**) y las fracciones coloreadas obtenidas después del proceso de cromatografía de columna líquida fueron caracterizados utilizando un equipo UV-Visible modelo USB 4000 marca Ocean Optics, el cual, estuvo conformada por dos lámparas, una de deuterio y la otra halógena, las cuales producen ondas electromagnéticas que van desde 300 nm hasta 800 nm (**Figura 56a**). Por último, el análisis químico estructural de la molécula contenida en la fracción fotoluminiscente extraída del pigmento de ayrampo fue caracterizada utilizando un espectrómetro de masas (MS) marca Bruker modelo Apex-Qe (**Figura 57c**).

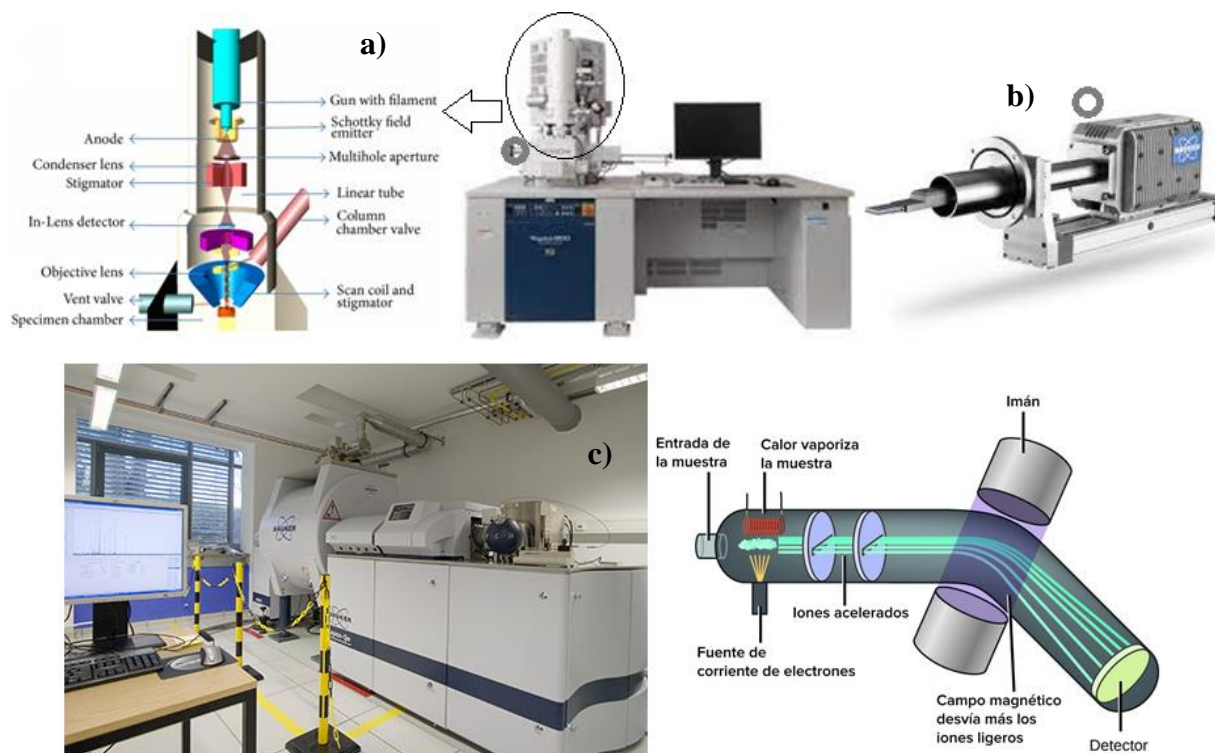


Figura 57. Equipos de alta gama utilizados para la caracterización fisicoquímica del pigmento.

3.9. Procedimientos para la Extracción y Purificación de la Fracción Fotoluminiscente

Para el estudio de los elementos contenidos en la cutícula del ayrampo se pesó en una luna de reloj 5 g de semillas de ayrampo y se dejó secar toda la noche en un horno a 60 °C. [179] Después, en un vaso de 50 mL se pesó 4 g de las semillas secas y se agregó 20 mL de agua ultra pura. Esta mezcla fue llevada a un shaker marca Daihan Sho modelo digital orbital shaker, SHO-2D, por un tiempo de 4 h a 150 rpm y temperatura ambiente. La solución final fue filtrada utilizando papel filtro N° 41 marca Whatman, luego 5 mL de esta solución fue llevada a una centrífuga a 6000 rpm por 20 minutos y el pigmento recolectado en el fondo del tubo fue llevado a un horno desecador por 6 h a 50 °C. Después, éste fue diluido en 15 mL de agua ultra pura para luego ser purificada a través de la columna para cromatografía, conteniendo polvo de sílica gel en su interior, llegando a recolectarse cinco fracciones con diferentes tonalidades (**Figura 58a**), las cuales fueron analizadas por cromatografía de capa delgada y llevados a un rota vapor para eliminar el solvente a 90 rpm, 40 °C y con un vacío de 1.066 psia.

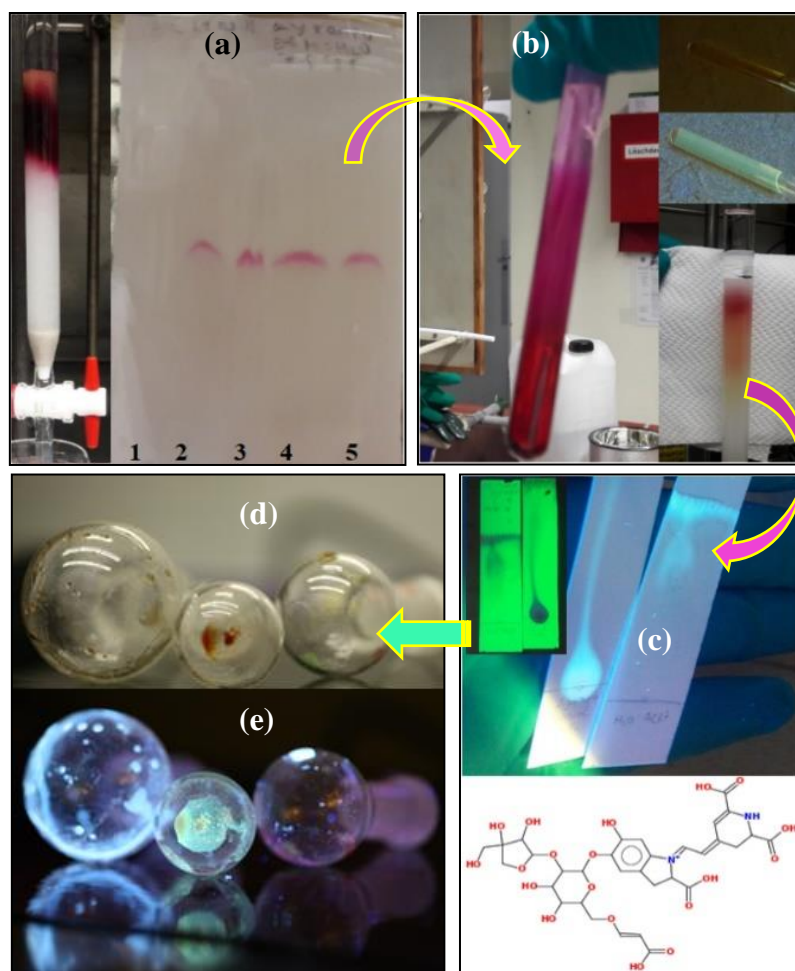


Figura 58. (a) Recolección de las fracciones coloreadas del ayrampo diluidas en agua a través

de la columna para cromatografía. (b) Mezcla de la fracción cinco en CH₃-CO-CH₃:H₂O y separación de la fracción fotoluminiscente usando una columna para cromatografía. (c) Uso del papel de sílica para analizar la cromatografía del pigmento fotoluminiscente del 2'-O-apiosyl-6'-O-ácido crotónico-betanina. (d y e) Evaporación del solvente de CH₃-CO-CH₃:H₂O utilizando un rotavapor, obteniendo el pigmento que emite fotoluminiscencia al ser irradiado con $\lambda \approx 365$ nm.

Los pigmentos recolectados después de ser secados tienen una textura viscosa, los cuales al ser analizados mediante microscopia UV-Visible muestran absorbancias en iguales longitudes de ondas, pero con diferentes intensidades, dentro de las cuales, la fracción cinco mostró una mejor característica de absorbancia entre todas y ello nos llevó a seleccionarla para los siguientes procedimientos. Ésta fue diluida en acetona hidratada con un pH= 4.6, siendo analizada por TLC (**Figura 58c**) mostrando fotoluminiscencia bajo la lámpara UV. Esta fracción fue separada y purificada utilizando la columna para cromatografía y su solvente fue extraído utilizando una rota vapor a 40 °C, con un vacío de 1.066 psia.

3.10. Fabricación y Caracterización del OLED

Para la fabricación del OLED se diluyó 37.17 mg de 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina (Achkiy) en 1.2 mL de acetona hidratada (ratio CH₃-CO-CH₃:H₂O 8:1). Esta solución fue llevada a un shaker por 3 h hasta que el Achkiy se diluya totalmente. Por otro lado, para remover las impurezas del vidrio conductor transparente de óxido de indio-estaño (ITO), estos fueron lavados en ultrasonicador con una solución de acetona por 10 minutos seguido por un lavado con 2-isopropanol.

Luego los sustratos fueron llevados a un equipo de plasma de O₂ marca Electric Plasma Surface Technology modelo LFG 40 para eliminar cualquier contaminante microbiológico (**Figura 59a**). Después de esto, la solución de Achkiy fue depositada sobre el sustrato de ITO utilizando un Spin-Coater POLES MCD200-NPP y la configuración de la velocidad de giro (ω), tiempo de giro (t), cantidad de la solución utilizada (μ L) y temperatura de secado (T) de la película delgada se muestran en el **Tabla 5** y **Figura 59b**.

Tabla 5. Parámetros físicos para la elaboración de la película delgada electroluminiscente de Achkiy sobre vidrio conductor ITO.

| Fracción | ω (rpm) | t (s) | μ L | T (°C) | Espesor (nm) |
|----------------|----------------|-------|---------|--------|--------------|
| F ₁ | 3500 | 10 | 210 | 100 | 195.42 |

La película delgada de Vidrio/ITO/Achkiy estuvo superpuesta por una capa delgada de 45 nm

de 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazol), conocido como TPBi (**Figura 59c**), seguido de una capa delgada de 1 nm de LiF, sellando el dispositivo con una capa delgada de 70 nm de Aluminio (**Figura 26 a**), para ello, las muestras Vidrio/ITO/Achkiy fueron llevadas a un glove box (**Figura 59d**) equipado con un evaporador térmico para metales el cual estaba equipado con una máscara de sombra (**Figura 59e**) y se trabajó a 10^{-6} mbar formando un área activa de 24 mm².

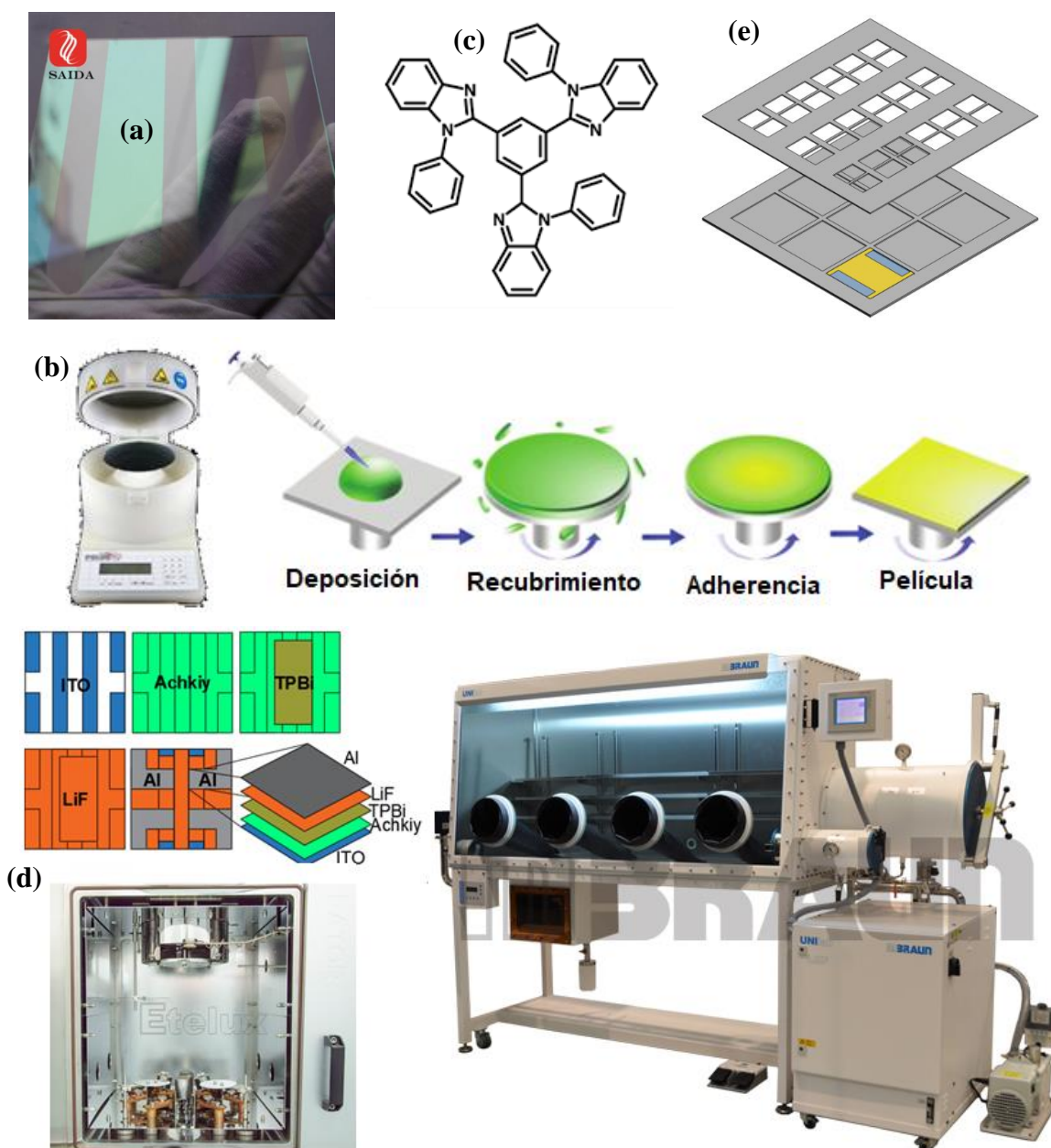


Figura 59. Procedimientos llevados a cabo para la fabricación del OLED desarrollados durante la sección 3.10.

Por otro lado, el espesor de la película delgada de Achkiy fue medido utilizando un perfilómetro Veeco DEKTAK perfilómetro 150 (**Figura 53c**). Además, la topografía y morfología de la

película delgada fotoluminiscente de Achkiy fue caracterizada utilizando un Microscopio Nikon Eclipse 80i con objetivos LU Plan Fluor 50X y un Iluminador de Fibra Precentrada HGFI Intensilight C con una lámpara de mercurio de 380-600 nm y un filtro EPI FL B 2E/C para microscopía de fotoluminiscencia (**Figura 60a**), un microscopio de fuerza atómica (**Figura 55c**) y un microscopio de barrido electrónico (**Figura 53g**).

Para la caracterización del OLED, se utilizó un sistema calibrado de medición LIV de la firma Botest (**Figura 60b**) el cual estuvo localizado en el interior de la guantera. Así mismo, las caracterizaciones de luminancia-corriente-tensión (LIV) se midieron con una velocidad de barrido de 200 mV/s y la electroluminiscencia fue caracterizada también dentro del glove box (**Figura 59d**) utilizando un espectrómetro USB2000+UV-vis marca Ocean Optics (**Figura 60c**).

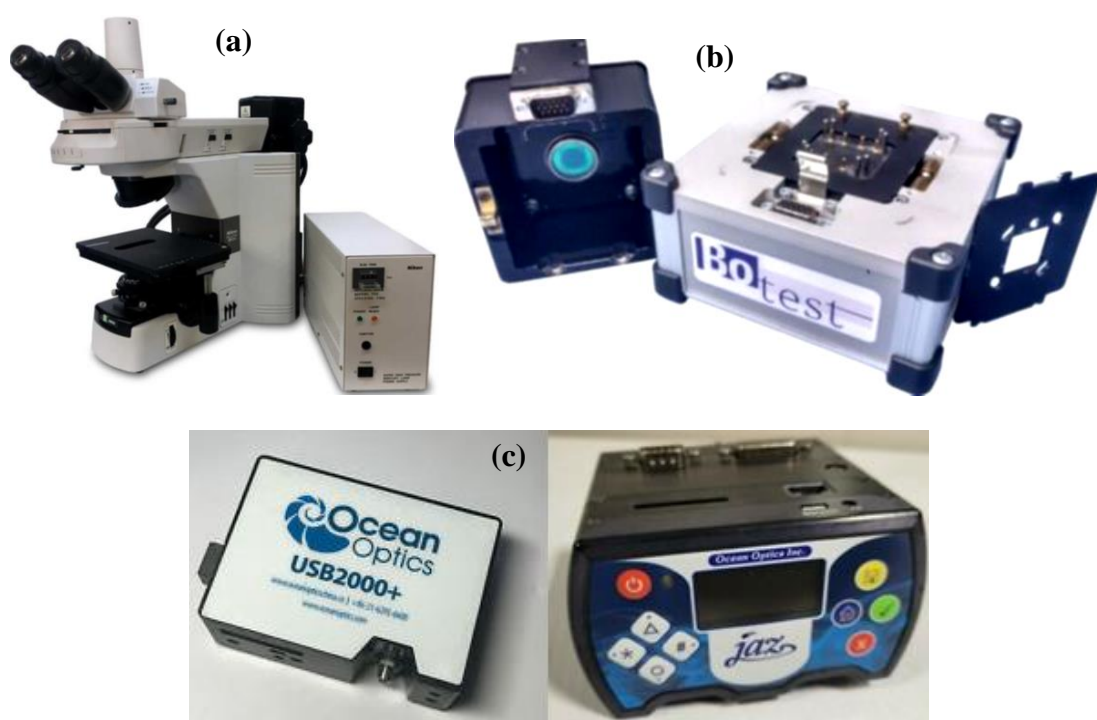


Figura 60. Equipos para caracterizar la operatividad del OLED fabricado con el 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina.

Por otro lado, para las mediciones de la voltametría cíclica del 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina se usó un analizador electroquímico potenciostato galvanostato marca AUTOLAB modelo 204 (**61a**) con un electrodo de trabajo de carbono vítreo de 1.8 mm de diámetro, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Todas las mediciones se llevaron a cabo en una celda de 2 mL a 25 °C en una solución tampón de ácido fosfatoacético de 0.1 M con un pH que oscilaba entre 3.0 y 8.0. La solución de 2 mL de volumen se purgó con argón durante 5 minutos para eliminar el oxígeno antes de las mediciones. Los

parámetros voltamétricos generales fueron los siguientes: potencial inicial, 300 mV; potencial final, 1300 mV; la velocidad de barrido, varió de 25 a 1000 mV/s. Se aplicó la técnica analítica: voltamperometría cíclica (CV). Antes de cada medición, el electrodo de trabajo fue cuidadosamente pulido con una pasta de α -alúmina de 1.0 μm , seguida de una pasta de 0.05 μm de γ -alúmina.

Es importante también mencionar los softwares que se han utilizado para el estudio de los defectos en el plano del óxido de grafeno y de la molécula fotoluminiscente del ayrampo, el software Molinspiration (**61b**) utilizado en este trabajo calcula el coeficiente de partición octanol-agua ($\log P$) por el método matemático del software miLogP a partir de las contribuciones atómicas de hidrofobia de los fragmentos. Estos se han obtenido ajustando el $\log P$ calculado con el $\log P$ experimental para un conjunto de entrenamiento de más de doce mil moléculas, en su mayoría de tipo farmacológico. De este modo, se han obtenido valores de hidrofobia para 35 fragmentos pequeños y simples "básicos", así como valores para 185 fragmentos más grandes, caracterizando la contribución del enlace de hidrógeno intramolecular al $\log P$ y las interacciones de carga. El valor $\log P$ se utiliza como medida de la hidrofobicidad molecular, factor importante que es necesario conocer para la molécula 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina.

Así mismo se usó el software General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS) (**61b**) el cual utiliza el método autoconsistente de campo restringido Hartree - Fock (RHF) para optimizar la estructura propuesta de la molécula 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina en condiciones de vacío. Los orbitales moleculares de frontera, es decir, el orbital molecular de mayor ocupación (HOMO) y el orbital molecular de menor ocupación (LUMO), son indicadores importantes para comprender la transferencia de carga en esta molécula.

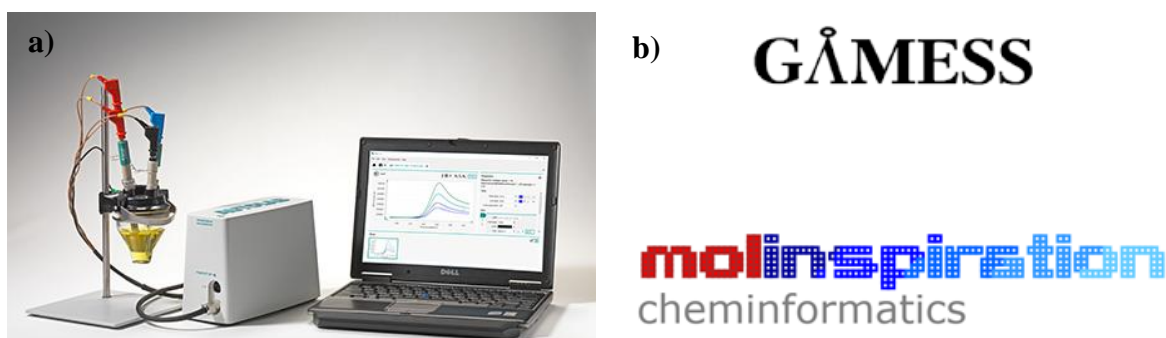


Figura 61. (a) Potenciostato galvanostato marca AUTOLAB modelo 204 y (b) marcas de los softwares.

CAPÍTULO IV

Resultados y Discusiones

En la presente sección se mostrarán los resultados obtenidos del estudio, basado en el óxido de grafeno y el pigmento de ayrampo para sus aplicaciones en la optoelectrónica, ello realizado a través de los diferentes experimentos ensamblados a partir de la metodología y cuantificando sus variables mediante las diferentes técnicas de caracterización mencionados en el capítulo anterior, los cuales abarcan:

1. Las caracterizaciones de las películas delgadas conductoras de óxido de grafeno reducido teniendo como sustrato soporte al polietileno tereftalato.
2. Las caracterizaciones de las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno y del material nanoporoso obtenido a partir de estos al dejarlos secar al medio ambiente.
3. Las caracterizaciones del pigmento de ayrampo y de su molécula fotoluminiscente 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina y la aplicación de esta como capa emisora de luz en un OLED.

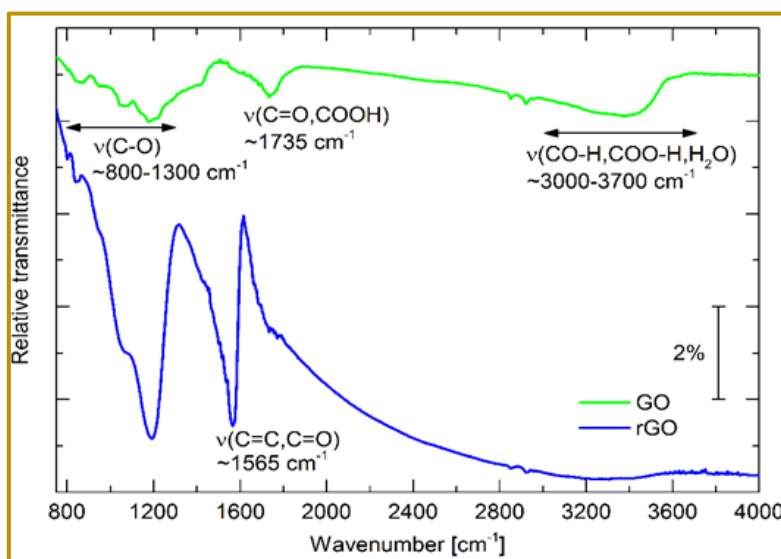
Estos resultados además nos permitirán desarrollar puntualmente los objetivos secundarios que fueron planteados con base a estos tres puntos y los cuales se mencionan en la sección 1.4.2 del Capítulo I, permitiéndonos de esta manera justificar y conocer el gran potencial aplicativo que tiene el óxido de grafeno y el pigmento de ayrampo para la fabricación de materiales optoelectrónicos sostenibles.

Por último, las discusiones que se tocarán en cada punto estarán relacionadas a los resultados obtenidos enlazándolos con la bibliografía referenciada ya que de ello dependerá también los aportes de este trabajo.

4.1. Espectroscopía IR del Óxido de Grafeno y Óxido de Grafeno Reducido con HI_(ac)

En la **Figura 62** utilizando el equipo de la **Figura 53a** se muestran los espectros de transmisión relativa en la región del infrarrojo medio (MIR entre 800 cm⁻¹ y 4000 cm⁻¹) del óxido de grafeno y del óxido de grafeno reducido. Para analizar las frecuencias vibratorias características de varias especies químicas encontradas en ambos materiales, como éteres (CO), cetonas (C=O), carboxilos (-COOH), diferentes grupos hidroxilo (por ejemplo, alcoholes terciarios, enoles y

fenoles), grupos C=C con hibridación sp^2 , y agua (H_2O), se usaron los valores asignados de acuerdo a la literatura referenciada en [180] y [181].



| Grupo funcional | Número de onda (cm^{-1}) | Referencia |
|---------------------|------------------------------|------------|
| C-O | ~800 - 1300 | [180, 181] |
| C=O, COOH | ~1735 | |
| CO-H, COO-H, H_2O | ~3000 - 3700 | |
| C=C, C=O | ~1565 | |

Figura 62. Espectros de transmisión infrarroja relativa del óxido de grafeno (GO, línea verde) y óxido de grafeno reducido (rGO, línea azul). Para mayor claridad, los espectros se desplazan entre sí a lo largo del eje “y” mientras que las frecuencias de vibración características de varias especies químicas se asignan a las bandas de absorción observadas.

El espectro del óxido de grafeno muestra tres regiones con bandas de absorción (1) de 800cm^{-1} – 1400cm^{-1} , (2) alrededor de 1735cm^{-1} y (3) de 3000cm^{-1} – 3600cm^{-1} . La última, una banda muy amplia, entre 3000cm^{-1} y 3600cm^{-1} , puede asignarse a las vibraciones O-H y surge debido a la presencia de grupos carboxilo, hidroxilo y agua contenido probablemente entre las láminas de grafeno químicamente modificadas (**Figura 28**). Debido a la fuerza sumamente variable de las interacciones intermoleculares hidrógeno de estos grupos funcionales, no hay una estructura clara de esta banda de absorción visible. Por otro lado, las cetonas y los grupos carboxilo dan lugar a las bandas de absorción entre 1600cm^{-1} y 1800cm^{-1} , con el pico principal a 1735cm^{-1} el cual es típico de las cetonas.

Así mismo, las bandas de absorción entre 800cm^{-1} y 1400cm^{-1} son características de los éteres, pero también pueden atribuirse a diferentes contribuciones de epóxidos u otros grupos funcionales de oxígeno. En conjunto, los modos de vibración observados son característicos del óxido de grafeno (**Figura 63c**), aunque la estructura molecular puede variar fuertemente debido

a las diferentes técnicas de preparación y por lo tanto las intensidades relativas de las bandas de absorción también se verán afectadas.

Después del tratamiento del óxido de grafeno con ácido yodhídrico, la película de óxido de grafeno reducido mostró un espectro significativamente cambiado (línea azul) (**Figura 62**). Obviamente, se puede observar un cambio fuerte en la línea base (línea verde) probablemente se deba a una morfología cambiada de la película. Además, en el espectro faltan las bandas fuertes de absorción, las de alrededor de 1735 cm^{-1} y las que están entre 3000 cm^{-1} y 3600 cm^{-1} , mientras que el modo de menor energía se reduce de 800 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} , y surge un nuevo modo alrededor de 1565 cm^{-1} . Estos cambios pueden explicarse por una pérdida de la mayoría de los grupos funcionales carboxilo, hidroxilo y algunos grupos cetónicos durante el proceso de reducción (**Figura 53**) dando pase a la formación de enlaces C=C con hibridación sp^2 y grupos éter.

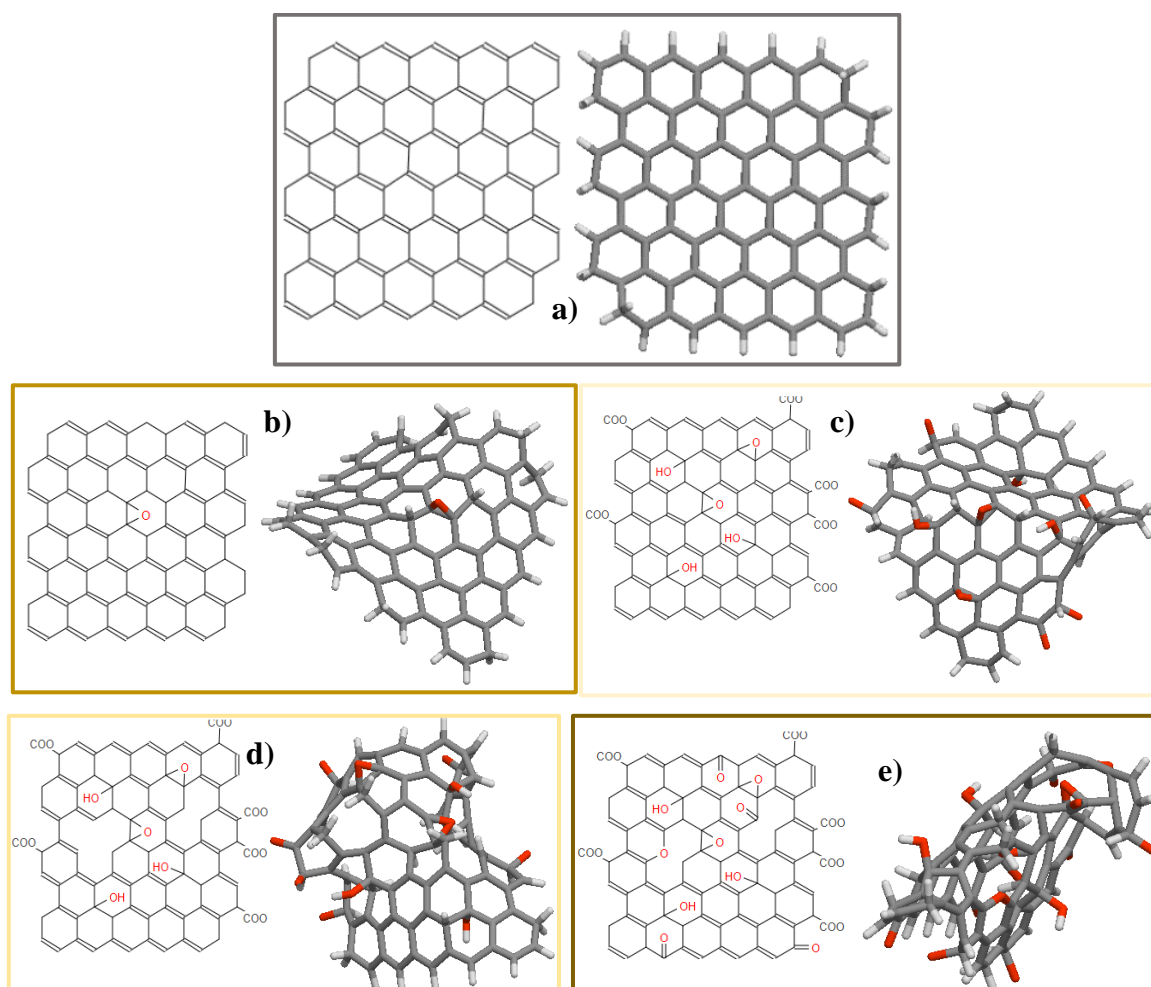


Figura 63. Los defectos morfológicos que sufre (a) la hoja de grafeno durante el proceso de oxidación. Los pliegues y deformaciones se deben a las vacancias generadas por la formación de grupos (b) éter, (c) hidroxilo, (d) vacancias, (e) carbonilos, ácidos carboxílicos y cetonas.

4.2. Microscopía Raman del Óxido de Grafeno y Óxido de Grafeno Reducido

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que proporciona una visión de la interacción electrón-fonón, que puede aplicarse para estudiar la estructura electrónica y cristalográfica de los materiales de carbono, para este estudio empleando el equipo de la **Figura 53b**, se utilizó para controlar los cambios estructurales realizados en las películas delgadas del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido sobre los sustratos de polietileno tereftalato mostrando las bandas características correspondiente al óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. [182-184] Esto se puede apreciar en la **Figura 64**, donde se muestran dos bandas principales en el espectro Raman, para el espectro del óxido de grafeno (línea azul), se distingue una señal a 1334.96 cm^{-1} , la cual es denominada la banda D, esta banda está presente en el grafito cuya estructura atómica muestra un desorden en su red por el enlace de oxígeno y defectos físicos surgiendo además debido al modo de respiración A_{1g} fuera del plano del átomo de carbono con hibridación sp^2 . Mientras que, para el reducido (línea verde), la intensidad de esta banda, ahora centrada en 1365.71 cm^{-1} , aumenta, mostrando un ligero incremento en los defectos físicos para los sustratos de grafeno químicamente modificado sobre el soporte de polietileno.

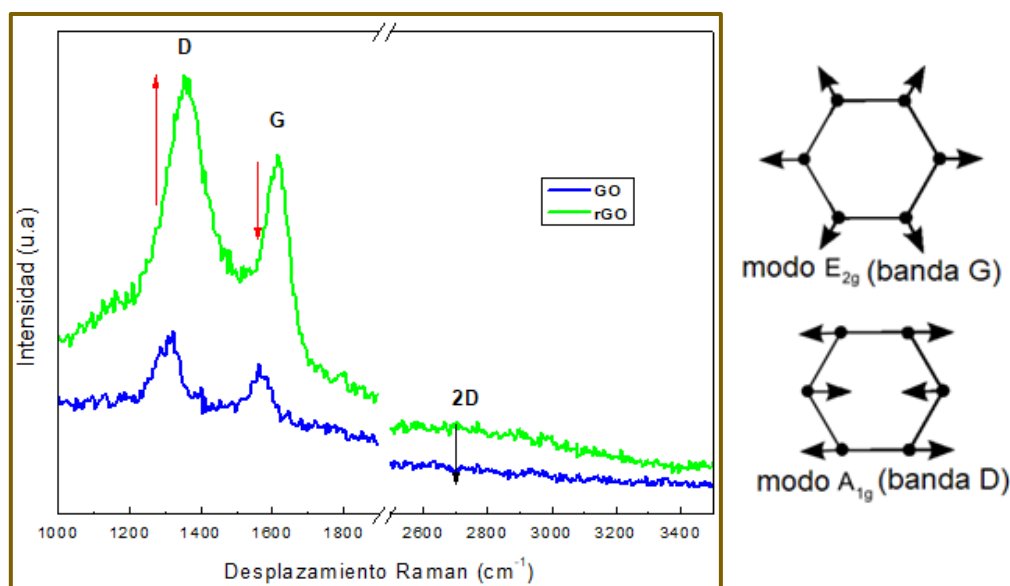


Figura 64. Espectro Raman del óxido de grafeno (GO) (azul) y óxido de grafeno reducido (rGO) (verde) soportados sobre polietileno tereftalato.

El otro pico principal en la película del óxido de grafeno reducido se encuentra en el espectro Raman a 1617.20 cm^{-1} , que corresponde a la banda G. Esta banda se caracteriza por la aparición de los átomos de carbono con hibridación sp^2 en una estructura gráfica ordenada proveniente

de los enlaces C=C así mismo se la asocia con el fonón E_{2g} de primer orden en el centro de la zona de Brillouin del grafito y la vibración de estiramiento en el plano del enlace C=C. En el espectro Raman del óxido de grafeno, se aprecia que la banda G cambia a 1599.25 cm^{-1} y tiene una intensidad más baja que la banda D.

Con estas dos bandas podemos observar en el espectro Raman que la cristalinidad de la estructura carbonosa ha mejorado debido a la formación de bicapas de grafeno con átomos de carbono con enlaces dobles recuperados durante el proceso de reducción con ácido yodhídrico, el cual además se puede apreciar en la gráfica de línea azul de la **Figura 62**. Así mismo, las relaciones de intensidades entre la banda D (I_D) y G (I_G) pueden usarse para determinar el aumento de los defectos presentes en la película del grafeno químicamente obtenido. En ese sentido, el óxido de grafeno exhibe un valor en la relación de intensidades de bandas I_D/I_G igual a 1.12, un valor significativamente mayor con respecto al óxido de grafeno reducido con un valor de I_D/I_G igual a 1.05. Además, el pico de los modos bidimensionales (2D) se detecta someramente en el óxido de grafeno reducido, lo cual significa que las hojas de grafeno están más exfoliadas que en el óxido de grafeno, esta banda 2D, surge del modo de respiración de la banda D de los anillos de carbono activados por defectos vía proceso de doble resonancia de dos fonones. Por otro lado, para el óxido de grafeno se determinó el ancho completo a la mitad del máximo (Full Width at Half Maximum) cuyo valor fue igual a 67.31 mientras que para el óxido de grafeno reducido fue de 77.85. Esto indica la presencia de defectos en el bulk del óxido de grafeno, específicamente refiriéndose a los átomos de carbono con hibridación sp^3 dentro de los grupos de carbono con hibridación sp^2 , por lo tanto, podemos afirmar que el óxido de grafeno reducido presenta más defectos estructurales en el bulk que el óxido de grafeno demostrando que no todos los átomos de carbono con hibridación sp^3 sobre los sustratos de polietileno fueron recuperados a sp^2 . [185-187]

De acuerdo a lo analizado, el proceso de reducción tiende a favorecer a la grafitización química del óxido de grafeno sobre el sustrato de polietileno, llegando a ser esto diferente al proceso de obtención de películas transparentes de óxidos metálicos conductores, las cuales están compuestas de cristales con estructuras policristalinas o amorfas, a excepción de los cristales individuales cuyo crecimiento se produce epitaxialmente exhibiendo una resistividad del orden de $10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$ y una transmitancia promedio por encima del 80 % en el rango visible, además de ello agregar que su proceso de fabricación es muy laborioso debido a que necesitan ser dopados con algún otro tipo de material, llegando a obtener semiconductores dopados de tipo n y p . [188] El semiconductor más común, compuesto de óxido metálico, está conformado de una mezcla de elementos como: óxido de indio (In_2O_3), óxido de zinc (ZnO) u óxido de estaño

(SnO₂); además de compuestos ternarios basados en sus combinaciones. Esto lleva al óxido de indio-estaño (compuesto de In₂O₃ ~90 % y SnO₂ ~10 %) a ser uno de los semiconductores que domina el área de los electrodos transparentes utilizados en la industria de fabricación de dispositivos electrónicos. [189] Sin embargo, el óxido de grafeno reducido muestra que no necesita algún otro óxido metálico para conducir la corriente eléctrica, este puede adquirir muchas características eléctricas (pueden ser conductores o aislantes) debido a sus átomos de carbono ligados a grupos oxigenados. [190] Estos valores se pueden conocer a través del cálculo de la resistencia y resistividad eléctrica.

4.3. Propiedades Eléctricas de la Película Delgada de Óxido de Grafeno Reducido

La resistencia de la película delgada (R_s) del óxido de grafeno reducido sobre el polietileno tereftalato fue medido usando la **Ecuación 36**. La $R_s = \rho/t$, donde t es el espesor de la película delgada, $\rho = 1/\sigma$ es la resistividad y σ es la conductividad de la corriente directa y para un rectángulo de longitud L con un ancho W la resistencia R de la película es:

$$R = \frac{\rho}{t} \times \frac{L}{W} = R_s \times \frac{L}{W} \quad (36)$$

El termino L/W es el número de cuadrados del lado del ancho que pueden ser superpuestos (agregados) en la resistencia sin superposición. Así, incluso si R_s tiene unidad de Ohm (Ω), esto es expresado históricamente como “ohm sobre cuadrado” (Ω/\square). Para la película delgada de óxido de grafeno reducido los valores de R_s van a depender del proceso de reducción el cual está ligado a la recuperación de los enlaces dobles de carbono en la película delgada soportada sobre polietileno, además este valor va a depender del agente reductor, por ejemplo, el dimetilhidracina es un buen agente reductor, el cual hace que la R_s de la película disminuya de 40 G Ω/\square a 4 M Ω/\square . En adición, este valor puede ser mejorado por la exposición en hidracina a baja o alta temperatura de calentamiento usando vacío, obteniendo hojas de óxido de grafeno con $R_s = 800 \Omega/\square$ y con un valor en su transmitancia (T)= 82 %. [191, 192]

En nuestro caso el cálculo de la R_s de la película de óxido de grafeno reducido utilizando el equipo de medición mostrado en la **Figura 53d** fue de 132.18 Ω/\square usando como agente reductor el vapor de ácido yodhídrico, para un espesor de ~128.36 nm y correspondiendo a una resistividad (ρ) de $3.74 \times 10^{-6} \Omega.m$ (**Figura 65**). El espesor de la película del óxido de grafeno reducido incrementa la resistencia y resistividad de la lámina debido al apilamiento de las hojas

químicamente convertidas, esto se puede apreciar en la **Figura 65** donde se hace la comparación del espesor de las películas de óxido de grafeno reducido con la resistencia de la película delgada vs la resistividad de estas. Encontrando que para menos espesor se tiene una menor resistencia al paso de la corriente, ello se relaciona a los defectos en la película y al bulk del óxido de grafeno que estas forman sobre la película al momento de ser depositadas sobre el sustrato de polietileno durante el recubrimiento por la técnica de spin coating.

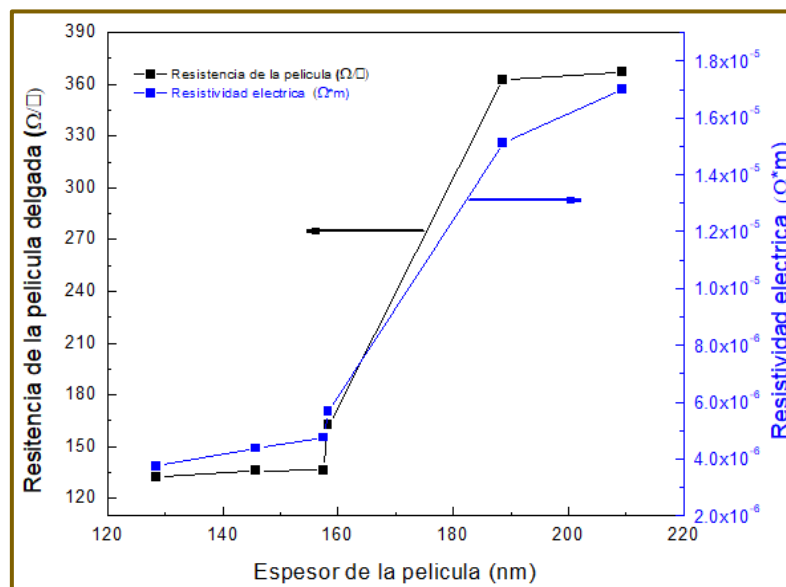


Figura 65. Cambios en la resistencia de la película delgada (cuadrados negros) y variación de la resistividad eléctrica ($\Omega \cdot m$) (cuadrados azules) según el espesor de la película del óxido de grafeno reducido sobre el polietileno tereftalato.

Es importante también agregar que la recuperación de los enlaces doble de carbono después del proceso de reducción está ligado con la recuperación de los enlaces π -conjugado en el plano de la estructura 2D del grafeno, el cual permite el movimiento de los electrones en todo el material reducido, cuyo defecto en el material puede bloquear la continuidad del paso de carga debido a los grupos oxigenados no eliminados.

Es así que esta técnica se diferencia de los otros métodos más eficiente para producir grafeno de gran área con buenas características eléctricas, como el método de deposición química de vapor (CVD), donde la película de grafeno sobre un sustrato soporte transparente puede exhibir una T de hasta 93 % y 97 % y movimientos de los electrones a una velocidad balística, sin embargo, esta técnica es bastante costosa pero la ventaja es que se puede obtener películas delgadas de grafeno de gran área pero con alto costo de producción. [193] Enfocándonos en la T de la película delgada de óxido de grafeno reducido producido en este trabajo se midió usando la **Ecuación 37**, donde para algunas capas de grafeno está involucrada la relación entre T y R_s ,

donde T depende de la conductividad óptica G_0 :

$$T = \left(1 + \frac{G_0}{2\varepsilon_0 c} N\right)^{-2} \quad (37)$$

Siendo N el número de capas de grafeno químicamente modificado, del mismo modo, R_s está vinculado a la conductividad bidimensional σ_{2D} (corriente directa) expresado por (**Ecuación 38**):

$$R_s = (\sigma_{2D} N)^{-1} \quad (38)$$

De la ecuación (38) incorporando el valor de N ($N = 1/R_s \cdot \sigma_{2D}$) en la ecuación (37), obtenemos la ecuación general (39):

$$T = \left(1 + \frac{Z_0}{2R_s} \frac{G_0}{\sigma_{2D}}\right)^{-2} \quad (39)$$

Donde $Z_0 = 1/\varepsilon_0 c$ en ohm (Ω) es la impedancia del espacio libre, ε_0 es la constante eléctrica del espacio libre y c es la velocidad de la luz. Para el grafeno se puede cumplir que $\sigma_{2D} = n \cdot \mu \cdot e$, donde n es el número de portadores de carga. Tener en cuenta que para $n \approx 0$, σ_{2D} no tiende a cero, sino que se supone un valor constante de aproximadamente $4e^2/h$. [194]

Entonces de acuerdo con la **Ecuación 39**, logramos calcular para las capas delgadas de óxido de grafeno reducido sobre el sustrato de polietileno tereftalato una transmitancia máxima $\approx 70\%$ variando el espesor de la película delgada a través del proceso de recubrimiento por rotación usando velocidades angulares de 3000 y 2900 rad/segundo (**Figura 66**).

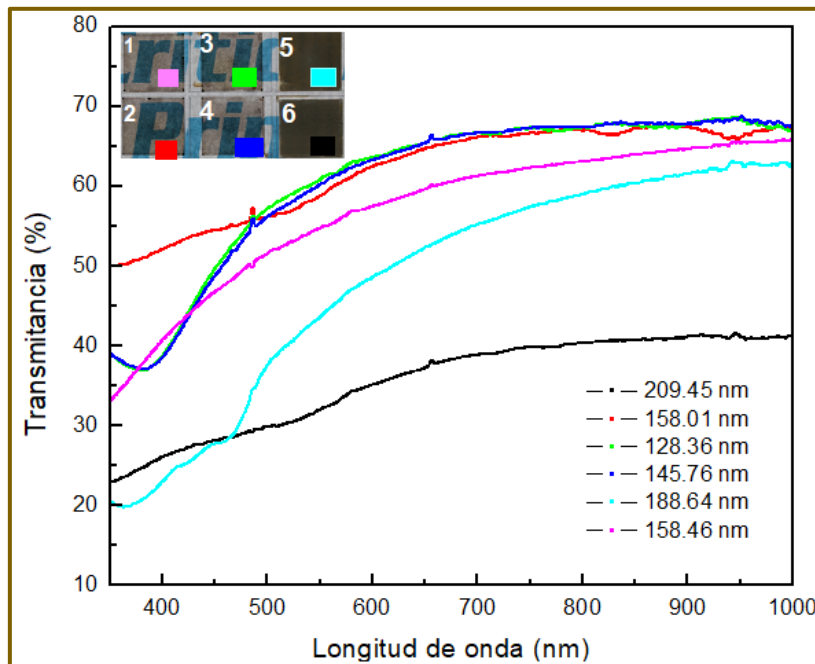


Figura 66. Transmitancia de las capas de óxido de grafeno reducido soportadas sobre sustratos de polietileno.

Esta baja transmitancia es causada por el bajo apilamiento de las hojas de grafeno durante la reducción química y a la alta velocidad angular aplicada durante el proceso de recubrimiento, ya que durante la primera etapa se da la eliminación parcial de los grupos oxigenados creando en el perímetro de la hojas un campo de cargas electrostáticas, haciendo que estas en algunos casos se junten con hojas de cargas eléctricas opuestas mediante atracción electrostática, llegando a producirse un apilamiento, proceso que también toma el nombre de layer stacking. [195] Es así que en la **Figura 66**, el espectro, en el cual, el espesor de la capa delgada del óxido de grafeno reducido es igual a 128.36 nm y la curva azul donde el espesor de la capa es de 145.76nm muestran las mejores transmitancias, alcanzando casi el 70 % para una longitud de onda de 652 nm, dejando pasar la luz en casi todo el espectro visible; los otros gráficos muestran una deficiencia en la transmitancia debido al espesor y rugosidad de la película delgada. Sin embargo, todas las muestras son semitransparentes en el rango del espectro visible, desde 400 nm hasta 700 nm. Además, el apilamiento de las hojas de grafeno después de su reducción da paso a la formación de pequeños cristales "grises" estos tienen un diámetro promedio de 25 y 50 μm (**Figura 67**) y relacionándolos estos las bajas propiedades ópticas de las películas con bajos valores de transmitancia ya que estos reflejan la luz.

4.4. Microscopía de Interferometría y de Barrido Electrónico

En la **Figura 67a**, se muestra la imagen 3D de la película delgada del óxido de grafeno reducido, esta fue obtenida por un interferómetro de luz blanca (**Figura 53f**); en donde la luz interactúa con las capas dispersas de grafeno en la superficie del polietileno, llegando de esta manera a ser reflejada, permitiendo de esta manera estudiar la superficie del material. A través de esta técnica se puede calcular la rugosidad promedio de las películas delgadas de óxido de grafeno, en donde están las hojas intercaladas de grafeno obtenidas químicamente. Estas hojas recuperadas después del proceso de reducción forman una estructura de grafito ultradelgado (10 nm – 100 nm de espesor), y en nuestro material estas aparecen como pequeñas colinas arrugadas, lo que provoca una rugosidad en el electrodo de óxido de grafeno reducido. Esta caracterización se ha realizado para sustratos fabricados con una velocidad angular de 3000 rad/s y aceleración angular de 1000 rad/s. Los resultados muestran que la rugosidad promedio de la película delgada reducida fue de 2.48 μm aproximadamente.

Sin embargo, este valor probablemente disminuya si se reduce la concentración del óxido de grafeno y se aumenta el tiempo de sonicación. Por ende, no se recomienda disminuir la velocidad angular ya que las láminas de grafeno no se fijarían adecuadamente en el sustrato soporte de polietileno tereftalato y la película delgada no presentaría una conductividad

eléctrica casi uniforme, es decir, el electrodo flexible de óxido de grafeno reducido sobre el polietileno tendría más defectos físicos, llegando a perder la conductividad eléctrica en ciertas áreas, haciendo a los electrodos deficientes.

Además, se puede observar mediante microscopía electrónica de barrido (**Figura 53g**) que algunas hojas de grafeno químicamente obtenidas sobre el sustrato de polietileno (**Figura 67b**) están arrugadas e intercalándose entre sí formando bloques delgados transparentes. Sin embargo, a través de esta caracterización se corrobora lo mencionado a través de los estudios del modelamiento molecular del grafeno incorporándole grupos funcionales oxigenados (**Figura 63b-e**), llevándonos a decir que las hojas arrugadas de grafeno presentan grupos funcionales oxigenados los cuales no han sido eliminados en su totalidad durante el proceso de reducción mientras que las hojas planas (**Figura 67d**) se han apilado producto de la reducción y recuperación de sus átomos de carbono con hibridación sp^2 .

De acuerdo con el modelamiento molecular de las hojas de grafeno, con la incorporación de funciones oxigenadas, estas pueden plegarse cambiando de esta manera sus propiedades físicas.

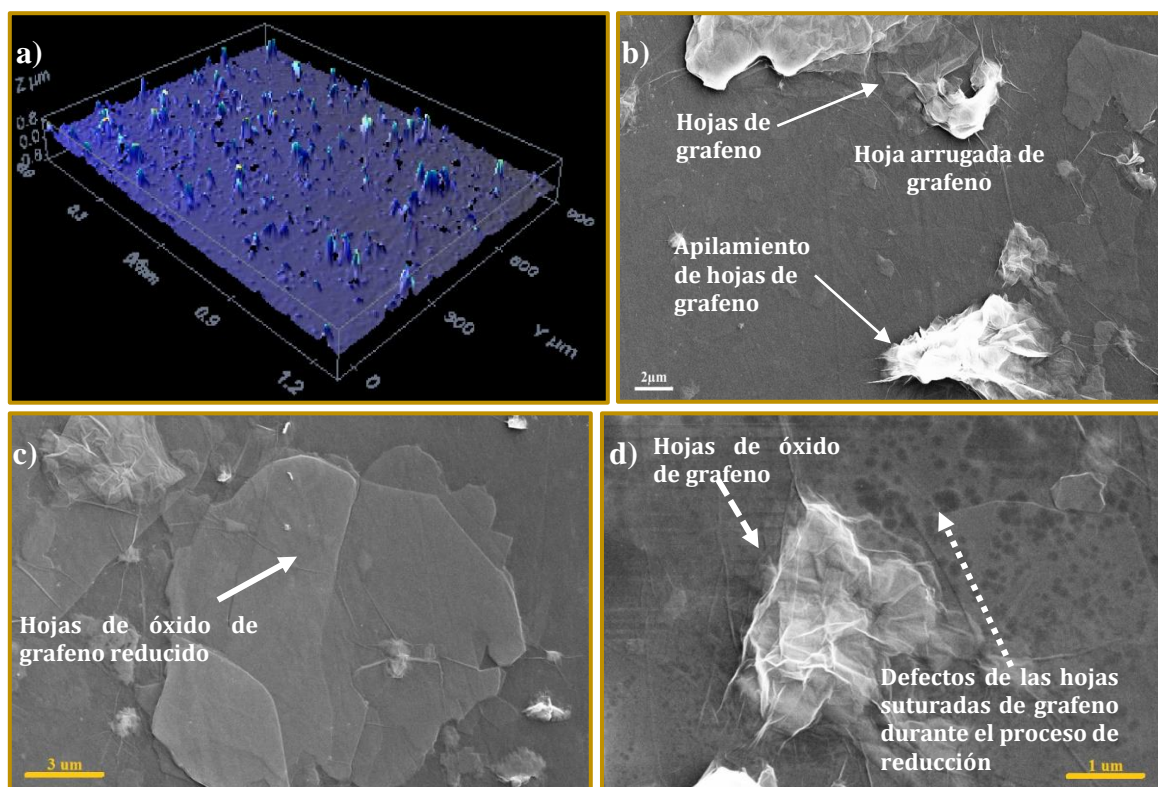


Figura 67. a) Superficie rugosa de la película delgada de óxido de grafeno reducido sobre el polietileno tereftalato producto de la aglomeración de las capas de grafeno formadas durante el proceso de reducción. b), c) y d) Imágenes obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido de la superficie de los sustratos conductores de óxido de grafeno reducido sobre polietileno, fabricados con una solución de óxido de grafeno con una concentración de 20 g/L.

Es por ello que en la microscopia Raman los defectos son mayores que los átomos de carbono con hibridación sp^2 , debido a que estas hojas arrugadas muestran vacancias y grupos oxigenados los cuales alteran la estructura de la hoja del grafeno con enlaces π , además las propiedades electrónicas se ven afectadas con la formación de estos defectos, el cual se puede evitar disminuyendo la concentración de la solución de óxido de grafeno y aumentando velocidad de giro, pero este último parámetro es crítico, ya que si no hay una buena dispersión, las hojas de grafeno no mantendrán un contacto entre ellas, pero con una concentración adecuada, el cual, hemos evaluado a 20 g/L, las hojas de grafeno pueden llegar a formar entre ellas pequeñas suturas, los cuales le permiten incrementar de tamaño, adaptándose al tamaño del área a recubrir, expandiéndose en el eje x e y. En ese sentido, las hojas encontradas sobre los electrodos flexibles fueron medidos *in situ* alcanzando valores de $\sim 10 \mu\text{m}$ de largo y $\sim 6 \mu\text{m}$ de ancho, estas se superponen sobre otras que han formado una película regular plana, estas hojas, que no muestran arrugas, son las encargadas de incrementar la conductividad del electrodo relacionándolos directamente con la baja resistividad eléctrica de la película. Por lo tanto, la morfología de ambos materiales, óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno, otorgan propiedades inherentes a la superficie de la película delgada del electrodo flexible de polietileno, [196, 197] y debido a esto, este material se puede utilizar en una variedad de dispositivos electroluminiscentes, biosensores, baterías y condensadores planos en el cual se aprovecha sus excelentes propiedades electroquímicas que se le atribuyen a su estructura puramente orgánica, rodeada de átomos que pueden movilizarse entre sí, almacenando y transfiriendo carga eléctrica a través de sus enlaces π -conjugados localizados en sus hojas conformado en mayor parte por anillos bencénicos [198].

Esta amplia versatilidad de nuestro material nos ha llevado a seguir inmescuyendo sus propiedades ópticas a través de la incorporación de grupos funcionales en las hojas del grafeno contenidas en la estructura gráfica de nuestra materia prima.

4.5. Espectroscopía UV–Visible y de Fotoluminiscencia

Las propiedades ópticas del grafeno fotoluminiscente de color anaranjado y verde han sido medidas para revelar el efecto de la química superficial del óxido de grafeno en los comportamientos de la fotoluminiscencia a través de la espectroscopía UV-Visible. Las soluciones de las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno obtenidas después del tratamiento hidrotermal muestran diferentes longitudes de onda (λ) de absorción, medición realizada utilizando el equipo **Figura 56a**, donde el pico máximo de absorción para las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno anaranjado se da a un λ igual a 234.19 nm

mostrando además una señal ligera a 302.56 nm, esto se relaciona con la absorción de los fotones de gran energía en los subniveles de transición ($\pi - \pi^*$), este pico de absorción cambia para la solución de óxido de grafeno fotoluminiscente de color verde, el espectro en la **Figura 68** muestra que este material absorbe un $\lambda = 225.97$ nm.

La energía del fotón (paquetes localizados de energía) que atraviesa este material se puede cuantificar con la ley de Planck $E = h \times \nu$ donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} J · s) y ν es la frecuencia. Así mismo, la longitud de onda de los fotones está relacionado a la $\nu = c/\lambda$ donde c es la velocidad de la luz (300 000 Km/s). Si remplazamos la ν en la ecuación de Planck $E = h \times c/\lambda$ se obtendrá como resulta una ecuación en función de λ . Por lo tanto, será posible calcular los valores de la E máxima de absorción para las partículas de óxido de grafeno fotoluminiscente. Calculando este valor para el material fotoluminiscente de color anaranjado es de 5.3 eV para $E = 234.19$ nm y de 4.1 eV para $E = 302.56$ nm mientras que para las partículas de óxido de grafeno fotoluminiscente de color verde con un $E = 225.97$ nm la energía cuantificada es de 5.5 eV. Así que de estas energías va a depender la emisión de la fotoluminiscencia en ambos materiales, ello fue comprobado después de irradiarlas con una fuente de excitación $\lambda_{ex} = 375$ nm usando el equipo de la **Figura 56b**, teniendo como resultado la emisión de un fotón con $\lambda = 634$ nm y $\lambda = 568$ nm distinguiendo así las soluciones por el color de su fotoluminiscencia, anaranjado y verde, respectivamente. Ello nos da a entender que en el óxido de grafeno en solución se origina la recombinación radiativa del par electrón-hueco, los cuales están localizados dentro de los pequeños clústeres de átomos de carbono con hibridación sp^2 incrustados en la matriz sp^3 . Así, el electrón realiza la transición del orbital molecular más ocupado (HOMO) al orbital molecular más desocupado (LUMO) en cada clúster de carbono hibridado aislado de la red de átomos de carbono con hibridación sp^3 (**Figura 35** y **Figura 37a**). En la **Figura 68** el máximo de absorbancia en el espectro de absorción UV-Vis de las soluciones óxido de grafeno fotoluminiscente suele producirse entre 225.97 nm y 234.19 nm, dependiendo del grado de conjugación del óxido de grafeno, esta zona está dominado por la transición $\pi - \pi^*$, mientras que el hombro ancho en 302.56 nm se atribuye a la transición $n - \pi^*$ de los enlaces C=O. Por lo tanto, la absorbancia del óxido de grafeno está determinada por los carbonos conjugados sp^2 en el plano y los cromóforos conjugados dentro de los planos de carbono. La transición $\pi - \pi^*$, que da lugar a la absorción cerca de 225.97 nm y 234.19 nm, se produce a mayor longitud de onda cuando el óxido de grafeno está más conjugado, teniendo como resultado en el óxido de grafeno con fotoluminiscencia de color anaranjado un desplazamiento de 234.19 nm \rightarrow 302.56 nm a lo que se denomina desplazamiento batocrómico. En este sentido, el desplazamiento batocrómico de la muestra de óxido de grafeno indica el orden de oxidación.

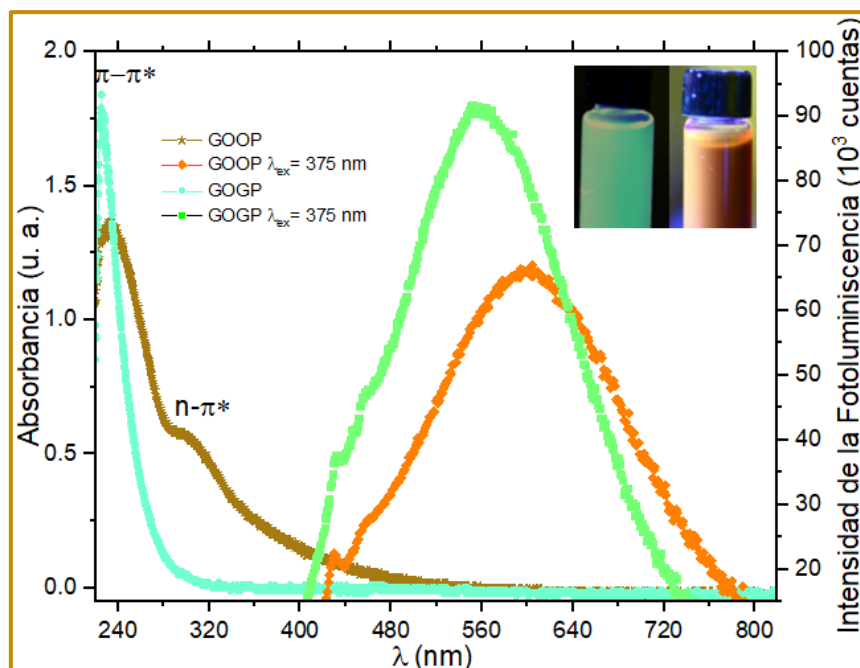


Figura 68. Espectroscopia UV–visible y de fotoluminiscencia de las soluciones de óxido de grafeno. El espectro de fotoluminiscencia de las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno anaranjado (GOOP) y verde (GOGP), obtenidas después del proceso de diálisis, fueron obtenidas excitando el material con una fuente de energía lumínica con $\lambda = 375$ nm.

Así mismo, el óxido de grafeno está catalogado como un aislante, el cual, puede pasar a ser un semiconductor controlando el ratio de las fracciones sp^2 y sp^3 de los átomos de carbono enlazados a su estructura, [199, 200] formados durante la extrema oxidación del grafito al reaccionar con el peróxido de hidrogeno de una manera no estequiométrica durante el proceso hidrotérmal, variando así el band gap del óxido de grafeno; pero este material al ser excitado con una longitud de onda corta no presenta ningún fenómeno de luminiscencia debido a que la energía suministrada por la fuente de luz no es suficiente para formar el par electrón – hueco ($e - h$) localizado dentro de los pequeños grupos de átomos de carbón con hibridación sp^2 dentro de la matriz sp^3 . Sin embargo, cuando el óxido de grafeno reacciona con los radicales $\cdot OH$ los átomos de carbono conectados con el hidroxilo y epóxido son atacados por estos agentes oxidantes poderosos rompiendo los carbonos de enlaces simples carbono – carbono (C-C) o dobles (C=C) y luego los nuevos grupos conteniendo oxígeno sirven como nuevos sitios de reacción, llegando a formar de esta manera pequeños grupos localizados. En la **Reacción química 4** se puede apreciar el mecanismo de reacción, donde los radicales hidroxilos ($OH\cdot$) en exceso provenientes del peróxido de hidrogeno (H_2O_2) ayudan a la deprotonación de los átomos de carbono. Una de las reacciones secundarias da lugar a la formación de moléculas de agua y a la formación de vacancias en la superficie de las hojas del grafeno químicamente

modificado. Además, los defectos formados térmicamente en el óxido de grafeno sirven como sitios de unión para la quimisorción y formación de radicales, especialmente radicales hidroxilos de agua disociada térmicamente. No se descarta que se dé la propagación y liberación de monóxido y dióxido de carbono (CO y CO₂) como resultado de una disrupción oxidativa inducida térmicamente en la red del óxido de grafeno durante el proceso de síntesis, conduciendo a ubicaciones aleatorias de grupos funcionales en el material. Sin embargo, el CO es un fuerte agente reductor, es posible que la producción de CO₂ ocurra por un proceso repetitivo al incrementar la temperatura. Éste, también está involucrado en la exfoliación y disminución del tamaño de las hojas del grafeno químicamente modificado donde el oxígeno atómico puede transformarse a O₂ a partir de las reacciones con el radical $\cdot\text{OH}$ y las reacciones secundarias con el H₂O₂. Entonces los radicales $\cdot\text{OH}$ son los más propensos a reaccionar con el CO y formar radicales CO₂ y ácidos carboxílicos (R-COOH) al incrementar la temperatura del medio.

4.6. Espectroscopía IR de las Partículas Fotoluminiscentes de Óxido de Grafeno

Usando el equipo de espectrofotometría infrarroja (**Figura 55a**) se detectó las frecuencias ($\nu \sim 1/\lambda$) que caracterizan a los grupos funcionales éter (C-O), alqueno (C=C), carbonilo (C=O), formil (-CHO), ácido carboxílico (-COOH) y agua (H₂O) formados en el material de las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno de color anaranjado (espectro anaranjado) diferenciándose de la solución fotoluminiscente de color verde (espectro verde), este último solo presenta señales definidas de grupos funcionales éter ($\nu \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$) y radicales hidroxilos ($\nu \sim 800 - 7300 \text{ cm}^{-1}$). Además, en el espectro de color anaranjado los grupos oxigenados se enlazan a los átomos de carbono apareciendo la señal del grupo C=O y C-O, en consecuencia, disminuye la señal de los enlaces C=C contenidos en el óxido de grafeno (**Figura 69**).

Sin embargo, en el espectro verde es posible que la señal del grupo éter no aparezca debido a que este material fue sometido a un proceso hidrotermal de mayor tiempo y temperatura, en el cual, la temperatura y los radicales $\cdot\text{OH}$ solo ayudaron a separar y cortar las hojas del grafeno químicamente modificado (mecanismo de la **Reacción química 4**), contenidas en el óxido de grafeno (materia prima inicial), y estas se redujeron incrementando los enlaces dobles de carbono-carbono logrando además una alta dispersión y estabilidad en el solvente.

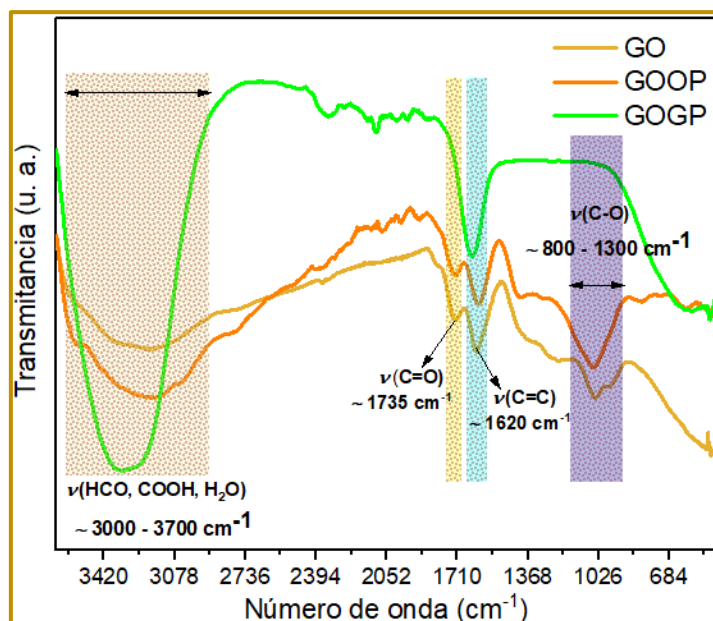
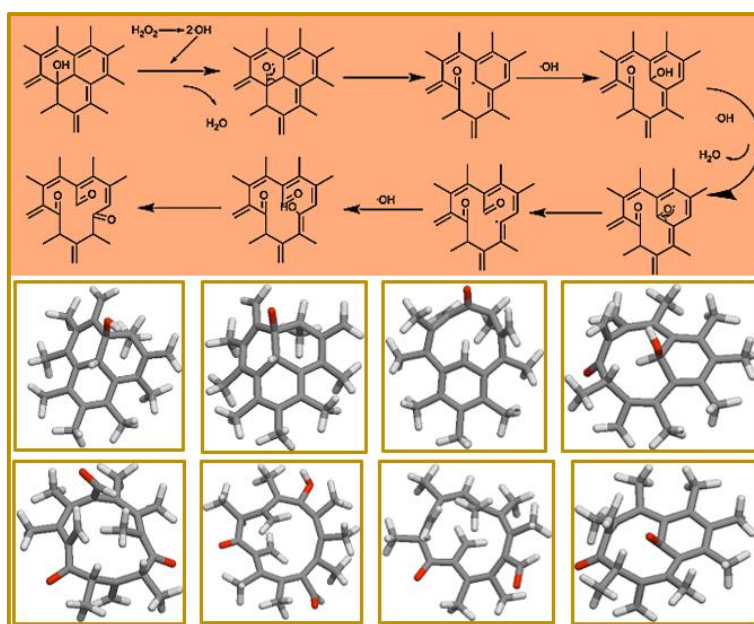


Figura 69. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier de las soluciones acuosas conteniendo partículas de óxido de grafeno fotoluminiscente de color anaranjado (GOOP) (línea anaranjada) y verde (GOGP) (línea verde) obtenidas del óxido de grafeno (GO).

Las temperaturas utilizadas para las síntesis muestran que, por debajo de los 200 °C, los radicales hidroxilos no son completamente convertidos a CO₂ debido a las contribuciones de los radicales -COOH y -HCO.



Reacción química 4. Rompimiento de los enlaces dobles de carbono – carbono a través de los radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales se forman durante la reacción química hidrotermal del peróxido de hidrógeno.

Estos grupos funcionales anclados en las partículas de óxido de grafeno hacen que se conviertan

a partículas fotoluminiscentes mostrando diferentes emisiones de luz al ser excitados con una fuente de luz de $\lambda_{\text{ex}} = 375$ nm esto debido a la foto generación del par $e - h$ al absorber la luz en los orbitales más altos de las moléculas orgánicas (enlaces C=C da $\pi \rightarrow \pi^*$) generándose un periodo de transición del e^- a través de las diferentes bandas del LUMO hasta caer al HOMO emitiendo un fotón con longitud de onda menor a lo absorbido hasta que las cargas eléctricas en el óxido de grafeno se equilibren. Estos son creados por la formación estable del grupo carbonilo (C=O) y éter (C-O) en la estructura aromática del óxido carbonoso dando lugar a un ancho de banda (E_g). De acuerdo con los datos extrapolados de la **Figura 68** este valor es de 5.2 eV ($\pi \rightarrow \pi^*$) y 4.1 eV ($n \rightarrow \pi^*$) para el material de óxido de grafeno fotoluminiscente de color anaranjado y de 5.5 eV para el de fotoluminiscencia de color verde. Para enriquecer más la explicación del espectro de color anaranjado en la **Figura 68** el cual tiene un $\lambda_{\text{máx.}}$ de emisión de luz ≈ 634 nm para el óxido de grafeno fotoluminiscente de color anaranjado es necesario vincularlo con esta caracterización IR ya que los estados de transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda = 230$ nm) y $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda = 320$ nm) proveniente del carbonilo (C=O), otorgándose estas propiedades al óxido de grafeno con iones Grafeno-COO⁻ el cual se forma de los grupos iónicos (-COO⁻) provenientes de la desprotonación de los grupos de ácidos carboxílicos en el estado basal ocurriendo su reprotonación en el estado de excitación electrónica, [201] ciertamente la separación de los espacios y la doblez de las hojas de grafeno químicamente modificado ayudan a que estos fenómenos fotoluminiscentes ocurran, ya que se crea además una interacción y separación electrostática entre las pequeñas hojas apiladas (**Figura 70a**). Sin embargo, las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno de color verde muestran un $\lambda_{\text{máx.}}$ de emisión de luz ≈ 568 nm. Esto se da, debido a los diferentes sitios emisivos que tiene la estructura aromática de óxido de grafeno el cual incluye la formación de radicales C=OH⁺ a partir de la protonación del C=O (**Figura 70b**). Se ha reportado, que la protonación del C=O cambia la naturaleza de la transición HOMO - LUMO de la banda prohibida tipo $n \rightarrow \pi^*$ a $\pi \rightarrow \pi^*$ por la remoción de un solo par de electrones del oxígeno debido a la concentración de óxido de grafeno, llegando a generarse un estado de transición al subnivel de 5.5 eV. Así mismo, el fenómeno de fotoluminiscencia para ambos materiales está relacionado con el tamaño de las hojas aglomeradas de grafeno químicamente modificado, es probable que la generación de vacancias en el material ayude a que el espectro de emisión de luz sea de un color diferente a lo que se ha obtenido.

Por otro lado, se sabe que el grafeno prístino no emite fotoluminiscencia ya que su $E_g = 0$ pero este puede hacerlo térmicamente emitiendo fotoluminiscencia desde la región visible hasta el UV cuando es excitado por pulsos de laser de 30 fs (bomba de flujo), esta se puede calcular

utilizando la **Ecuación 34**. Para el caso del óxido de grafeno la dependencia de la fotoluminiscencia con la bomba de flujo descarta la posibilidad de una luminiscencia caliente debido a un proceso de absorción de fotones.

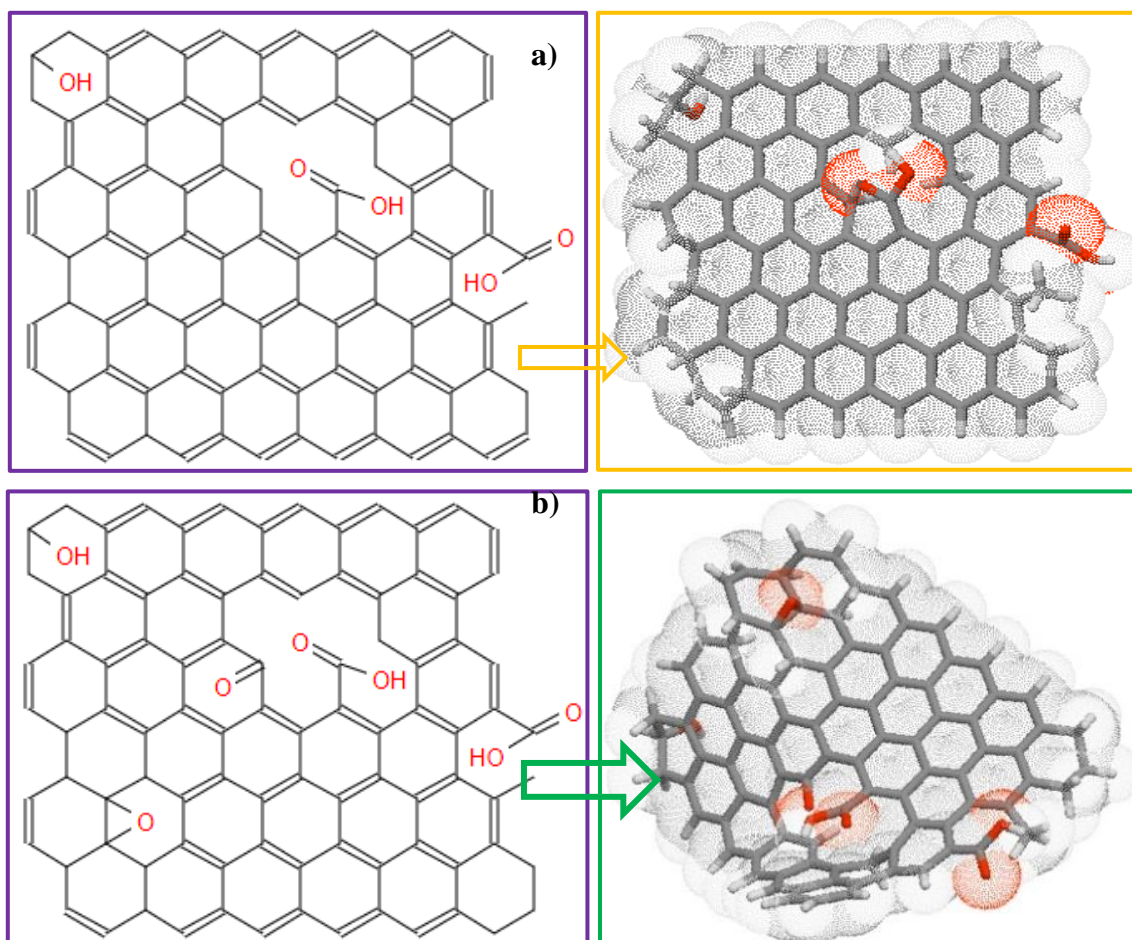


Figura 70. Modelamiento computacional para ver el aporte de los grupos funcionales éter, hidroxilos, carbonilo en la emisión de color de luz a través del efecto de fotoluminiscencia en el óxido de grafeno. a) Partículas de óxido de grafeno anaranjado y b) verde.

Por otro lado, notamos que las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno también poseen propiedades específicas de dinámica óptica ultrarrápida y propiedades ópticas no lineales (NLO), que deberían resultar útiles para aplicaciones potenciales en dispositivos optoelectrónicos. En el óxido de grafeno, se encontró que hay dos regímenes NLO (dominios sp^2 y sp^3) con diferentes dinámicas ópticas ultrarrápidas. En los dominios sp^2 , la absorción de dos fotones domina la absorción no lineal para pulsos de picosegundos. Por otro lado, para los pulsos de nanosegundos, la absorción en el estado excitado también influye en la respuesta no lineal en los dominios sp^3 . [202] Así, el tiempo de emisión efectiva del fotón para las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno (**Figura 71**) después del tratamiento térmico fueron analizados mediante el perfil de decaimiento del fotón, utilizando el equipo de la **Figura 56b**,

obteniendo un valor de $\tau = 10.85$ ns para las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno color anaranjado al ser excitado con un $\lambda_{\text{ex}} = 475$ nm emitiendo luz con $\lambda = 600$ nm mientras que para el óxido de grafeno fotoluminiscente de color verde el τ fue de 9.65 ns emitiendo una luz con $\lambda = 550$ nm, además relacionando estas señales con el pH de cada solución.

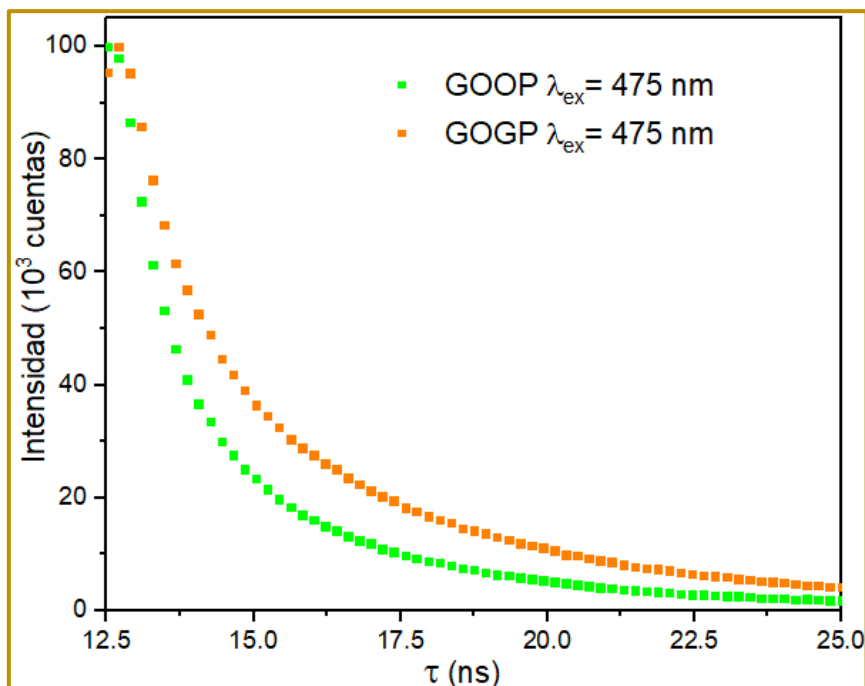


Figura 71. Tiempo de vida de la emisión del fotón en la solución de óxido de grafeno fotoluminiscente de color anaranjado (GOOP) (espectro anaranjado) y verde GOGP (espectro verde).

La solución fotoluminiscente anaranjado tiene un pH de 5.2 y la solución fotoluminiscente verde tiene un pH de 6.4. Especulamos que ambos valores influyen en el tiempo de vida de la emisión del fotón ya que a menor pH hay un mayor tiempo de emisión relacionando este valor con los fluoróforos conteniendo el menor número de grupos funcionales oxigenados (C=O). Estos fluoróforos que emiten a través de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ residen principalmente dentro de las hojas del grafeno químicamente modificado. Sin embargo, los fluoróforos para la transición de la banda verde se encuentran en el borde de las hojas atribuyéndolo a los defectos superficiales. Comprobándose además a partir de esta caracterización que la fotoluminiscencia también se debe a los átomos de carbono con hibridación sp^3 debido al tiempo de emisión en ns.

4.7. Espectro de Excitación Fotoluminiscente del Óxido de Grafeno

Por otro lado, el espectro de excitación fotoluminiscente para ambos materiales fue medido

usando un detector de luz con una fuente electromagnética de $\lambda = 600$ nm, configuración que se hizo en el equipo de la **Figura 56b**. De acuerdo con la **Figura 72** ambos materiales exhiben un máximo en el espectro de excitación a 337 nm, sin embargo, aparece una pequeña señal ≈ 500 nm esto es posible debido a la presencia de fluoróforos con grupos carbonilos (C=O) y ácidos carboxílicos (-COOH) en el borde de las pequeñas hojas del grafeno químicamente modificado y teniendo al agua (H₂O) como intercalador de las capas mediante puentes hidrogeno; influenciando así sobre las propiedades ópticas del óxido de grafeno. Además, la información recolectada da a entender que el óxido de grafeno fotoluminiscente de color verde puede emitir un fotón de $\lambda = 600$ nm al ser excitado con una fuente de $\lambda_{ex} \approx 340$ nm y a pesar de ello también puede emitir un fotón con el mismo valor de emisión al ser excitado con una fuente de $\lambda_{ex} \approx 500$ nm esto debido a los diferentes niveles de energía que son generados por los radicales C=OH⁺ a partir de la protonación del C=O y restos de los iones de Grafeno-COO⁻. Esto ha sido corroborado en el presente trabajo llevando a cabo el experimento óptico, el cual, consistió en hacer incidir un haz de luz de un láser con $\lambda = 532$ nm ± 10 (imagen insertada en la **Figura 72**) en la solución de óxido de grafeno fotoluminiscente verde observándose el cambio de color del haz del luz verde al traspasar la solución líquida conteniendo estas nanopartículas a anaranjado; este fenómeno está relacionado con la protonación de los estados excitados (Grafeno-COO⁻)* a (Grafeno-COOH)* y C=C. Mientras que en el óxido de grafeno fotoluminiscente anaranjado no ocurre un fenómeno similar, solo puede emitir un fotón con $\lambda = 600$ nm al ser excitado con $\lambda = 340$ nm mostrando un ensanchamiento del pico desde 480 – 546 nm esto posiblemente se inhibió debido a la presencia de las ν de los enlaces C=O y C-O de acuerdo al espectro infrarrojo con transformada de Fourier.

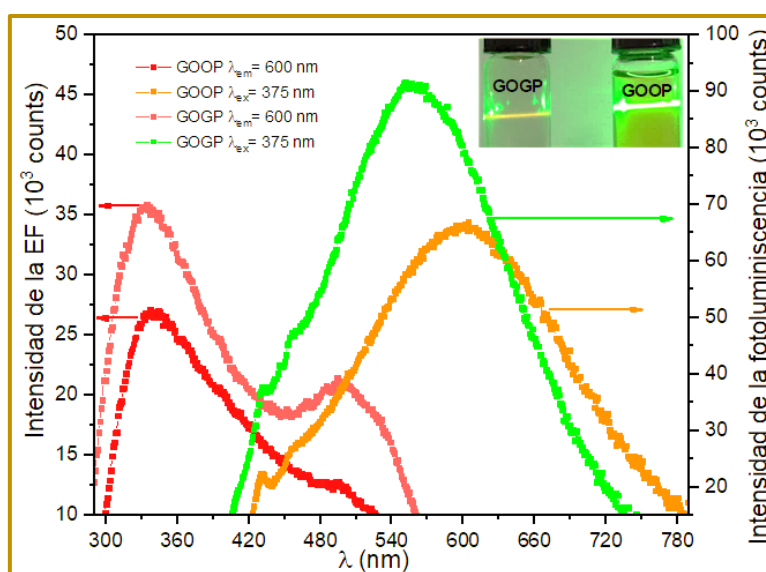


Figura 72. Espectro de excitación fotoluminiscente (EF) de las partículas fotoluminiscentes de

óxido de grafeno de color anaranjado (GOOP) y verde (GOGP) utilizando un detector de $\lambda_{em}=600$ nm.

4.8. Análisis Topográfico de las Partículas Fotoluminiscentes

Las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno son materiales heterogéneos, los cuales nos llevan a analizar sus propiedades morfológicas bajo condiciones ambientales normales. Estos resultados están relacionados al tamaño vertical y horizontal de las hojas del grafeno químicamente modificado en cada solución. Los resultados obtenidos por microscopía de fuerza atómica (**Figura 73**) usando el equipo de la **Figura 55c** muestran que las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno de color anaranjado al ser secados al ambiente llegan a formar estructuras planas y porosas, con hojas de grafeno químicamente modificado de diferentes espesores [203, 204].

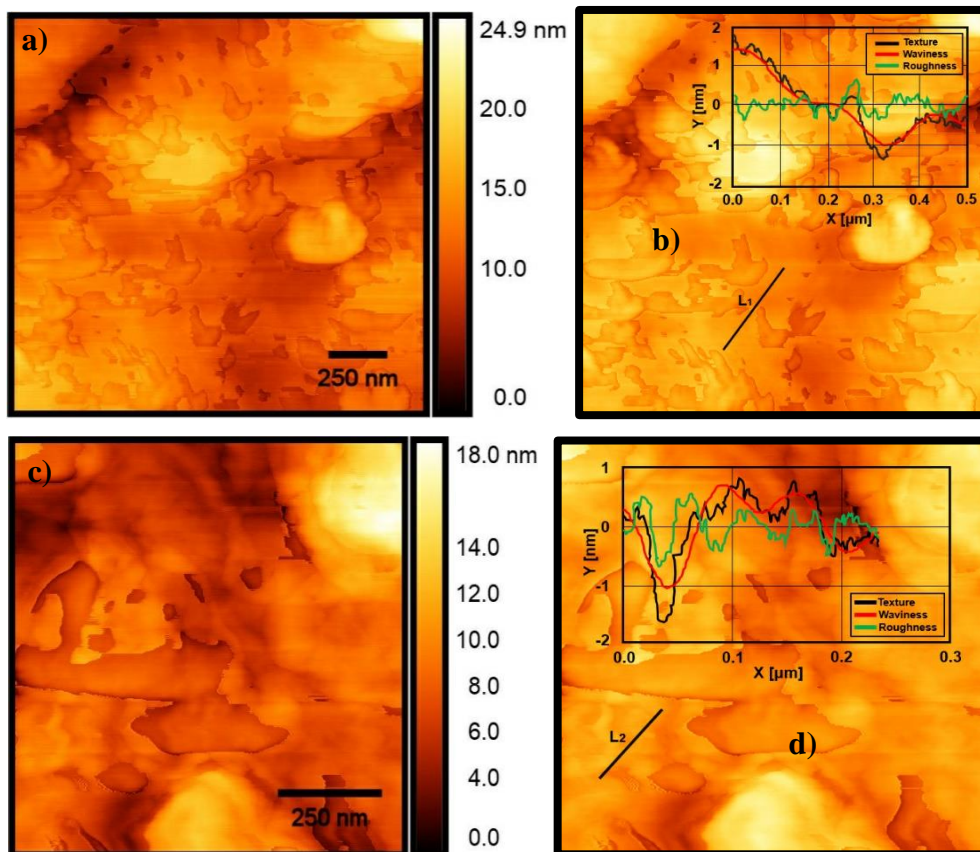


Figura 73. Imágenes AFM sobre sustratos de SiO_2 recubiertos con soluciones GOOP (a) y GOGP (c). (b) y (d) muestran los perfiles de R_a para los materiales GOOP y GOGP, donde L_1 y L_2 son las líneas trazadas encima de cada muestra para saber cómo cambia la textura, ondulación y rugosidad de la hoja de grafeno químicamente modificada.

Estas características del material fueron observadas al ser esparcido sobre una superficie de

óxido de silicio (SiO_2) mediante la técnica de goteo, estas capas formadas por partículas conglomeradas de óxido de grafeno fotoluminiscente de color anaranjado presentan una rugosidad promedio (R_a) de 0.14 nm mientras que las de color verde tienen un valor igual a 0.21 nm, cada capa del material fotoluminiscente con diferentes texturas, en el cual, se resaltan superficies irregulares como valles producto de los pliegues y dobleces de las hojas tienen diferentes características físicas. De la misma manera, la topografía de las películas muestra granos de forma cúbica (**Figura 74**), los que provienen producto del apilamiento y equilibrio de cargas de las hojas de grafeno al perder las moléculas de agua que los separa una de la otra durante el proceso de secado. El segmento escogido para el análisis de la textura del óxido de grafeno fotoluminiscente de color anaranjado tiene aglomeraciones de capas en un extremo que van disminuyendo conforme se desplaza la punta del AFM (**Figura 73a y b**). A pesar de ello el apilamiento no influye mucho en la rugosidad. Mientras que para las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno color verde la superficie contiene más poros, tiene menos apilamiento y el valor de la rugosidad cambia ligeramente (**Figura 73b y d**).

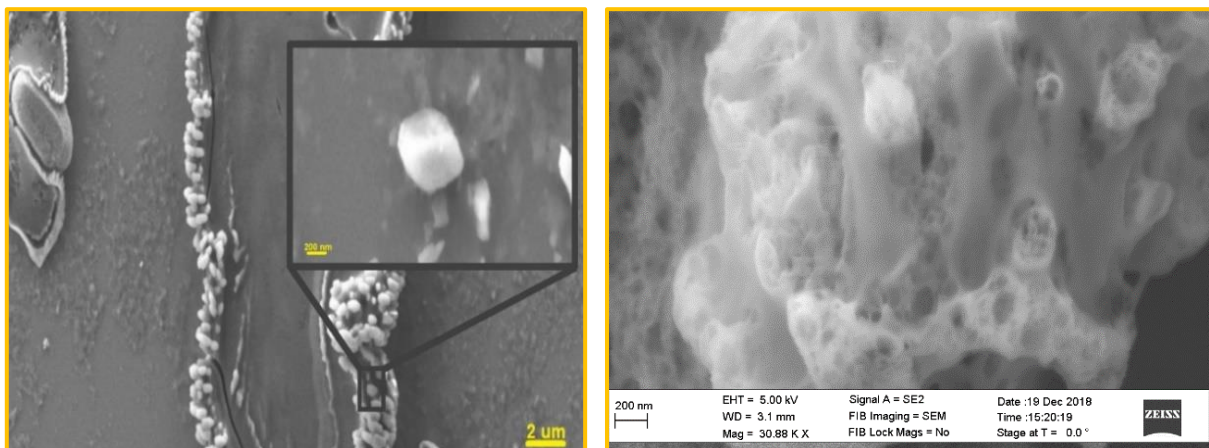


Figura 74. Materiales cúbicos de óxido de grafeno, formados durante el proceso de secado del material fotoluminiscente de color anaranjado.

La morfología superficial de las hojas secas de las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno fue investigada también por la microscopía AFM (**Figura 75**). Los resultados de esta microscopía revelan que las nano-hojas de las partículas fotoluminiscentes de color anaranjado tienen un tamaño lateral medio de entre 1 nm y 4 nm (**Figura 75a**) el cual se aproxima al tamaño lateral de una a cuatro nano-hojas de óxido de grafeno y un ancho de 54 nm, mientras que las nano-hojas de grafeno químicamente modificadas encontradas en las partículas fotoluminiscentes de color verde tienen un grosor medio de 4 nm y un ancho mínimo de 39 nm (**Figura 75b**). Esta muestra hojas con diferentes topografías debido a los grupos funcionales anclados a sus átomos de carbono internamente y en sus bordes.

Estas partículas, llamadas “clústeres” fueron analizadas utilizando el software Gwyddion (**Figura 75b y d**) y Molinspiration, este último fue utilizado para simular el cambio de la hoja de grafeno mediante la incorporación de grupos funcionales como carbonilo, ácido carboxílico y cetonas (**Figura 63d y e**).

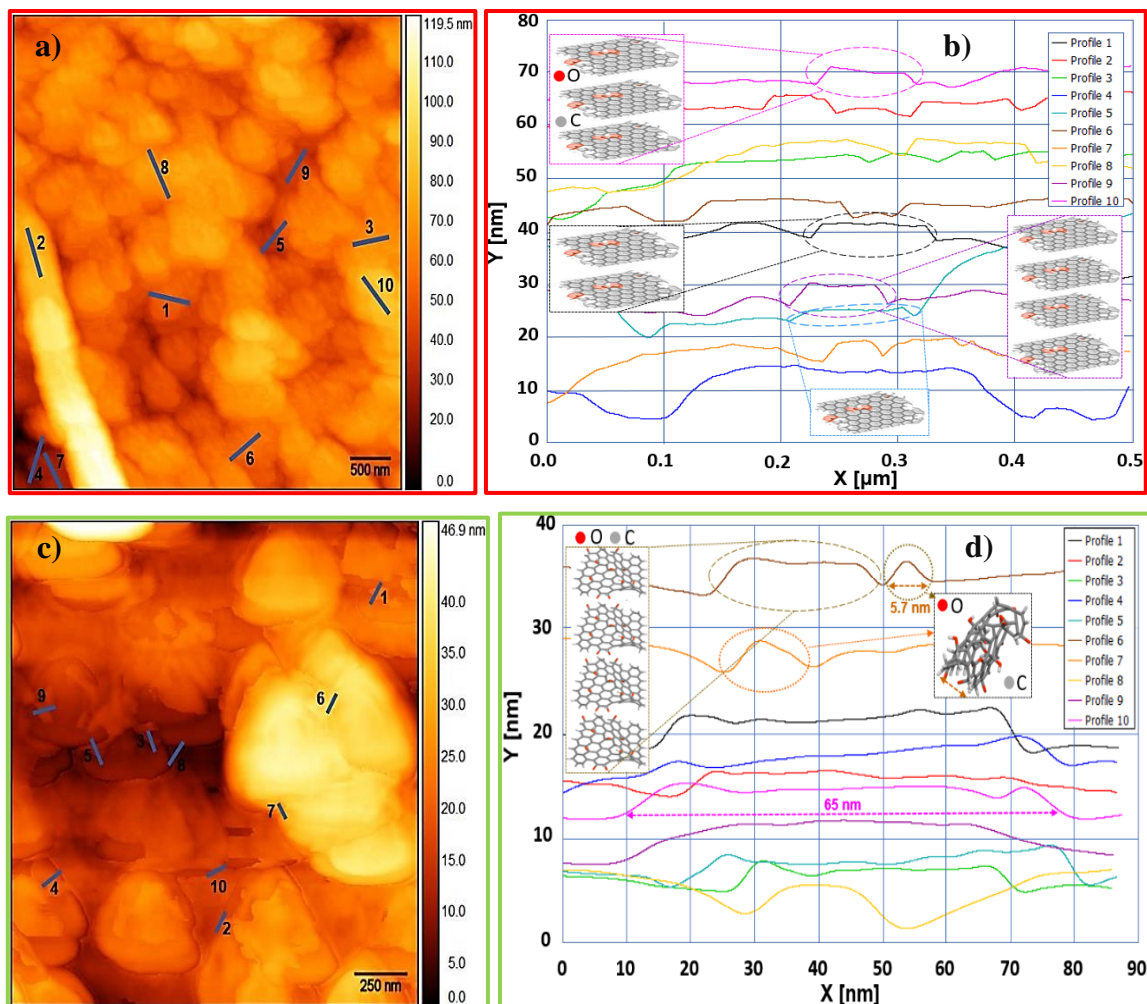


Figura 75. Imágenes de los sustratos de SiO_2/GOOP (a) y SiO_2/GOGP (c) donde se muestran la topografía de las láminas de grafeno químicamente modificado soportadas sobre SiO_2 , aquí las líneas azules trazadas sobre ellas muestran las escamas más pequeñas de óxido de grafeno cuyos perfiles se muestran en el marco (b) y (d).

Estos parámetros también están relacionados con el efecto de fotoluminiscencia en el óxido de grafeno anaranjado y verde, ya que, las hojas y el apilamiento de estas entre sí después de ser secadas nos dan una idea de que en la solución se mantienen separadas por cargas o por interacciones moleculares puente hidrógeno ($\text{CMG-OH-H-O-H-OH-C-CMG}$); pero al perder estas moléculas las hojas de grafeno químicamente modificado (CMG) sufren un reordenamiento caótico mostrando como resultados la formación de un material corrugado para el material anaranjado (**Figura 76a y b**) y poroso para el verde (**Figura 77b**). El tamaño

promedio de los poros fue calculado a través de una distribución normal logarítmica cuyo resultado fue de 51 ± 1 nm (**Figura 77a**).

4.9. Análisis Morfológico de las Partículas Fotoluminiscentes

Ambos materiales muestran una topografía diferente al ser secados, pero además en la imagen SEM de la **Figura 77b**, obtenidas utilizando el equipo de la **Figura 53g**, se aprecia que el material seco de las partículas fotoluminiscentes verdes presenta nanofibras con un grosor ≈ 8 nm, caso contrario ocurre con las partículas fotoluminiscentes verde, los cuales presentan bloques separados dejando espacios con valor promedio a los 179.5 nm (**Figura 76b**), el cual además muestra hojas arrugadas de grafeno químicamente modificadas, las cuales, están soportadas por las aglomeraciones que estas han formado entre sí durante el proceso de secado.

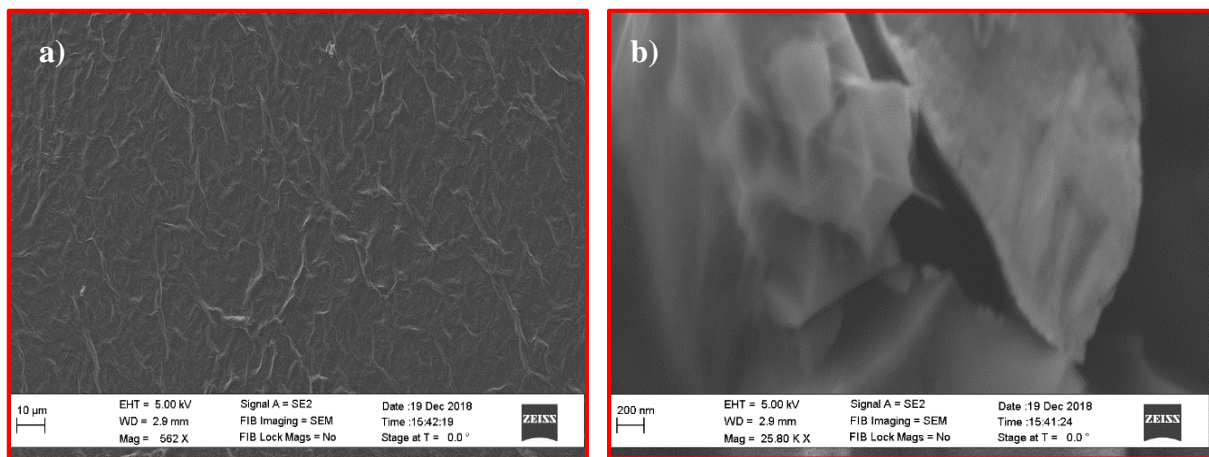


Figura 76. Las imágenes SEM muestran las arrugas de las hojas del grafeno químicamente modificado en la película hecha con partículas fotoluminiscentes anaranjadas (a) además del apilamiento de las de las hojas que lo contienen (b).

A pesar de ello, el desprendimiento de las moléculas de agua de las capas interlineares afecta las propiedades ópticas y morfológicas del material el cual hace variar su índice efectivo de refracción (n) y coeficiente de absorción (k) en función de λ . [205] De acuerdo con los experimentos ópticos con óxido de grafeno llevados a cabo por Inhwa et al., los valores asumidos para n y k son de 2 y 0 respectivamente.

Por lo tanto, a través de esta técnica corroboramos los defectos en las hojas del material fotoluminiscente de color anaranjado y verde atribuidas a los estados defectuosos asociados a los grupos funcionales oxigenados originados por vacancias, átomos intersticiales, y varios grupos funcionales que rodean los bordes de las hojas, los cuales están involucrados con el efecto de fotoluminiscencia de acuerdo con los datos del IR (**Figura 69b**).

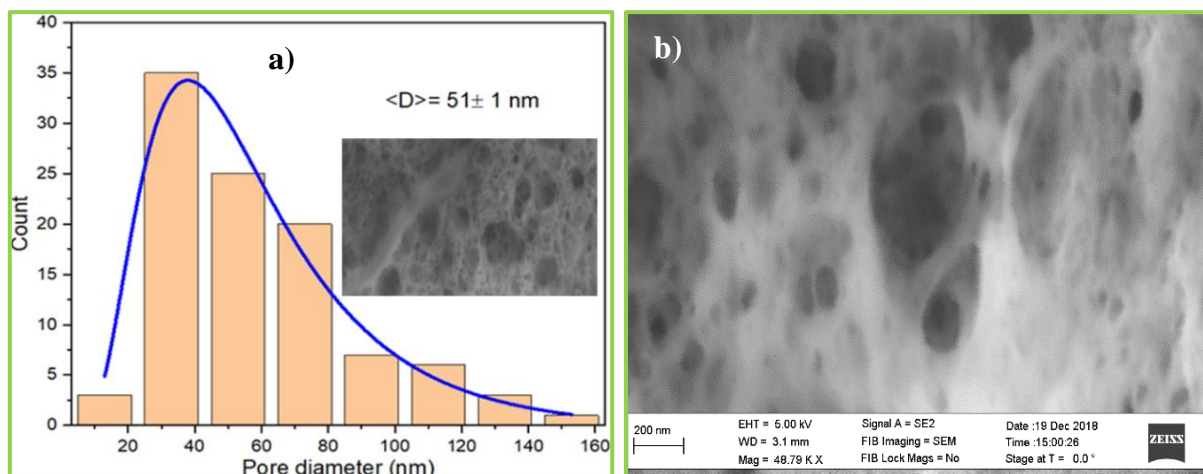


Figura 77. Imágenes SEM de la superficie porosa del material fotoluminiscente verde en estado sólido (a). Las hojas de grafeno entrelazadas entre sí originan nanoporos con un diámetro medio de poro igual a $51 \pm 1 \text{ nm}$ (b).

El promedio de las distancias de los defectos (L_D) en las hojas del grafeno químicamente modificado contenidos en las partículas secas con fotoluminiscencia de color verde, es posible cuantificarlo mediante la **Ecuación 40**. [206]

$$L_D^2 \text{ (nm}^2\text{)} = \frac{(4.3 \pm 1.3) \times 10^3}{E_L^4 \text{ (eV}^4\text{)}} \left[\frac{I_D}{I_G} \right]^{-1} \quad (40)$$

Donde $E_L = \hbar\omega_L$ es la energía del fotón del láser incidente en eV, para el experimento se usó un láser de 633 nm (1.96 eV) y ω_L es la frecuencia de excitación, estos resultados se mostrarán en la siguiente sección.

4.10. Análisis Estructural de las Partículas Fotoluminiscentes

La microscopia Raman es la herramienta más versátil para la caracterización de los alótropos del carbón y para investigar esto empleamos el equipo mostrado en la **Figura 55b**. Para el análisis se utilizaron los dos modos característicos que presenta el grafeno defectuoso en el espectro Raman: los defectos relacionados al modo D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) y modo G ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) (**Figura 78**). El modo D sólo ocurre en el grafeno con defectos Raman-activos y así la intensidad del ratio entre el pico del modo D y G (I_D/I_G) es una medida de la densidad de los defectos. [207] La densidad de defectos (n_D) en las hojas del grafeno químicamente modificado puede ser estimado utilizando la **Ecuación 41**.

$$n_D \text{ (cm}^{-2}\text{)} = (7.3 \pm 2.2) \times 10^9 \times E_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right) \quad (41)$$

Los resultados de L_D para las partículas secas de las soluciones fotoluminiscentes anaranjadas

(GOOP) y verdes (GOGP) son de 16.62 nm y 16.80 nm respectivamente mientras que para la n_D los valores calculados son iguales a 1.12 cm^2 y 1.10 cm^2 para cada material.

Los valores de L_D son > 10 nm lo que significa que el área total que contribuye a la dispersión de la banda D es proporcional al número de defectos puntuales por lo tanto el L_D de las hojas del grafeno químicamente modificado en el plano de las partículas fotoluminiscentes verdes tiene más defectos puntuales [208] que las hojas fotoluminiscentes de color anaranjado, contribuyendo estos con formación de las fibras durante el proceso de secado creando espacios vacíos en el material.

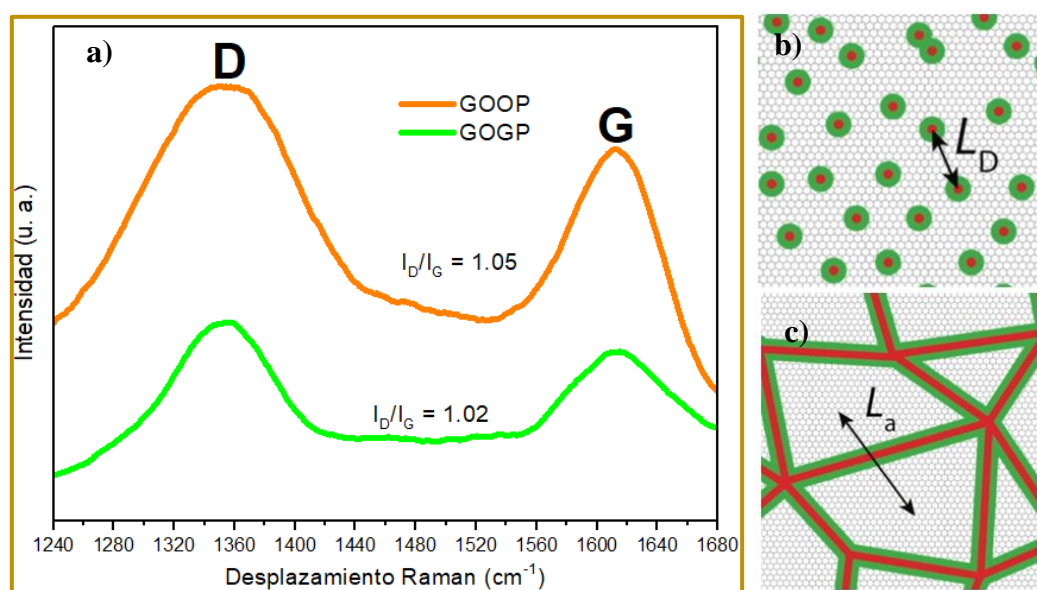


Figura 78. Espectroscopía Raman de las partículas secas fotoluminiscentes donde la intensidad de la banda D es mayor a la intensidad de la banda G en ambos espectros.

Además, el valor de la n_D para el material poroso es menor al del material casi plano esto debido al sitio de localización de los grupos funcionales o cargas puntuales en la red grafeno químicamente modificado, los cuales hacen posible que ambos materiales muestren distintas formas. En ese sentido, la espectroscopia Raman nos ha permitido determinar la densidad de los defectos de la red con gran sensibilidad. Como ya se ha visto en el Capítulo II, los picos más importantes que se observan en los espectros Raman del grafeno son el pico D, G y 2D. Así, el pico D requiere un defecto para su activación, mientras que el proceso que conduce al pico 2D está siempre permitido, lo que da lugar a la señal más intensa en el grafeno sin defectos. Sin embargo, la información disponible sobre la determinación del tamaño de los defectos en su estructura es limitada, aunque se dispone de los primeros resultados Raman basados en la creación de defectos mediante bombardeo iónico, como describimos en esta sección, la espectroscopia Raman sólo nos ha permitido obtener información limitada sobre la naturaleza

de los defectos en el óxido de grafeno, corroborando que la forma del espectro Raman del grafeno depende en gran medida de la densidad de los defectos. Como se ilustra en la **Figura 78b**, la distancia de los defectos puntuales L_D , con un tamaño de defecto marcado en rojo y un área de perturbación marcada en verde, calculado para nuestro material usando la **Ecuación 40**, líneas arriba, cuyo fundamento tiene base en la relación del área integrada o la amplitud del pico D y G. Además, mediante la relación de I_D/I_G frente a L_D se puede discriminar un régimen de alto defecto de un régimen de bajo defecto. Esta relación se considera para caracterizar los defectos de red en el plano del óxido de grafeno y la densidad de defectos de funcionalización en el plano del grafeno. Como se desprende de los espectros Raman de la **Figura 78a**, la anchura total a medio máximo (Γ) de los picos D y G se amplía con la introducción de defectos, como se puede ver en la línea anaranjada en comparación con la línea verde, sin embargo la literatura sugiere que, para caracterizar materiales con mayores concentraciones de defectos, la relación I_D/I_G no puede utilizarse. Por otro lado, producto de esta limitante otros autores han investigado mediante un enfoque teórico la dependencia de la densidad de los defectos de línea (L_a) (**Figura 78c**), como los límites de grano, en el desarrollo de los espectros Raman. Resulta que los defectos de línea tienen una fuerte influencia en el ensanchamiento de la línea de todos los picos y la relación I_D/I_G de aproximadamente 1 corroborando esto en la línea verde del óxido de grafeno con ese color de fotoluminiscencia. Esto nos da a entender que los límites de los granos conducen a la rotura de las escamas, como se observó macroscópicamente durante el trabajo en la síntesis del óxido de grafeno (**Figura 51**).

Por otro lado, siguiendo la línea de los materiales orgánicos fotoluminiscentes, surge la necesidad de explorar estos en la amplia gama de pigmentos, extraídos de materia prima natural, para sacar otras ventajas de sus propiedades químicas y utilizarlas como alternativa ecológica en lámparas ecoeficientes de arquitectura plana. Una de las semillas que atrajo nuestra atención por sus propiedades ópticas fue el ayrampo.

4.11. Análisis de las Semillas de Ayrampo por EDS y Microscopía SEM

Las imágenes de microscopía FE-SEM de las semillas de ayrampo (**Figura 79**) obtenidas usando el equipo de la **Figura 57a** muestran las diferentes formas superficiales de estas, relacionándolas con los materiales que los conforman antes y después de ser sometidas al proceso de extracción de su cutícula (**Figura 79a y c**) usando agua desionizada, ya que de acuerdo a este análisis, es en esta parte de la semilla (**Figura 79b**) donde se concentra la mayor

cantidad del pigmento debido a que en su interior se encuentra el embrión recubierto por una capa dura de lignina que recubre la episperma sin el contenido del pigmento. Además, las imágenes de las semillas muestran que casi toda la cutícula conteniendo el pigmento fue extraída, equivalente a un aproximado de 18.4 % del peso total de la semilla. Así mismo, después del proceso de remoción de la cutícula se observó que la capa dura de lignina tiene una superficie con micro cavidades y espacios superficiales planos y amorfos (**Figura 79d**), el cual le da a la semilla una característica apta para desarrollarse en los suelos rocosos y húmedos de los andes, ya que sus micro cavidades permiten que tenga una mayor área superficial para absorber agua y nutrientes del suelo.

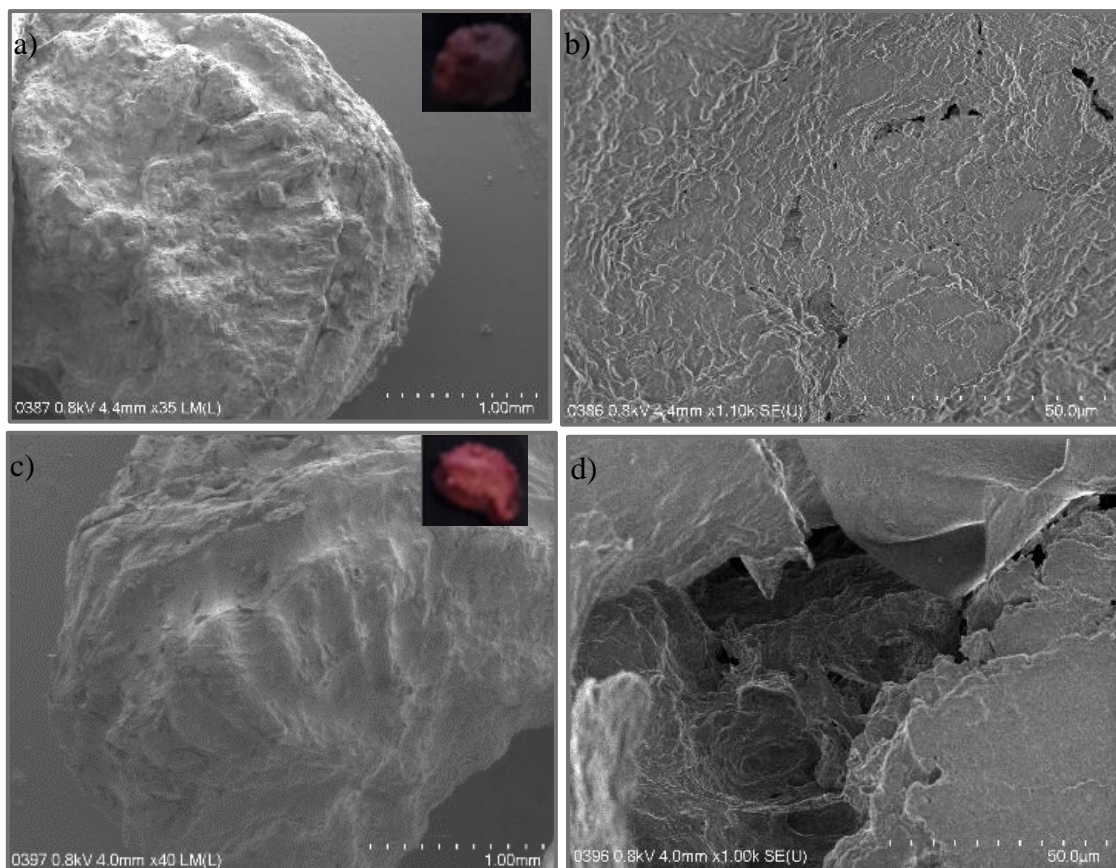


Figura 79. a) imagen SEM de la semilla de ayraimo. b) La cutícula es el lugar donde se almacena el pigmento. c) Cascara dura que envuelve el embrión de la semilla. d) Cascara con micro cavidades.

Los resultados obtenidos a través del análisis EDS, muestra la detección de un conglomerado de elementos en un área superficial de 120 µm x 100 µm del pigmento de ayraimo con textura acaramelada (**Figura 80a**).

En la **Figura 80** se observa que los picos de energía en kilo electrón volts (keV) vs las cuentas por segundo por electrón volts (cps/ev) de los elementos químicos contenidos en el pigmento

de ayrampo se encuentra en su mayoría conformados por los elementos carbono (49.65 %), oxígeno (44.64 %) y nitrógeno (3.16 %) encontrando además la presencia de magnesio (0.67%), potasio (1.56 %) y fósforo (0.31 %). El bajo porcentaje de estos elementos metálicos contenidos en el pigmento demuestra que el pigmento posiblemente arrastra los iones que conforma la capa de la cutícula, haciendo que su purificación sea necesaria.

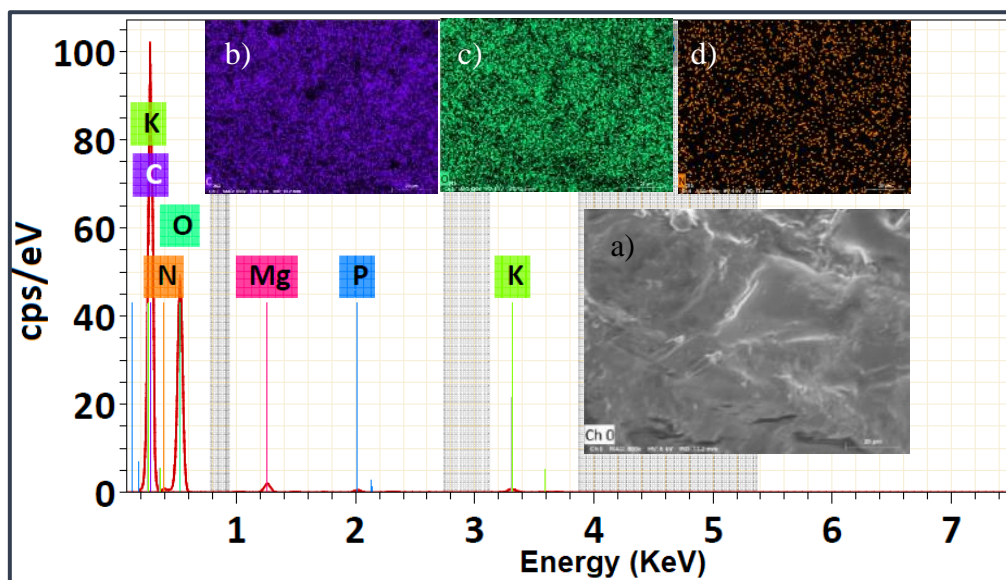


Figura 80. Análisis EDS del pigmento (a), donde cada elemento está representado por un color, siendo los más abundantes el C (b), O (c) y N (d).

4.12. Espectroscopía IR del Pigmento de Ayrampo

Por otro lado, la espectroscopía IR en modo de reflectancia total atenuada (ATR), el cual se llevó a cabo usando el equipo de la **Figura 55a**, mostró números de onda (ν) característicos a los enlaces de los grupos funcionales asociados a la estructura química de las betalainas (**Figura 81**). Así, para el pigmento de ayrampo se describe los siguiente: la frecuencia de estiramiento simétrica y asimétrica de C-O-C aparece en $\nu \sim 1100 - 965 \text{ cm}^{-1}$, la frecuencia IR que caracteriza al enlace C-N es detectado a $\nu \sim 1214 \text{ cm}^{-1}$, los enlaces C=C son detectados a $\nu \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ y los números de onda en el rango $\nu \sim 2830 - 2695 \text{ cm}^{-1}$ indican el estiramiento asimétrico y simétrico del grupo funcional C=O, mientras que el grupo funcional carboxilo -C(=O)-OH de la molécula se muestra a $\nu \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$, además el pico en $\nu \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ se debe a la unión C-H y por último el intervalo $\nu \sim 3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ representa a la vibración de estiramiento del grupo funcional OH. [209, 210] Así mismo, las frecuencias de los enlaces alcanos, hidroxilos, alcoholes, ácidos carboxílicos y ésteres en la gráfica son similares a los reportados en los estudios de la β -D-Glucosa. [211-213]

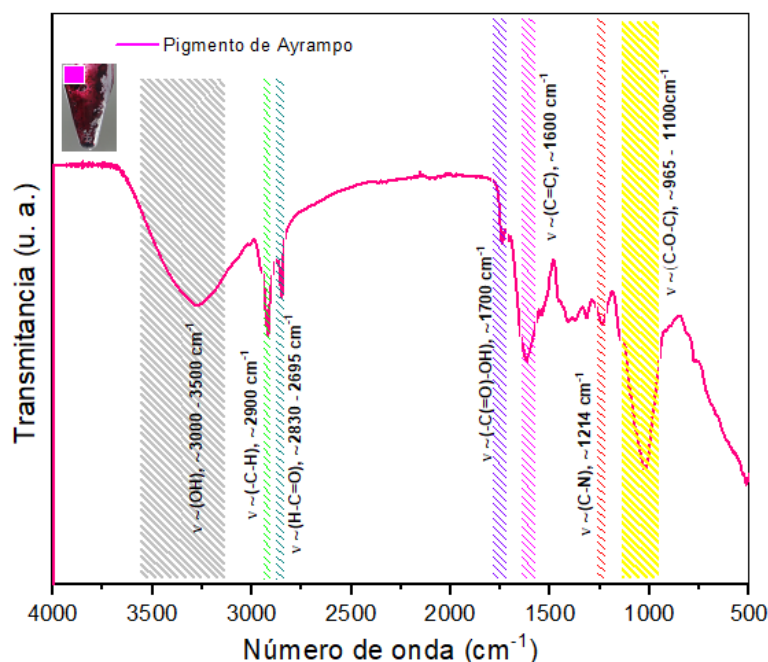


Figura 81. IR del pigmento de ayrapmo contenido en la cutícula de la semilla de ayrapmo.

4.13. Espectroscopía UV-Visible del Pigmento de Ayrapmo

La espectroscopia UV-Visible realizada a las cinco fracciones obtenidas durante el proceso de purificación del pigmento (**Figura 55a**) se muestra en la **Figura 82**, donde los disacáridos son detectados a una longitud de onda de 227 nm y 276 nm (**Figura 82a**), resaltándose el pico de absorción de las betalainas a un $\lambda = 534$ nm (**Figura 82b**). [214-216]

Por otro lado, para determinar la concentración de la betalaina en cada fracción se usó la ecuación $A = \epsilon \times l \times c$. Donde, A es la absorbancia, ϵ es la absorción molar dependiente de λ , l es la longitud del recipiente que contiene la solución y c es la concentración de la solución. Para ello los datos de absorción molar de la betalaina fue obtenida de la literatura, encontrando para este un valor de $\epsilon_{538 \text{ nm}} = 60000 \text{ M}^{-1}/\text{cm}$ en H_2O y cuyo peso es masa molecular (MW) es igual a 550 g/mol. [217] Los resultados obtenidos muestran que la fracción 3 tiene la mayor concentración de betalainas, con un valor igual a 10 $\mu\text{mol/L}$. Sin embargo, todas las fracciones muestran señales de absorción de los disacáridos, debido a que su aparición en la molécula de betacianina se da por un proceso enzimático, donde, la enzima glucuronosyl transferase participa del proceso biosintético de las betalainas modificando la cyclo-dopa con moléculas azucaradas y compuestos aromáticos o alifáticos. En la **Figura 82** se nota además que a 291nm aparece una ligera señal, esto correspondiente al enlace C=O característico de los grupos carboxílicos contenidos en las moléculas del pigmento. Por otro lado, podemos darnos cuenta que la absorbancia de éste disminuye en la fracción 1, alcanzando un valor en su concentración

de betalinas igual a 3.8 $\mu\text{mol/L}$. A través de esta caracterización también podemos descartar que las moléculas de cyclo-DOPA y las betaxantinas no se encuentran separadas en la solución ya que si lo harían mostrarían una fuerte absorción en el azul, con absorptividad molar $\epsilon = 45000\text{M}^{-1}\text{cm}$ a 470 nm y 500 nm, también se aprecia que la betalaina del pigmento de ayrampo absorbe en el verde y sus otros componentes en la región UV-Visible.

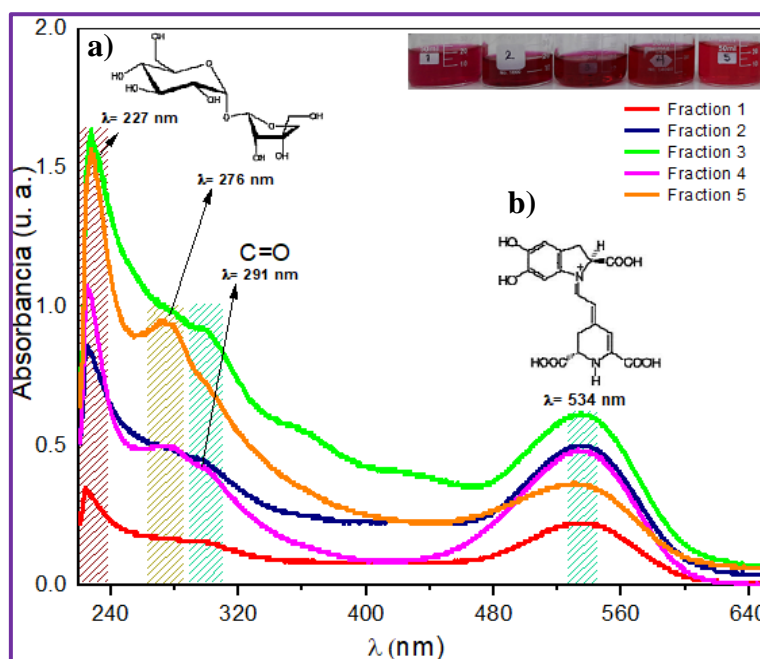


Figura 82. UV-Visible de las fracciones obtenidas a partir del pigmento de ayrampo durante su purificación por columna para cromatografía líquida. a) moléculas de disacáridos. b) Pigmento de betalaina.

Así también, la fracción 5 tiene una concentración $\approx 6 \mu\text{mol/L}$ y muestra picos de absorción bien definidos de las bandas de las moléculas que estructuran el pigmento. Esta fracción al reaccionar con la acetona hidratada (ratio $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3\text{:H}_2\text{O}$ 8:1) en un $\text{pH} = 4.6$ formó el compuesto fotoluminiscente 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina, el cual fue filtrado y analizado mediante espectroscopía de masas.

4.14. Espectrometría de Masas Realizada al Fluoróforo de Betanina

Las señales obtenidas mediante la técnica de ionización química por electrospray (ESI) dan valores de masas (m/z) características al patrón de betanina [218, 219] (Figura 83a) con m/z ($[\text{M} + \text{H}^+] = 1890.7207$ y con m/z ($[\text{M} + \text{H}^+] = 255.2333$ de la molécula ionizada más abundante seguido por m/z ($[\text{M} + \text{H}^+] = 753.0389$, el cual se aproxima al peso molecular del 2'-O-apiosyl-betanina teniendo enlazado una cadena corta de ácido crotónico en el oxígeno 6 de la glucosa, el cual proviene del proceso de ketosis [220, 221]. Mientras que el Achkiy tiene un m/z ($[\text{M} +$

H^+]= 753.0391 dividiéndose en diferentes fracciones durante la ionización donde la especie más abundante mostró m/z ($[M + H^+]$ = 281.249 correspondiendo a la molécula formada por la reacción del ácido betalámico y un pirrol en medio ácido (**Figura 83b.a**). Las especies químicas del 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina formadas durante su ionización se muestran en la **Figura 83b**, estas fueron analizadas utilizando el software Molinspiration. La formación de las diferentes especies iónicas durante el análisis de Masas (equipo de la **Figura 57c**) muestra a la molécula de cyclo dopa enlazada a la estructura del ácido betalámico (**Figura 83b.b**), sin embargo, la presencia del m/z ($[M + H^+]$ = 461.3126 de la especie apiosyl solamente se detecta enlazada al carbono cinco de la cyclo DOPA (**Figura 83b.c**) [222] mientras que la estructura de la betanina enlazada al apiosyl (**Figura 83b.d**) tiene m/z ($[M + H^+]$ = 633.0177 indicando que el radical ácido crotónico se separó de la molécula durante la ionización del pigmento y el cual completa la masa de la molécula resultante (**Figura 83b.e**). Corroborando sus grupos funcionales en la espectroscopia FTIR (**Figura 81**).

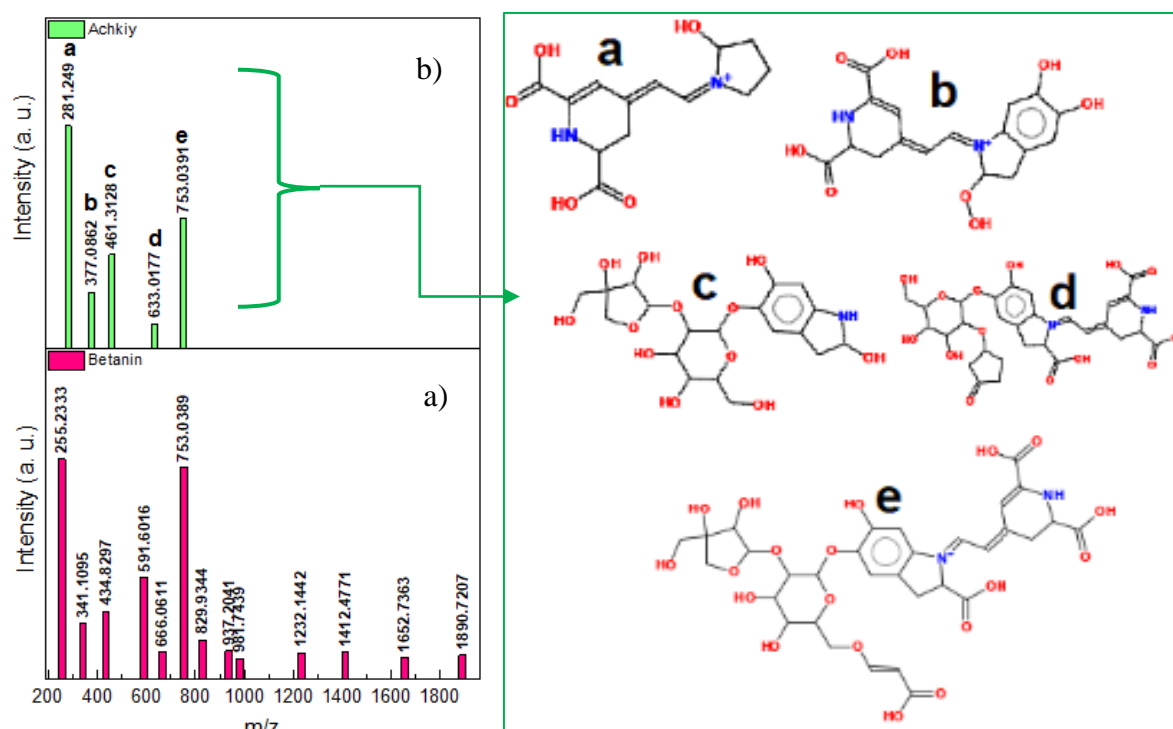


Figura 83. Espectrometría de Masas del pigmento de a) betanina y b) 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina.

Por otro lado, el estudio de la polaridad de la molécula de 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina reveló que este es polar debido a los diferentes grupos hidroxilos que presenta su estructura. Esta característica de la molécula fue analizada con el software Molinspiration (**61b**), el cual, nos permitió visualizar el potencial relacionado con la lipofilia de la molécula (MLP) en las superficies de Van der Waals [223], ello con el objetivo de ver qué parte de la

superficie de la molécula es hidrofóbica (codificada por el color azul) (**Figura 84a**) y que parte es hidrófilas (rojo). El MLP se calcula a partir de las contribuciones de hidrofobia atómica, las mismas que se utilizan para calcular el coeficiente de partición octanol-agua (logP) mediante el método matemático del software miLogP. El valor del logP calculado para el Achkiy fue de -5.83 con un volumen de 614.82 Å³ mostrando un alto grado de hidrofiliidad debido a los diferentes grupos OH- que posee la molécula, llegando a disolverse en una sustancia polar, además de tener una alta permeabilidad ($10^{-5.83}$) ya que su coeficiente de partición está relacionado directamente con este parámetro. Además, ello nos llevó a calcular usando el software GAMESS (**Figura 61b**) el HOMO y el LUMO de la molécula fotoluminiscente 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina (**Figura 84b** y **c**) obteniendo como resultado su localización alrededor del área de la molécula del apiosyl y cyclo dopa, logrando que se produjera la transferencia de carga entre los ligandos libres a través de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Esto se relaciona con los picos de absorbancia en la región del espectro UV y región visible, cuyos valores son 227; 276; 291 y 534 nm de acuerdo con lo observado en la **Figura 82**, correspondiente por lo tanto a la excitación HOMO \rightarrow LUMO.

El software del Sistema General de Estructura Electrónica Atómica y Molecular (GAMESS) usando el método de campo restringido auto consistente Hartree - Fock (RHF), nos indica que el valor de la brecha HOMO-LUMO para el 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina con un nivel energético igual a 3.01eV difiere de la betanina (1.54 eV) en 2.47 eV [224] revelando que requiere más energía para crear excitones. Usualmente el valor del E_{LUMO} y E_{HOMO} de la molécula de betanina es igual a -2.85 eV y -4.39 eV respectivamente. Sin embargo, la molécula del apiosyl hace que las bandas electrónicas de la molécula de la betanina, a la cual se enlaza en el radical del carbono 5, aumente su nivel de energía teniendo al HOMO en el furfural (**Figura 84b**) y al LUMO en la región de la β -D-Glucosa enlazada al catecol (benzen-1, 2-diol) mediante un puente oxígeno (**Figura 84c**).

Slimen et al., reportaron que las betalainas estructuralmente son derivados del ácido betalámico que contiene un compuesto amino aromático proveniente de un anillo dihidropiridina el cual es el responsable de estabilizar los radicales [225, 226]. Esta estabilización está estrechamente relacionado a la habilidad de donación de electrones de las betalainas.

Probamos la molécula fotoluminiscente 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina como componente de la capa emisiva de un OLED, el cual tiene que estar colocado en capas junto con otros materiales de acuerdo con sus propiedades de potencial de ionización (correlacionados con HOMO) y afinidad de electrones (correlacionados con LUMO) - para crear hetero junctiones, que favorezcan al transporte de electrones desde el cátodo metálico al

ánodo conductor bajo la aplicación de un voltaje de polarización. [227]

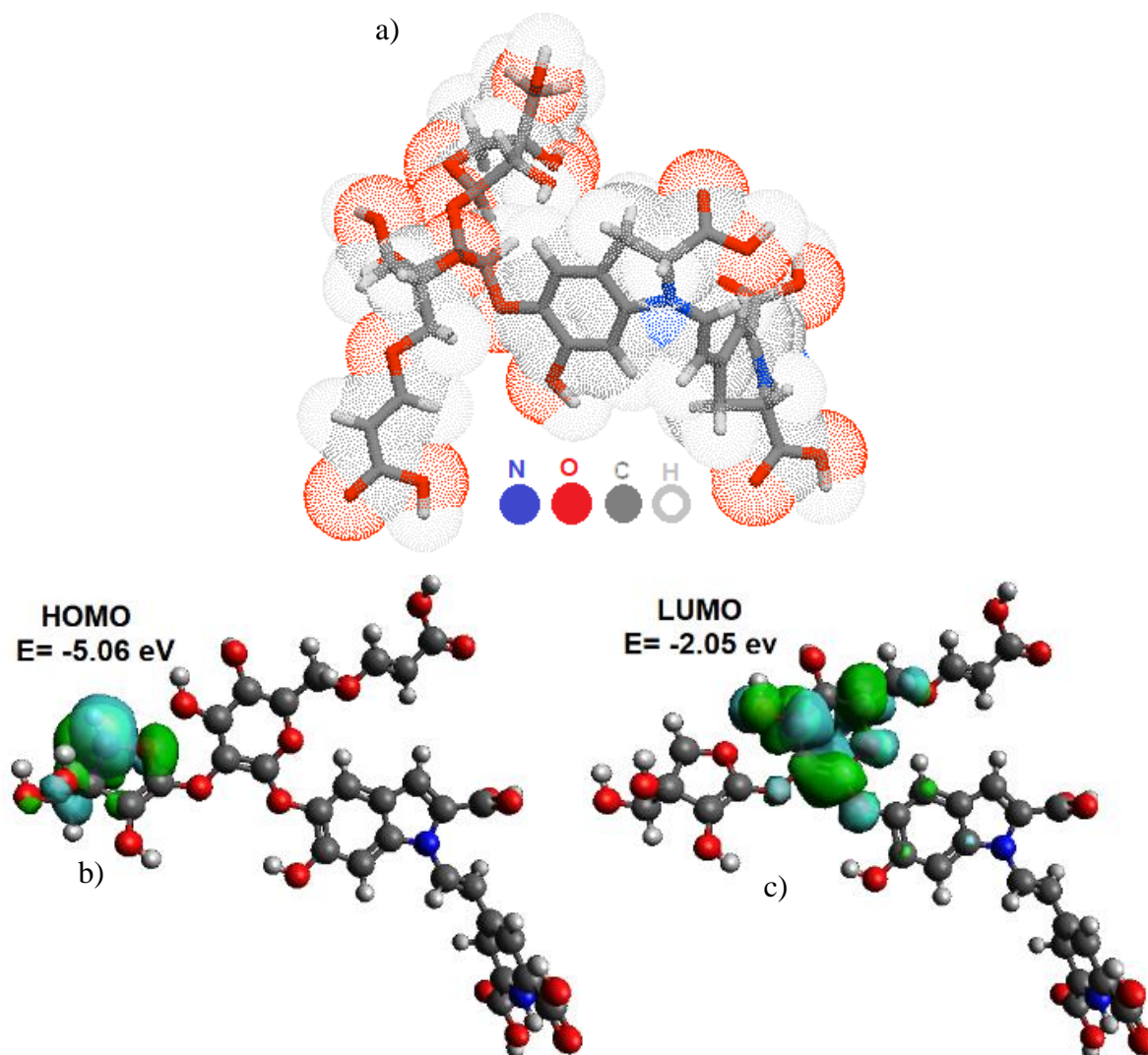


Figura 84. a) Estructura 3D de la molécula fotoluminiscente 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotonico-betanina, así como sus niveles energéticos b) LUMO y c) HOMO.

Nuestros hallazgos muestran que el HOMO (-5.06 eV) y el LUMO (-2.05 eV) del 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotonico-betanina crean la brecha de banda en concordancia con las otras capas del OLED (**Figura 59d**). Otra característica importante de este tipo de capa emisora es la estabilidad frente a los radicales libres cuando el dispositivo se enciende, lo que está estrechamente relacionado con la capacidad de donación de electrones de las betalainas. [228] Para hacer la redacción del nombre de la molécula 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotonico-betanina más práctico, lo llamaremos Achkiy, palabra quechua que al traducirla al castellano es Luz. Así, después de esparcir los 210 μL de este material sobre el sustrato de Vidrio/ITO, este fue caracterizado por microscopía de fluorescencia con el objetivo de conocer la superficie de la película delgada sobre el vidrio conductor (**Figura 85a**), encontrando como resultado una

superficie homogénea fotoluminiscente al ser irradiado con un $\lambda \approx 380$ nm, sin embargo, al ser analizado mediante microscopía SEM esta película presenta una superficie con micro cavidades que oscila entre los 0.5 y 20 μm de diámetro (**Figura 85b**). Está fue analizada por microscopía AFM mostrando una topografía con defectos y con $R_a \approx 75.9$ nm (**Figura 85c**) y a través del cual se pudo calcular las rugosidades de las diferentes áreas con defectos. Para ello se trazaron cinco perfiles (**Figura 85d**). Estos fueron elegidos de acuerdo con su valor de rugosidad cuyos valores son mostrados en la **Figura 85e** y **f**.

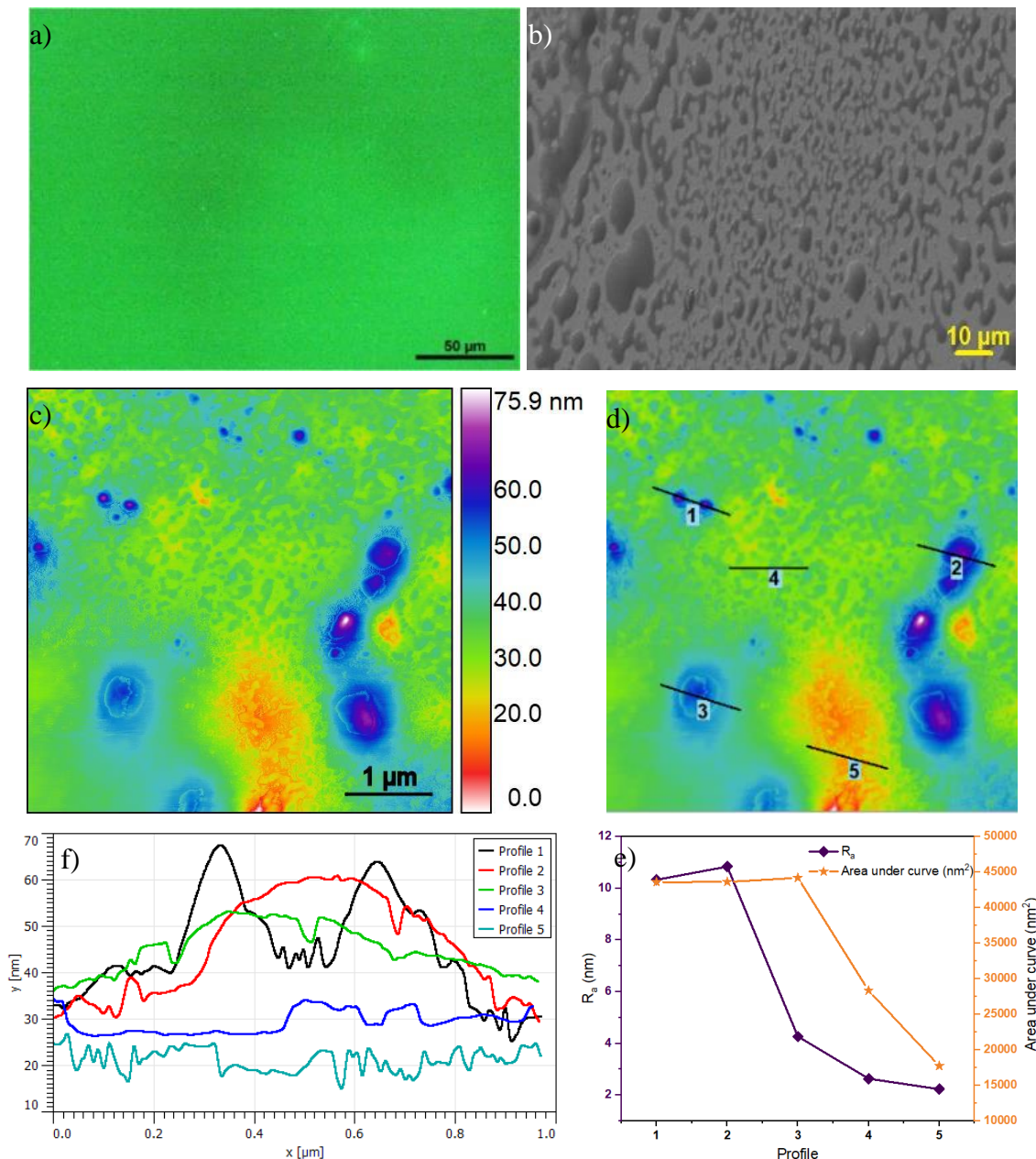


Figura 85. a) Fluorescencia de la película delgada de Achkiy. b) Imagen SEM de la superficie de la película delgada. c) Imagen AFM, donde se muestra la topografía de la película delgada fotoluminiscente. d) y e) Análisis de los diferentes perfiles seleccionados en la película delgada

de Achkiy. f) Parámetros de R_a y área bajo la curva de los perfiles.

El perfil con $R_a \approx 10.84$ nm se relaciona con la rugosidad de la superficie acaramelada formado por el contenido de la molécula de β -D-Glucosa [229] ya que este tiene una textura viscosa acaramelada que debido al proceso de secado ($T = 100$ °C) formo una superficie semiesférica sobre el sustrato de vidrio/ITO teniendo el perfil un área bajo la gráfica de ≈ 43623 nm² mientras que los perfiles 4 y 5 con valores de $R_a \approx 2.64$ nm y $R_a \approx 2.23$ nm respectivamente muestran superficies casi planas con áreas bajo sus curvas cuyos valores numéricos son iguales a 28344 nm y 17751 nm para cada uno.

4.15. Curva de Luminancia del OLED por la Electroluminiscencia del Achkiy

El OLED fabricado utilizando como capa electroluminiscente el Achkiy y cuya estructura estuvo conformado por capas intercaladas (similar a la manera de preparación de un sándwich) de vidrio/ITO/Achkiy/TPBi/LiF/Aluminio y cuyos valores de energía de cada capa se muestran en el diagrama de bandas de energía de la **Figura 86c**.

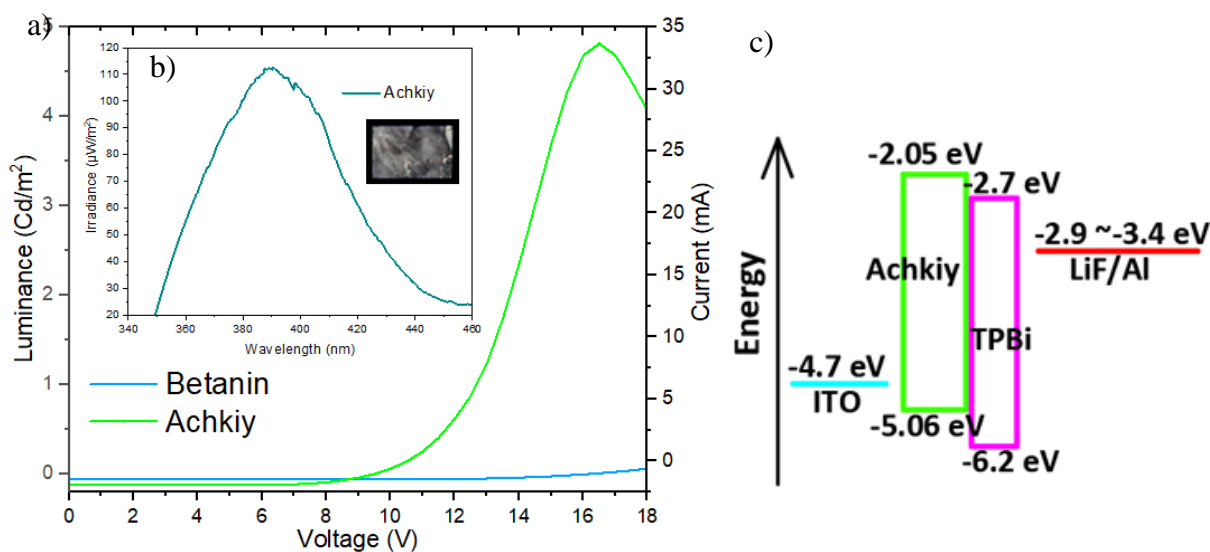


Figura 86. (a) Curva de voltaje (V), corriente (mA) y luminancia (Cd/m²) del OLED de Achkiy y Betanina. (b) Curva de irradiancia. (c) Niveles energéticos de las películas delgadas.

El OLED mostró una luminancia de 4.8 Cd/m² al aplicarle un voltaje de polarización ≈ 16.5 V (de acuerdo con la **Ecuación 31**) y una corriente ≈ 34.1 mA (**Figura 86a**), alcanzando una irradiancia de 113.3 µW/m² (**Figura 86b**). Así mismo, se fabricó un OLED sólo con betanina bajo los mismos parámetros de fabricación del OLED de Achkiy (comparativo) obteniendo como resultado una reacción eléctrica nula al aplicarle un voltaje. Esto probablemente se debe

a la característica electrónica del Achkiy, ya que su LUMO forma un canal de transporte a través del puente de oxígeno para los electrones inyectados, que provienen del TPBi [230, 231] para seguir su viaje a través de las interacciones de apilamiento $\pi - \pi$ de la molécula. Así mismo, los defectos de la película delgada de Achkiy, analizados en la **Figura 85** hacen que la luz no se genere de manera homogénea en toda el área del pixel afectando el flujo luminoso. Sin embargo, el bajo consumo de corriente eléctrica logró que el dispositivo alcance un trabajo eléctrico de 0.56 Watts.

El comportamiento activo de la molécula en el proceso de emisión de luz se debe al ciclo de oxidación - reducción del Achkiy (**Figura 87a**), donde sugerimos el posible flujo de electrones inyectados mediante la oxidación del Achkiy en el ánodo basándonos en los resultados de la voltamperometría cíclica (**Figura 87c**).

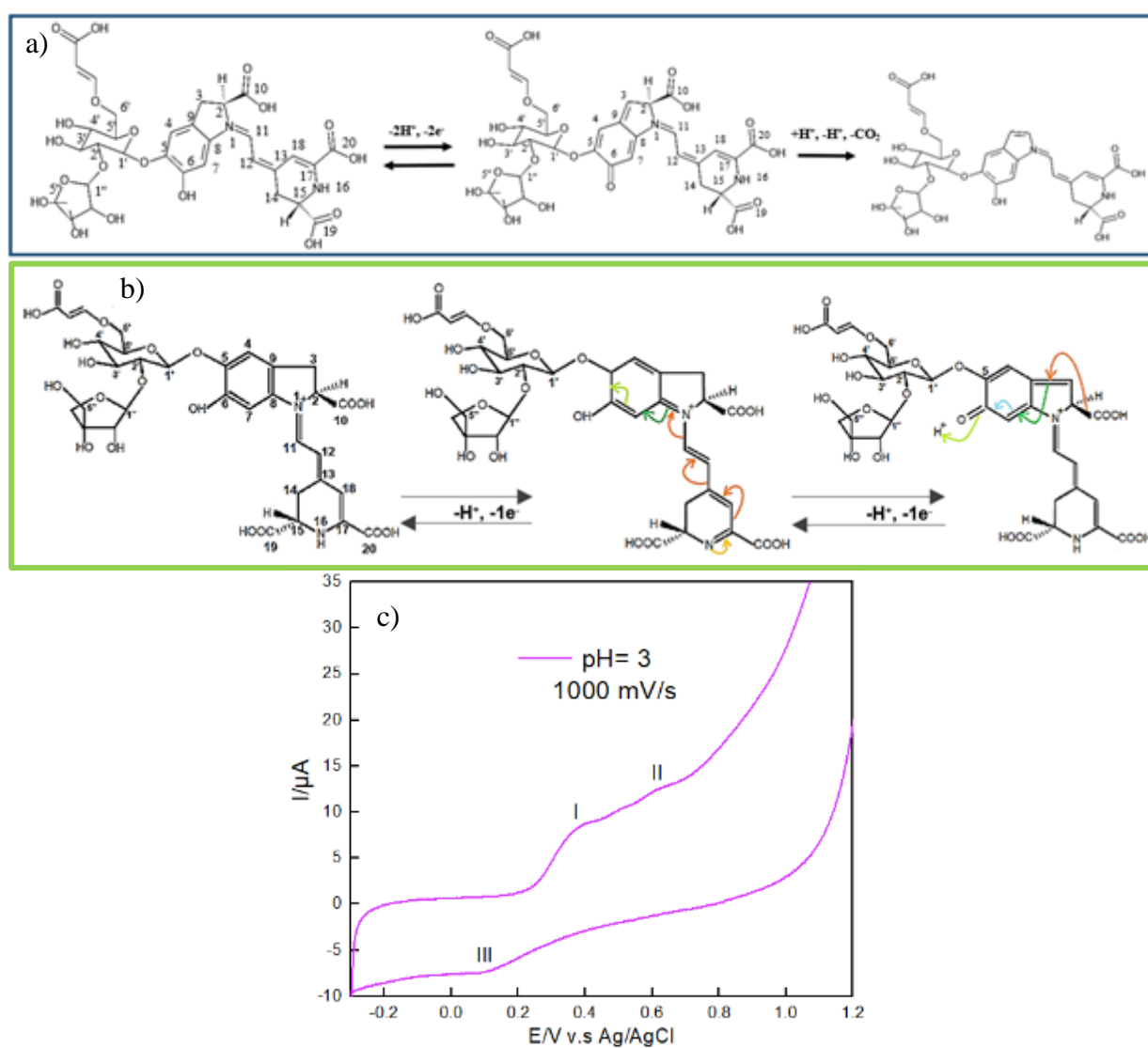


Figura 87. a) La ruta de oxidación del Achkiy para luego dar paso a la emisión de luz debido a los excitones formados en su estructura. b) Ruta de desplazamiento del electrón a través de los

enlaces π -conjugados del Achkiy y b) Voltametría cíclica del Achkiy.

El proceso de oxidación inicial de Achkiy, que genera un catión radical transitorio al perder un protón en la dihidropiridina (nitrógeno 16), conduciendo a un radical fenoxi neutro. Además, en la **Figura 87b** se esquematiza el movimiento de los electrones del nitrógeno a través de los enlaces π -conjugados, llegando estos a movilizarse hasta los átomos ligados a los radicales de la estructura principal de la betanina. En la **Figura 87c-I-II** se muestran los dos procesos de oxidación del Achkiy, la pérdida del segundo protón se produce en la ciclo-DOPA ($-\text{COO}^-$), dando lugar a la formación global de una especie oxidada de dos electrones basada en la fracción de la estructura de la quinona cuando el dispositivo se enciende. Debido a la polarización las cargas positivas en el Achkiy migran hacia el cátodo y las negativas hacia el ánodo, donde se van a reducir y oxidar así las cargas positivas aportadas por el HOMO del ITO se recombinan con las negativas del Achkiy [232] por fuerzas de atracción de Coulomb (explicado en la sección 2.18 y 2.19), este decaimiento electrónico produce un fotón $h\nu$ con una longitud de onda igual 390.12nm. Por otro lado, al apagar el dispositivo, la fracción de quinona vuelve a su estructura inicial haciendo que los materiales vuelvan a su estado de equilibrio. [233-235] La voltamperometría cíclica de la solución del Achkiy confirma las dos etapas oxidativas llevadas en el ánodo ($-2e^-$), cuyos valores son: (I) $I_{pa} = 8.49\mu\text{A}$, $E_{pa} = 0.38\text{ V}$ y (II) $I_{pa} = 12.5\mu\text{A}$, $E_{pa} = 0.62\text{ V}$ mientras que la etapa de reducción (III) se produce en el cátodo: $I_{pc} = -7.31\mu\text{A}$, $E_{pc} = 0.09\text{ V}$. Atribuyéndole además a este de pérdida de dos electrones y la recuperación de un protón al pH del Achkiy, cuyo valor es el del trabajado durante la caracterización por voltametría cíclica [236].

CAPÍTULO V

En este capítulo se desarrollarán las conclusiones de la presente investigación. Estos tienen su sustento en los objetivos específicos, planteados en el Capítulo I, y los que han sido llevados a cabo en el capítulo anterior producto de los diferentes procedimientos experimentales y técnicas de caracterización, los cuales, mediante el estudio del óxido de grafeno y del pigmento natural de ayrampo (*Opuntia soehrensii*) han demostrado genera una viabilidad para ser aplicados en el campo de la optoelectrónica.

Conclusiones

En ese sentido para cada objetivo específico podemos concluir lo siguiente:

- Fabricar las capas de óxido de grafeno sobre los sustratos flexibles de polietileno tereftalato. La técnica de spin coating, empleada para este proceso, logró que el óxido de grafeno procesado en solución con una concentración de 20 g/L se adhiriera a la superficie del polietileno tereftalato por fisisorción, obteniendo hojas de grafeno químicamente oxidadas y reducidas sobre el área total del polietileno. Las hojas con mayor tamaño encontrados sobre este sustrato tuvieron dimensiones de 10 μm de largo y 6 μm de ancho. De acuerdo a la microscopia Raman estas muestran las bandas D, G y 2D los cuales son característicos al óxido de grafeno y por medio de los resultados del perfilómetro pudimos conocer los espesores de las películas adheridas al sustrato, teniendo el valor de 128.36 nm la película más delgada de óxido de grafeno fabricado sobre el sustrato de polietileno cuya área tiene un valor de 6.25cm².
- Caracterizar las propiedades químicas, ópticas y eléctricas de las capas de óxido de grafeno reducido con ácido yodhídrico sobre los sustratos flexibles de polietileno tereftalato. De acuerdo a la caracterización IR, las hojas de óxido de grafeno muestran diferentes grupos funcionales oxigenados enlazados a la estructura de la red plana de grafeno con enlaces π -conjugados y átomos de carbono con hibridación sp^2 predominando en este óxido los átomos de carbono con hibridación sp^3 que luego del proceso de reducción sobre el sustrato de polietileno utilizando ácido yodhídrico son restablecidos a sp^2 creando un reordenamiento en la estructura plana de la hoja del grafeno químicamente obtenido pero con la ventaja de que ahora las hojas de grafeno unidas entre sí recubren el área total de sustrato de polietileno. Estas películas, de acuerdo a la figura de transmitancia, presentan interesantes propiedades ópticas al paso de la luz en la región del espectro visible, alcanzando un valor del 70 % de

transmitancia para la película más delgada, esto debido a las hojas superpuestas de óxido de grafeno y a la grafitización de esta en algunas partes del sustrato haciendo que la luz se refracte sobre esta superficie y además haciendo que el sustrato adopte un color gris, opacando la superficie del polietileno pero nunca perdiendo sus propiedades eléctricas. Estas propiedades, para las películas delgadas de óxido de grafeno reducido, alcanza una resistividad lineal ($\Omega \cdot m$) baja para las de menor espesor y todo lo contrario para las películas con mayor espesor, concluyendo que el espesor de las películas de óxido de grafeno reducido está en relación directamente proporcional con la resistencia cuadrada. Con respecto a esto también podemos concluir que la resistencia cuadrada del óxido de grafeno es tan alta que en muchas ocasiones el multímetro no da como respuesta un valor, ello debido al contenido de grupos funcionales oxigenados, los cuales hacen que el material se comporte como un aislante, ello sin importar cuanta concentración de este material se está utilizando, este material siempre presentará una alta resistencia al paso de corriente y siempre mantendrá su color marrón característico, el cual cambia al ser reducido.

Esto nos motiva a seguir investigando el desarrollo de nuevas técnicas baratas y no muy avanzadas para la producción de grafeno a gran escala sin tener como límite el área a recubrir y cuyas características físicas sean de buena calidad, contando para ello con la ventaja económica de usar carbón mineral o natural, abaratando su costo en el mercado

- Sintetizar a través de reacciones hidrotermales las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno y caracterizar sus propiedades ópticas en solución acuosa como fotoluminiscencia, excitación de fotoluminiscencia y tiempo de vida del fotón utilizando un espectrómetro.

El tratamiento hidrotermal llevado a cabo al óxido de grafeno dio como resultado las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno, cuyas propiedades de emisión de fotoluminiscencia están ligados a los grupos funcionales enlazados a las hojas de grafeno químicamente modificadas, cuyos espesores alcanzan tamaños de 1 nm a 4 nm y cuyos defectos producto de la extrema oxidación reduce el confinamiento cuántico entre los átomos de carbono con enlace doble, haciendo además que los defectos puntuales de las hojas en los clústeres que se forman producto de las cargas de las hojas de grafeno sirvan como puntos de apagado para la fotoluminiscencia al servir como trampa para las cargas generadas producto de la absorción de un fotón cuya energía nos ayuda a calcular el band gap del óxido de grafeno y concluyendo que las propiedades de ajuste de la fotoluminiscencia en la hoja del grafeno químicamente va a depender de la variación de su ancho de banda, el cual se puede ajustar agregándole grupos oxigenados, reduciendo su tamaño lateral o disminuyendo su tamaño en el eje x. Comprobando además, que al dejar

ambos materiales secar al medio ambiente estos adquieren formas casi planas y porosas los cuales pueden servir para otras aplicaciones, llegando a ser completamente inocuos para el medio ambiente además de comprobar que su proceso de obtención no depende de algún molde de silica u otro sustrato que se utiliza para fabricar materiales micro y mesoporosos y en cuyo proceso se utilizan altas temperaturas, las cuales oscilan entre los 873 K y 1073 K.

- Caracterizar la morfología y topografía de las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno sobre silicio utilizando microscopia de fuerza atómica y de barrido electrónico.

Los resultados de estas caracterizaciones concluyen que las partículas fotoluminiscentes de óxido de grafeno contenidas en las soluciones que caracterizan su fotoluminiscencia al ser irradiadas con una fuente de alta energía, están conformados por hojas de grafeno con tamaño lateral promedio de entre 1 nm a 4 nm y con 54 nm de longitud en el eje x, esto para las partículas con fotoluminiscencia de color, mientras que para las partículas fotoluminiscentes de color verde estos valores son de 4 nm para las dimensiones laterales y de 39 nm de longitud en el eje x, demostrando que estos valores también interfieren en las características del color de emisión de la luz, encontrando en ellos defectos puntuales ocasionados durante el proceso de reacción con el ion hidroxilo del peróxido de hidrogeno OH^\cdot rompiendo los enlaces $\text{C}=\text{C}$. Estos desordenes generados se han comprobado utilizando la microscopia Raman al analizar el ancho de las bandas, encontrando que el material fotoluminiscente verde presenta menos defectos que el anaranjado. Concluyendo además que estos generan cambios estructurales al momento de dejar secar las soluciones al medio ambiente, procesándose una estructura arrugada y porosa, el cual es totalmente diferente a la estructura que caracteriza a las hojas del grafeno, sin la necesidad de emplear condiciones que demandan otros reactivos o aditivos, así como altas temperaturas durante su fabricación. Incluyéndose esto a la novedad de este trabajo ya que no hay muchos reportes relacionados al estudio de los defectos del óxido de grafeno y su aplicación para la síntesis de materiales nanoporosos obtenidos a través de una síntesis sencilla y con uso potencial en el campo de los biomarcadores con la finalidad de reemplazar los materiales hechos a partir de metales pesados tóxicos para la salud y medioambiente.

Sin duda el óxido de grafeno es un material increíble es por ello su versatilidad y aplicación en diferentes áreas del desarrollo tecnológico.

- Analizar mediante energía dispersiva de rayos X y espectroscopia infrarroja los diferentes elementos químicos y grupos funcionales que conforman el material de la cutícula de ayrampo.

Los análisis arrojaron resultados característicos a los grupos funcionales que componen la

estructura química de la betanina, demostrando a partir de esto que el pigmento pertenece al grupo de las betalinas y no al de las antocianinas, ya que muchos autores confunden este pigmento con el grupo de pigmentos derivados de las antocianinas. Además, se comprobó que, el pigmento no se encuentra en toda la semilla, sino que solo recubre el exocarpo de la semilla, o sea, el pigmento recubre el cascaron duro de la semilla almacenándose en sacos compuestos por minerales que son detectados en bajos porcentajes mediante el análisis EDS los cuales son extraídos del pigmento durante el proceso de purificación a través de la columna para cromatografía líquida. Estos sacos forman parte de la cutícula de la semilla y los cuales tienen un alto grado de polaridad ya que el solvente favorito de este material es el agua.

- Extraer, a través de una columna para cromatografía líquida, la betanina que contiene el ayrampo y determinar la concentración de ésta en cada fracción mediante espectrofotometría UV-Visible. La fracción con mayor concentración del pigmento será caracterizada por espectroscopia de masas para corroborar la existencia del fluoróforo 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina.

La espectroscopía UV-Visible nos ayudó a caracterizar las diferentes fracciones coloridas que se obtiene a partir del pigmento del ayrampo diluido en agua. Esto arrojó como resultado el pico de absorción característico de la betanina, el cual, fue para una longitud de onda que caracteriza al color de luz verde mientras que en la región UV se encontró picos de absorción característicos a los azúcares escogiendo para este trabajo la gráfica con mayor número de picos, siendo elegido la fracción número 5, y que al diluirla en una solución de acetona hidratada muestra fotoluminiscencia al ser iluminada con una lámpara UV y cuya estructura después de ser caracterizada por espectrometría de Masas arrojó como resultado la masa correspondiente a la estructura molecular de 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina. Esta muestra un alto grado de polaridad el cual fue demostrado mediante el cálculo de su coeficiente de polaridad LogP y así mismo sus niveles energéticos determinados por el software GAMESS demuestran que su HOMO y LUMO, cuyos valores son de -5.06 y -2.05 eV respectivamente, pueden ser aprovechados como material para transportar cargas debido a la formación de enlaces π -conjugados al perder un protón en el nitrógeno 16 o en el carboxilo del átomo de carbono número 10. Esto fue comprobado por la voltametría cíclica, llevada a cabo a este material, conociendo así su potencial de oxidación y reducción, corroborando que este se oxida en el ánodo al perder 2 electrones y solo presenta un pico de reducción en el cátodo.

- Caracterizar la morfología y topografía de la capa delgada del 2'-O-apioyl-6'-O-ácido

crotónico-betanina soportada sobre el vidrio conductor, utilizando microscopia de barrido electrónico y de fuerza atómica para luego medir la luminancia, corriente, voltaje e irradiancia del diodo orgánico emisor de luz.

Se comprobó que la molécula 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina es un material que se puede procesar en solución y usarlo para fabricar películas delgadas sobre diferentes sustratos, sin embargo se pudo demostrar por microscopia de fluorescencia que estas películas presentan defectos por factores físicos externos como la temperatura, llegando a afectar su rugosidad y en algunos casos presentar áreas con valores discontinuos en sus espesores formando también microburbujas los cuales pueden ocasionar un falso contacto con el sustrato soporte, estos se pudo apreciar en las imágenes SEM y de AFM; ya en el OLED estos defectos son los responsables de causar una baja recombinación radiativa el cual se ve reflejado en el valor de su luminancia. Sin embargo, se destaca que este material es estable a condiciones de trabajo bajo un ambiente normal, sin la necesidad de usar una guantera durante su procesamiento (vidrio/ITO/Achkiy).

Otra de las conclusiones con respecto al Achkiy es que su doble proceso de oxidación ayuda a que este material genere un exceso de cargas durante la polarización del dispositivo aprovechando esta ventaja de exceso de carga durante la formación de excitones en el material y recombinándose por los efectos de saltos de electrones y huecos en los niveles electrónicos limitados por las interfaces del ITO y TPBi.

Por lo tanto, la molécula 2'-O-apioyl-6'-O-ácido crotónico-betanina tiene un gran potencial para generar luz de color azul verdoso en dispositivos lumínicos, color que no muchos materiales consiguen emitirlo. Este material, abre las puertas para darle un valor agregado a las semillas del ayraimo, los cuales, actualmente son utilizados para colorear alimentos como yogures y helados.

Revisión bibliográfica

1. E. Fitzer, K. H. Kochling, H. P. Boehm and H. Marsh. “Recommended Terminology for the Description of Carbon as a Solid,” *Pure and Applied Chemistry* 67, 473-506 (1995).
2. Ning Wang, Peter R. Chang, Pengwu Zheng, Xiaofei Ma, “Graphene-Poly (vinyl Alcohol) Composites: Fabrication, Adsorption and Electrochemical Properties,” *Applied Surface Science* 314, 815–21 (2014).
3. Phong D. Tran, Sudip K. Batabyal, Stevin S. Pramana, James Barber, Lydia H. Wong and Say Chye Joachim Loo, “A cuprous oxide–reduced graphene oxide (Cu₂O–rGO) composite photocatalyst for hydrogen generation: employing rGO as an electron acceptor to enhance the photocatalytic activity and stability of Cu₂O,” *Nanoscale* 4, 3875-3878 (2012).
4. Tapas Kuilla, Sambhu Bhadra, Dahu Yao, Nam Hoon Kim, Saswata Bose, Joong Hee Lee, “Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites,” *Progress in Polymer Science* 35, 1350–1375 (2010).
5. Shao-Sian Li, Kun-Hua Tu, Chih-Cheng Lin, Chun-Wei Chen, Manish Chhowalla, “Solution-Processable Graphene Oxide as an Efficient Hole Transport Layer in Polymer Solar Cells,” *ACS Nano* 4, 3169-3174 (2010).
6. Lorenzo Grande, Vishnu Teja Chundi, Di Wei, Chris Bower, Piers Andrew, Tapani Ryhänen, “Graphene for Energy Harvesting/storage Devices and Printed Electronics,” *Particuology* 10, 1–8 (2012).
7. R. K. Gupta, Z. A. Alahmed, and F. Yakuphanoglu, “Graphene Oxide Based Low Cost Battery,” *Materials Letters* 112, 75–77 (2013).
8. Marcos Latorre-Sánchez, Cristina Lavorato, Marta Puche, Vicente Fornés, Raffaele Molinari, Hermenegildo Garcia, “Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Generation by Using Dye-Sensitized Graphene Oxide as a Photocatalyst,” *Chem. Eur. J.* 18, 16774–16783 (2012).
9. Hun-Gi Jung, Yo Sub Jeong, Jin-Bum Park, Yang-Kook Sun, Bruno Scrosati, Yun Jung Lee, “Ruthenium-Based Electrocatalysts Supported on Reduced Graphene Oxide for Lithium-Air Batteries,” *ACS Nano* 7, 3532-3539 (2013).
10. Stefano Borini, Richard White, Di Wei, Michael Astley, Samiul Haque, Elisabetta Spigone, Nadine Harris, Jani Kivioja and Tapani Ryhänen, “Ultrafast Graphene Oxide Humidity Sensors,” *ACS Nano* 7, 11166–11173 (2013).
11. Paolo Bollella, Giovanni Fusco, Cristina Tortolini, Gabriella Sanzò, Gabriele Favero, Lo Gorton, Riccarda Antiochia, “Beyond Graphene: Electrochemical Sensors and Biosensors for Biomarkers Detection,” *Biosensors and Bioelectronics* 89, 152–166 (2017).

-
12. Xiangjie Bo, Ming Zhou, and Liping Guo, "Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Less Aggregated Graphene," *Biosensors and Bioelectronics* 89, 167–186 (2017).
 13. Yanqin Yang, Mengmeng Kang, Shaoming Fang, Minghua Wang, Linghao He, Jihong Zhao, Hongzhong Zhang, Zhihong Zhang, "Electrochemical Biosensor Based on Three-Dimensional Reduced Graphene Oxide and Polyaniline Nanocomposite for Selective Detection of Mercury Ions," *Sensors and Actuators B: Chemical* 214, 63–69 (2015).
 14. Yong Zhao, Xue-gang Li, Xue Zhou, Ya-nan Zhang, "Review on the Graphene Based Optical Fiber Chemical and Biological Sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical* 231, 324–340 (2016).
 15. Yan-Jia Liou and Wu-Jang Huang, "High Temperature Phase Transitions of Graphene Oxide Paper from Graphite Oxide Solution," *Journal of Materials Science & Technology* 30, 1088–1091 (2016).
 16. Saurabh Kumar, Suveen Kumar, Saurabh Srivastava, Birendra K. Yadav, Seung H. Lee, Jai G. Sharma, Dinesh C. Doval, Bansi D. Malhotra, "Reduced Graphene Oxide Modified Smart Conducting Paper for Cancer Biosensor," *Biosensors and Bioelectronics* 73, 114–122 (2015).
 17. Chuangang Hu, Xiangquan Zhai, Lili Liu, Yang Zhao, Lan Jiang and Liangti Qu, "Spontaneous Reduction and Assembly of Graphene Oxide into Three-Dimensional Graphene Network on Arbitrary Conductive Substrates," *Scientific Reports* 3, 1-10 (2013).
 18. Songfeng Pei, Jinping Zhao, Jinhong Du, Wencai Ren, Hui-Ming Cheng, "Direct Reduction of Graphene Oxide Films into Highly Conductive and Flexible Graphene Films by Hydrohalic Acids," *Carbon* 48, 4466–4474 (2010).
 19. Sae Byeok Jo, Jaesung Park, Wi Hyoung Lee, Kilwon Cho, Byung Hee Hong, "Large-Area Graphene Synthesis and Its Application to Interface-Engineered Field Effect Transistors," *Solid State Communications* 152, 1350–1358 (2015).
 20. Peng Li, Qinghe Wang, Xiaohong Wang, Hongbo Lu, Guobing Zhang, Xianghua Wang, Longzhen Qiu, "Investigation of the Semiconductor/electrode Interface in Organic Thin-Film Transistor Using Graphene Electrodes," *Synthetic Metals* 202, 103–109 (2015).
 21. Shuping Pang, Hoi Nok Tsao, Xinliang Feng, Klaus Müllen, "Patterned Graphene Electrodes from Solution-Processed Graphite Oxide Films for Organic Field-Effect Transistors," *Advanced Materials* 21, 3488–3491 (2009).
 22. Filippo Pizzocchero, Bjarke S. Jessen, Patrick R. Whelan, Natalie Kostesha, Sunwoo Lee, Jonas D. Buron, Irina Petrushina, Martin B. Larsen, Paul Greenwood, Wu Joon Cha, Ken Teo, Peter U. Jepsen, James Hone, Peter Bøggild, Timothy J. Booth, "Non-Destructive Electrochemical Graphene Transfer from Reusable Thin-Film Catalysts," *Carbon* 85, 397–405

(2015).

23. Chul Chung, Young-Kwan, Kim Dolly, Shin Soo-Ryoon, Ryoo Byung, Hee Hong, Dal-Hee Min, "Biomedical Applications of Graphene and Graphene Oxide," *Acc. Chem. Res.* 46, 2211-2224 (2013).

24. Jingquan Liu, Liang Cui, Dusan Losic, "Graphene and Graphene Oxide as New Nanocarriers for Drug Delivery Applications," *Acta Biomaterialia* 9, 9243–9257 (2013).

25. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.," *Science* 306, 666-669 (2004).

26. Dan Li and Richard B Kaner, "Graphene-Based Materials," *Science* 320, 1170–1171 (2008).

27. F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari, "Graphene Photonics and Optoelectronics," *Nature Photonics* 4, 611–622 (2010).

28. Suman Kalyan Pal, "Versatile Photoluminescence from Graphene and Its Derivatives," *Carbon* 88, 86–112 (2015).

29. Katsnelson Mikhail I, "Graphene: carbon in Carbon Is One of the Most Intriguing Elements in the Periodic Table," *Materials Today* 10, 20–27 (2007).

30. Kian Ping Loh, Qiaoliang Bao, Goki Eda and Manish Chhowalla, "Graphene Oxide as a Chemically Tunable Platform for Optical Applications," *Nature Chemistry* 2, 1015–1024 (2010).

31. Zhengtang Luo, Patrick M. Vora, Eugene J. Mele, A. T. Charlie Johnson, and James M. Kikkawa, "Photoluminescence and Band Gap Modulation in Graphene Oxide Photoluminescence and Band Gap Modulation in Graphene Oxide" *Appl. Phys. Lett.* 94, 1-3 (2014).

32. Harry Anderson Rivera Tito, Johannes Zimmermann, Nils Jürgensen, Gerardo Hernández Sosa, and María Esther Quintana Caceda, "Simple light-emitting electrochemical cell using reduced graphene oxide and a ruthenium (II) complex," *Appl. Opt.* 56, 6476-6484 (2017).

33. Da Chen, Hongbin Feng, and Jinghong Li, "Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications," *Chem. Rev.* 112, 6027–6053 (2012).

34. Adriano Ambrosi, Chun Kiang Chua, Alessandra Bonanni, Martin Pumera, "Electrochemistry of Graphene and Related Materials," *Chem. Rev.* 114, 7150-7188 (2014).

35. Elizabeth M Boatman, George C Lisensky, and Karen J Nordell, "A Safer, Easier, Faster Synthesis for CdSe Quantum Dot Nanocrystals" *J. Chem. Educ.* 82, 1697-1699 (2005).

36. Shanying Li, Haipeng Zhao, and Damin Tian, "Aqueous Synthesis of Highly

Monodispersed Thiol-Capped CdSe Quantum Dots Based on the Electrochemical Method,” *Materials Science in Semiconductor Processing* 16, 149–153 (2013).

37. Matej Baláž, Peter Baláž, Georgi Tjuliev, Anton Zubřík, María Jesús Sayagués, Anna Zorkovská and Nina Kostova, “Cystine-Capped CdSe@ZnS Nanocomposites: Mechanochemical Synthesis, Properties, and the Role of Capping Agent,” *Journal of Materials Science* 48, 2424–2432 (2013).

38. Nhlakanipho Mntungwa, Viswanadha Srirama Rajasekhar Pullabhotla, and Neerish Revaprasadu, “Facile Synthesis of Cysteine and Triethanolamine Capped CdTe Nanoparticles,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 101, 450–56 (2012).

39. Sachin Rawalekar, Sreejith Kaniyankandy, Sandeep Verma and Hirendra N. Ghosh, “Ultrafast Charge Carrier Relaxation and Charge Transfer Dynamics of CdTe/CdS Core–Shell Quantum Dots as Studied by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C* 114, 1460–1466 (2010).

40. Kitai Adrian. *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes*. Ed Wiley. 2011.

41. Angang Dong, Heng Yu, Fudong Wang and William E. Buhro, “Colloidal GaAs Quantum Wires: Solution-Liquid-Solid Synthesis and Quantum-Confinement Studies,” *J. Am. Chem. Soc.* 130, 5954–5961 (2008).

42. Emanuele Uccelli, Laura Waller, Max Bichler, Gerhard Abstreiter and Anna Fontcuberta i Morral, “Optical Properties of InAs Quantum Dot Array Ensembles with Predetermined Lateral Sizes from 20 to 40nm,” *Japanese Journal of Applied Physics* 49, 1-9 (2010).

43. Konstantinos Dimos, L'uboš Jankovič, Ioannis B. Koutselas, Michael A. Karakassides, Radek Zbořil, “Low-Temperature Synthesis and Characterization of Gallium Nitride Quantum Dots in Ordered Mesoporous Silica,” *J. Phys. Chem. C* 116, 1185–1194, (2012).

44. SoMyoung Joung, Sungwoo Yoon, Chang-Soo Han, Youngjo Kim and Sohee Jeong, “Facile Synthesis of Uniform Large-Sized InP Nanocrystal Quantum Dots Using Tris (tert-Butyldimethylsilyl) phosphine,” *Nanoscale Research Letters* 7, 1-8 (2012).

45. Senthilkumara K, Kalaivani T, Kanagesan S, Balasubramanian V, “Low Temperature Method for Synthesis of ZnS Quantum Dots and Its Luminescence Characterization Studies,” *Applied Surface Science* 264, 17-20 (2013).

46. L. A. Ponomarenko, F. Schedin, M. I. Katsnelson, R. Yang, E. W. Hill, K. S. Novoselov, A. K. Geim, “Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots,” *Science* 320, 356–358 (2008).

47. Xiaolin Li, Xinran Wang, Li Zhang, Sangwon Lee, Hongjie Dai, “Chemically Derived Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors,” *Science* 319, 1229–1232 (2008).

-
48. Yan Li, Yue Hu, Yang Zhao, Gaoquan Shi, Lier Deng, Yanbing Hou, Liangti Qu, “An Electrochemical Avenue to Green-Luminescent Graphene Quantum Dots as Potential Electron-Acceptors for Photovoltaics,” *Advanced Materials* 23, 776–780 (2011).
49. Yu Chong, Yufei Ma, He Shen, Xiaolong Tu, Xuan Zhou, Jiaying Xu, Jianwu Dai, Saijun Fan, Zhijun Zhang, “The in Vitro and in Vivo Toxicity of Graphene Quantum Dots,” *Biomaterials* 35, 5041–5048 (2014).
50. Juan Peng, Wei Gao, Bipin Kumar Gupta, Zheng Liu, Rebeca Romero-Aburto, Liehui Ge, Li Song, Lawrence B. Alemany, Xiaobo Zhan, Guanhui Gao, Sajna Antony Vithayathil, Benny Abraham Kaiparettu, Angel A. Marti, Takuya Hayashi, Jun-Jie Zhu, Pulickel M. Ajayan, “Graphene Quantum Dots Derived from Carbon Fibers,” *Nano Lett* 12, 844–849 (2012).
51. Tian Gao, Xi Wang, Li-Yun Yang, Huan He, Xiao-Xu Ba, Jie Zhao, Feng-Lei Jiang, Yi Liu, “Red, Yellow, and Blue Luminescence by Graphene Quantum Dots: Syntheses, Mechanism, and Cellular Imaging,” *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9, 24846–24856 (2017).
52. Shoujun Zhu, Junhu Zhang, Shijia Tang, Chunyan Qiao, Lei Wang, Haiyu Wang, Xue Liu, Bo Li, Yunfeng Li, Weili Yu, Xingfeng Wang, Hongchen Sun, Bai Yang, “Surface Chemistry Routes to Modulate the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots: From Fluorescence Mechanism to up-Conversion Bioimaging Applications,” *Advanced Functional Materials* 22, 4732–4740 (2012).
53. G Scott, “Super-Cationic Carbon Quantum Dots Synthesized from Spermidine as an Eye Drop Formulation for Topical Treatment of Bacterial Keratitis,” *ACS Nano* 11, 6703–6716 (2017).
54. Jiong Lu, Pei Shan Emmeline Yeo, Chee Kwan Gan, Ping Wu and Kian Ping Loh, “Transforming C60 Molecules into Graphene Quantum Dots.,” *Nature Nanotechnology* 6, 247–252 (2011).
55. Dengyu Pan, Jingchun Zhang, Zhen Li, Minghong Wu, “Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots,” *Advanced Materials* 22, 734–738 (2010).
56. Jiayan Luo, Laura J. Cote, Vincent C. Tung, Alvin T. L. Tan, Philip E. Goins, Jinsong Wu, Jiaxing Huang “Graphene Oxide Nanocolloids,” *J. Am. Chem. Soc.* 132, 17667–69 (2010).
57. Yongqiang Dong, Congqiang Chen, Xinting Zheng, Lili Gao, Zhiming Cui, Hongbin Yang, Chunxian Guo, Yuwu Chi and Chang Ming Li, “One-Step and High Yield Simultaneous Preparation of Single- and Multi-Layer Graphene Quantum Dots from CX-72 Carbon Black,” *Journal of Materials Chemistry* 22, 8764–8766 (2012).
58. A K Geim and I V Grigorieva, “Van Der Waals Heterostructures,” *Nature* 499, 419–425

(2014).

59. Fei Liu, Min-Ho Jang, Hyun Dong Ha, Je-Hyung Kim, Yong-Hoon Cho, Tae Seok Seo, “Facile Synthetic Method for Pristine Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Quantum Dots: Origin of Blue and Green Luminescence,” *Advanced Materials* 25, 3657–3662 (2013).

60. Eric Daniel Glowacki, Lucia Leonat, Gundula Voss, Marius Bodea, Zeynep Bozkurt, Mihai Irimia-Vladu, Siegfried Bauer, Niyazi Serdar Sariciftci, “Natural and nature-inspired semiconductors for organic electronics,” *Proc. of SPIE* 8118, 1–10 (2012).

61. Lachlan M Blair and Jonathan Sperry, “Natural Products Containing a Nitrogen – Nitrogen Bond,” *J. Nat. Prod.* 76, 794–812 (2013).

62. Kevin Davies. *Plant Pigments and Their Manipulation*. Crop and Food Research. Ed Palmerston North. New Zealand. 2004.

63. Juan P. Caldas-Cueva, Paola Morales, Fanny Ludeña, Indira Betalleluz-Pallardel, Rosana Chirinos, Giuliana Noratto, David Campos, “Stability of Betacyanin Pigments and Antioxidants in Ayrampo (*Opuntia Soehrensii* Britton and Rose) Seed Extracts and as a Yogurt Natural Colorant,” *Journal of Food Processing and Preservation* 40, 541–549 (2016).

64. Paola Jorge and Luzmila Troncoso, “Antioxidant Properties of the Fruits *Opuntia Apurimacensis* (Ayrampo) and *Opuntia Ficus-Indica* (Cactus Pear),” *Anales de La Facultad de Medicina* 77, 105–109 (2016).

65. H. Zangeneh, A. A. L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. H. Isa, “Photocatalytic Oxidation of Organic Dyes and Pollutants in Wastewater Using Different Modified Titanium Dioxides: A Comparative Review,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26, 1–36 (2015).

66. C. Sahoo, a.K. Gupta, and Anjali Pal, “Photocatalytic Degradation of Methyl Red Dye in Aqueous Solutions under UV Irradiation Using Ag⁺ Doped TiO₂,” *Desalination* 181, 91–100 (2005).

67. Patrick A. Wäger and Roland Hischer, “Life Cycle Assessment of Post-Consumer Plastics Production from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Treatment Residues in a Central European Plastics Recycling Plant,” *Science of the Total Environment* 529, 158–167 (2015).

68. Shengen Zhang, Yunji Ding, Bo Liu, De’an Pan, Chein-chi Chang, Alex A. Volinsky, “Challenges in Legislation, Recycling System and Technical System of Waste Electrical and Electronic Equipment in China,” *Waste Management* 45, 361–373 (2015).

69. Jenni Yl-Mella, Riitta L. Keiski, and Eva Pongrcz, “Electronic Waste Recovery in Finland: Consumers’ Perceptions towards Recycling and Re-Use of Mobile Phones,” *Waste*

Management 45, 374–384 (2015).

70. J. Ordoñez, E. J. Gago and A. Girard, “Processes and Technologies for the Recycling and Recovery of Spent Lithium-Ion Batteries,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60, 195–205 (2016).

71. Shakila Umair, Anna Björklund, and Elisabeth Ekener Petersen, “Social Impact Assessment of Informal Recycling of Electronic ICT Waste in Pakistan Using UNEP SETAC Guidelines,” *Resources, Conservation and Recycling* 95, 46–57 (2015).

72. Ran Li, Qiaoyun Yang, Xinghua Qiu, Keqiu Li, Guang Li, Ping Zhu, Tong Zhu, “Reactive Oxygen Species Alteration of Immune Cells in Local Residents at an Electronic Waste Recycling Site in Northern China,” *Environ. Sci. Technol.* 47, 3344–3352 (2013).

73. B.M. Caballero, I. de Marco, A. Adrados, A. López-Uriónabarrenechea, J. Solar, N. Gastelu, “Possibilities and Limits of Pyrolysis for Recycling Plastic Rich Waste Streams Rejected from Phones Recycling Plants,” *Waste Management* 57, 226–234 (2016).

74. Balde, Cornelis P., Wang, Feng, Kuehr, Ruediger and Huisman, Jaco. *The Global E-waste Monitor 2014: Quantities, flows and resources*. United Nations University. Tokyo and Bonn 2015.

75. Chong-qing Wang, Hui Wang, Jian-gang Fu, You-nian Liu, “Flotation Separation of Waste Plastics for Recycling-A Review,” *Waste Management* 41, 28–38 (2015).

76. Maria Luisa Franquelo and Jose Luis Perez-Rodriguez, “A New Approach to the Determination of the Synthetic or Natural Origin of Red Pigments through Spectroscopic Analysis,” *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 166, 103–111 (2016).

77. Efraim Lewinsohn, Yaron Sitrit, Einat Bar, Yaniv Azulay, Ayala Meir, Dani Zamir and Yaakov Tadmor, “Carotenoid Pigmentation Affects the Volatile Composition of Tomato and Watermelon Fruits, as Revealed by Comparative Genetic Analyses,” *J. Agric. Food Chem.* 53, 3142–3148 (2005).

78. Adriana Bonilla, Carmenza Duque, Cristina Garzo’n, Yoshihisa Takaishi, Kazutaka Yamaguchi, Noriyuki Hara, Yoshinori Fujimoto, “Champanones, Yellow Pigments from the Seeds of Champa (*Campomanesia Lineatifolia*),” *Phytochemistry* 66, 1736–1740 (2005).

79. Frank G Gao and Allen J Bard, “Solid-State Organic Light-Emitting Diodes Based on Tris (2, 2'-Bipyridine) Ruthenium (II) Complexes,” *Journal of the American Chemical Society* 122, 7426–7427 (2002).

80. Chozhidakath Damodharan Sunesh, George Mathai, and Youngson Choe, “Green and Blue-Green Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Cationic Iridium Complexes with 2-(4-

Ethyl-2-Pyridyl)-1H-Imidazole Ancillary Ligand,” *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications* 15, 667–674 (2014).

81. B.C. Brodie, “On the Atomic Weight of Graphite,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 149, 249-259 (1859).

82. Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff, “The Chemistry of Graphene Oxide,” *Chem. Soc. Rev.* 39, 228–240 (2010).

83. L. Staudenmaier, “Verfahren Zur Darstellung Der Graphitsaure,” *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 31, 1481–1487 (1898).

84. William S. Hummers and Richard E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *Journal of the American Chemical Society* 80, 1339–1339 (1958).

85. Priya V Lakshminarayanan, Hossein Toghiani, and Charles U Pittman Jr, “Nitric Acid Oxidation of Vapor Grown Carbon Nanofibers” *Carbon* 42 (2004) 2433–2442,

86. Zhang et al., “Nitric Acid Oxidation on Carbon Dispersion and Suspension Stability.” *Surf. Interface Anal.* 2008, 40, 1190–1194

87. Thomas A Newton and Richard F Jones, “Oxidation by Mn₂O₇: An Impressive Demonstration of the Powerful Oxidizing Property of Dimanganeseheptoxide” *J. Chem. Educ.*, 1982, 59 (11), p 973.

88. R A Wallace, N V Vijayaraghavan, and *Polym Eng Sci*, “The Crystal Structure of Mn₂O₇” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* No. 2. 26 (1987)

89. Martin Trömel und Manuel Russ, “Dimanganheptoxid zur selektiven Oxidation organischer Substrate,” *Angew. Chem.* 99, 1037–1038 (1987).

90. Wissler, “Graphite and Carbon Powders for Electrochemical Applications.” *Journal of Power Sources* 156, 142–150 (2006).

91. Ulrich Hofmann and Rudolf Holst, “Über Die Säurenatur Und Die Methylierung von Graphitoxyd,” *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 72, 754–771 (1939).

92. G. Ruess, “Über Das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd),” *Monatshefte Für Chemie* 76, 381–417 (1947).

93. W. Scholz and H.P. Boehm, “Betrachtungen Zur Struktur Des Graphitoxids,” *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie* 369, 327–340 (1969).

94. Tsuyoshi Nakajima and Yoshiaki Matsuo, “Formation Process and Structure of Graphite Oxide,” *Carbon* 32, 469–475 (1994).

95. Heyong He, Thomas Riedl, Anton Lerf, Jacek Klinowski, “Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide.” *J. Phys. Chem.* 100, 19954-19958 (1996).

96. M. Mermoux, Y. Chabre, and A. Rousseau, “FTIR and ¹³C NMR Study of Graphite Oxide,”

Carbon 29, 469–474 (1991).

97. Anton Lerf, Heyong He, Michael Forster and Jacek Klinowski, “Structure of Graphite Oxide Revisited.” *J. Phys. Chem. B* 102, 4477-4482 (1998).

98. Anton Lerf, Heyong He, Thomas Riedl, Michael Forste, Jacek Klinowski, “¹³C and ¹H MAS NMR Studies of Graphite Oxide and Its Chemically Modified Derivatives,” *Solid State Ionics* 101-103, 857-862 (1997).

99. Tamás Szabó, Ottó Berkesi, Péter Forgó, Katalin Josepovits, Yiannis Sanakis, Dimitris Petridis and Imre Dékány, “Evolution of Surface Functional Groups in a Series of PrGOressively Oxidized Graphite Oxides,” *Chemistry of Materials* 18, 2740–2749 (2006).

100. Wei Gao, Lawrence B. Alemany, Lijie Ci and Pulickel M. Ajayan, “New Insights into the Structure and Reduction of Graphite Oxide.” *Nature Chemistry* 1, 403–408(2009).

101. Ayrat Dimiev, Dmitry V. Kosynkin, Lawrence B. Alemany, Pavel Chaguine and James M. Tour, “Pristine Graphite Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.* 134, 2815-2822 (2012).

102. Ayrat M. Dimiev, Lawrence B. Alemany, and James M. Tour, “Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model,” *ACS Nano* 7, 576–588 (2013).

103. S. Gardonio, L. Gregoratti, P. Melpignano, L. Aballe, V. Biondo, R. Zamboni, M. Murgia, S. Caria, M. Kiskinova, “Degradation of Organic Light-Emitting Diodes under Different Environment at High Drive Conditions,” *Organic Electronics: Physics, Materials, Applications* 8, 37–43 (2007).

104. G. Cordon and M. G. Lagorio, Re-absorption of chlorophyll fluorescence in leaves revisited. A comparison of correction models, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2006, 5, 735.

105. R. K. Prange, J. M. DeLong, J. C. Leyte and P. A. Harrison, Oxygen concentration affects chlorophyll fluorescence in chlorophyll-containing fruit, *Postharvest Biol. Tec.*, 2002, 24, 201.

106. A. B. Woolf and W. A. Laing, Avocado fruit skin fluorescence following hot water treatment and pretreatments, *J. Amer. Soc. Hort. Sci.*, 1996, 121, 147.

107. J. Gross and I. Ohad, In vivo fluorescence spectroscopy of chlorophyll in various unripe and ripe fruit, *Photochem. Photobiol.*, 1983, 37, 195.

108. A. M. Vargas, M. S. Kim, Y. Tao, A. Lefcourt and Y-R. Chen, Safety inspection of cantaloupes and strawberries using multispectral fluorescence imaging techniques, Paper number 043056, ASAE Annual Meeting, 2004. (doi: 10.13031/2013.16715).

109. A. Murkowski, Heat Stress and Spermidine: Effect on Chlorophyll fluorescence in tomato plants, *Biol. Plantarum*, 2001, 44, 53.

110. S. Donnini, L. Guidi, E. Degl'Innocenti and G. Zocchi, Image changes in chlorophyll

fluorescence of cucumber leaves in response to iron deficiency and resupply, *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2013, 176, 734

111. Marta Ruscello. *Metal Oxide Nanoparticles and Polymer Nanocomposites for Organic Electronic Devices*. Der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig. Braunschweig. 2019.

112. Liancheng Wang, Wei Liu, Yiyun Zhang, Zi-Hui Zhang, Swee Tiam Tan, Xiaoyan Yi, Guohong Wang, Xiaowei Sun, Hongwei Zhu, Hilmi Volkan Demir, “Graphene-based transparent conductive electrodes for GaN-based light emitting diodes: Challenges and countermeasures,” *Nano Energy* 12, 419–436 (2015).

113. C.T.J. Low, F.C. Walsh, M.H. Chakrabarti, M.A. Hashim, M.A. Hussain, “Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications,” *Carbon* 54, 1–21 (2013).

114. Peng Li, Qinghe Wang, Xiaohong Wang, Hongbo Lu, Guobing Zhang, Xianghua Wang, Longzhen Qiu, “Investigation of the semiconductor/electrode interface in organic thin-film transistor using graphene electrodes,” *Synthetic Metals* 202, 103–109 (2015).

115. Jing Ning, Dong Wang, Chunfu Zhang, Zhizhe Wang, Shi Tang, Dazheng Chen, Yonggui Shi, Jincheng Zhang, Yue Hao, “Electrical and optical properties of layer-stacked graphene transparent electrodes using self-supporting transfer method,” *Synthetic Metals* 203, 215–220 (2015).

116. Munkhshur Myekhlai, Sinil Lee, Taejin Lee, Hanshik Chung, Hyomin Jeong, “A facile and eco-friendly synthesis of graphene–silver hybrid materials for transparent conductive films,” *Ceramics International* 41, 983–989 (2015).

117. Qingbin Zheng, Zhigang Li, Junhe Yang, Jang-Kyo Kim, „Graphene oxide-based transparent conductive films,” *Progress in Materials Science* 64, 200–247 (2014).

118. Edward P. Randviir, Dale A.C. Brownson and Craig E. Banks, “A decade of graphene research: production, applications and outlook,” *Materials Today* 17, 426–432 (2014).

119. Wei-Fu Ji, Kung-Chin Chang, Mei-Chun Lai, Chih-Wei Li, Sheng-Chieh Hsu, Tsao-Li Chuang, "Preparation and Comparison of the Physical Properties of PMMA/thermally Reduced Graphene Oxides Composites with Different Carboxylic Group Content of Thermally Reduced Graphene Oxides," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 65, 108–114 (2014).

120. Li Wan, Shimin Wang, Xianbao Wang, Binhai Dong, Zuxun Xu, Xiuhua Zhang, Bing Yang, Simin Peng, Jingchao Wang, Chunhui Xu, “Room-temperature fabrication of graphene films on variable substrates and its use as counter electrodes for dye-sensitized solar cells,”

Solid State Sciences 13, 468-475 (2011).

121. Caichao Wan, Jian Li, "Graphene oxide/cellulose aerogels nanocomposite: Preparation, pyrolysis, and application for electromagnetic interference shielding," *Carbohydrate Polymers* 150, 172–179 (2016).

122. Saurabh Kumar, Suveen Kumar, Saurabh Srivastava, Birendra K. Yadav, Seung H. Lee, Jai G. Sharma, Dinesh C. Doval, Bansi D. Malhotra, "Reduced graphene oxide modified smart conducting paper for cancer biosensor," *Biosensors and Bioelectronics* 73, 114–122 (2015).

123. Young Soo Yun, Do Hyeong Kim, Bona Kim, Hyun Ho Park, Hyoung-Joon Jin, "Transparent conducting films based on graphene oxide/silver nanowire hybrids with high flexibility," *Synthetic Metals* 162, 1364–1368 (2012).

124. Giridhar U Kulkarni, S Kiruthika, Ritu Gupta and KDM Rao, "Towards low cost materials and methods for transparent electrodes," *Current Opinion in Chemical Engineering* 8, 60–68 (2015).

125. hoon-Ming Seah, Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed, "Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals," *Carbon* 70, 1–21 (2014).

126. Yong Un Jung, Se-in Oh, Sung-Hoon Choa, Han-Ki Kim, Seong Jun Kang, "Electromechanical properties of graphene transparent conducting films for flexible electronics," *Current Applied Physics* 13, 1331-1334 (2013).

127. Max Seifert, Simon Drieschner, Benno M. Blaschk, Lucas H. Hess, Jose A. Garrido, "Induction heating-assisted repeated growth and electrochemical transfer of graphene on millimeter-thick metal substrates," *Diamond & Related Materials* 47, 46–52 (2014).

128. A.M. Al-Sabagh, "Greener Routes for Recycling of Polyethylene Terephthalate," *Egyptian Journal of Petroleum* 25, 53–64 (2015).

129. Shafferina Dayana Anuar Sharuddin, Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Mohamed Kheireddine Aroua, "A review on pyrolysis of plastic wastes," *Energy Conversion and Management* 115, 308–326 (2016).

130. Songfeng Pei, Hui-Ming Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon* 50, 3210–3228 (2012).

131. Sergio H. Domingues, Iskandar N. Kholmanov, TaeYoung Kim, JinYoung Kim, Cheng Tan, Harry Chou, Zeineb A. Alieva, Richard Piner, Aldo J.G. Zarbin, Rodney S. Ruoff, "Reduction of graphene oxide films on Al foil for hybrid transparent conductive film applications," *Carbon* 63, 454–459 (2013).

132. Tianhao Ji, Yongyong Hua, Mei Sun, Nan Ma, "The mechanism of the reaction of graphite oxide to reduced graphene oxide under ultraviolet irradiation," *Carbon* 54, 412–418 (2013).

-
133. Chunlin Zhao, Li Xing, Junhui Xiang, Lijie Cui, Jianbin Jiao, Huazheng Sai, Zhenyou Li, Fei Li, “Formation of uniform reduced graphene oxide films on modified PET substrates using drop-casting method,” *Particuology* 17, 66–73 (2014).
134. Jian HJ, Wu RS, Lin TY, Li YJ, Lin HJ, Harroun SG, Lai JY, Huang CC., “Super-cationic carbon quantum dots synthesized from spermidine as an eye drop formulation for topical treatment of bacterial keratitis,” *ACS Nano*, 11, 6703–16 (2017).
135. Ferrari AC, Bonaccorso F, Fal’ko V, Novoselov KS, Roche S, Bøggild P, Borini S, Koppens FHL, Palermo V, Pugno N, Garrido JA, Sordan R, Bianco A, Ballerini L, Prato M, Lidorikis E, Kivioja J, Marinelli C, Ryhänen T, Morpurgo A, Coleman JN, Nicolosi V, Colombo L, Fert A, Garcia-Hernandez M, Bachtold A, Schneider GF, Guinea F, Dekker C, Barbone M, Sun Z, Galiotis C, Grigorenko AN, Konstantatos G, Kis A, Katsnelson M, Vandersypen L, Loiseau A, Morandi V, Neumaier D, Treossi E, Pellegrini V, Polini M, Tredicucci A, Williams GM, Hong BH, Ahn JH, Kim JM, Zirath H, van Wees BJ, van der Zant H, Occhipinti L, Di Matteo A, Kinloch IA, Seyller T, Quesnel E, Feng X, Teo K, Rupesinghe N, Hakonen P, Neil SRT, Tannock Q, Löfwander T, Kinaret J., “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems,” *Nanoscale* 7, 4598–810 (2015).
136. Chen J, Xiao A, Zhang Z, Yu Y, Yan Z., “The synthesis and modification of CdTe/CdS core shell quantum dot,” *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 151, 506–509 (2015).
137. Li L, Chen Y, Lu Q, Ji J, Shen Y, Xu M, Fei R, Yang G, Zhang K, Zhang JR, Zhu JJ., “Electrochemiluminescence energy transfer-promoted ultrasensitive immunoassay using near-infrared-emitting CdSeTe/CdS/ZnS quantum dots and gold nanorods,” *Sci Rep* 3, 1-10 (2013).
138. Bazaka K, Jacob MV, Ostrikov K(Ken), “Sustainable life cycles of natural-precursor-derived nanocarbons,” *Chem Rev* 116, 163–214 (2016).
139. Cataldi P, Ceseracciu L, Athanassiou A, Bayer IS., “Healable cotton-graphene nanocomposite conductor for wearable electronics,” *ACS Appl Mater and Inter* 9,13825–13830 (2017).
140. Ruiz-Hitzky E, Sobral MMC, Gómez-Avilés A, Nunes C, Ruiz-García C, Ferreira P, Aranda P., “Clay-graphene nanoplatelets functional conducting composites,” *Adv Funct Mater* 26, 7394–7405 (2016).
141. Kang M, Kim J, Jang B, Chae Y, Kim JH, Ahn JH., “Graphene-based three-dimensional capacitive touch sensor for wearable electronics,” *ACS Nano* 11, 7950–7957 (2017).
142. Zhao X, Long Y, Yang T, Li J, Zhu H., “Simultaneous high sensitivity sensing of

temperature and humidity with graphene woven fabrics,” *ACS Appl Mater and Inter* 9, 30171–30176 (2017).

143. Mu J, Hou C, Wang H, Li Y, Zhang Q, Zhu M., “Origami-inspired active graphene-based paper for programmable instant self-folding walking devices,” *Sci Adv*, 1–19 (2015).

144. Lee SH, Ban JY, Oh CH, Park HK, Choi S., “A solvent-free microbial-activated air cathode battery paper platform made with pencil-traced graphite electrodes,” *Sci Rep* 6, 1–10 (2016).

145. Lu S, Chen Y, Wu X, Wang Z, Li Y., “Three-dimensional sulfur/graphene multifunctional hybrid sponges for lithium-sulfur batteries with large areal mass loading,” *Sci Rep* 4, 4–7 (2014).

146. Xing Z, Ju Z, Zhao Y, Wan J, Zhu Y, Qiang Y, Qian Y., “One-pot hydrothermal synthesis of nitrogen-doped graphene as high-performance anode materials for lithium ion batteries,” *Sci Rep* 6, 1–10 (2016).

147. Jung HY, Karimi MB, Hahm MG, Ajayan PM, Jung YJ., “Transparent, flexible supercapacitors from nano-engineered carbon films,” *Sci Rep* 2012; 2(773):1–5.

148. Chen T, Dai L., “Carbon nanomaterials for high-performance supercapacitors,” *Mater Today* 16, 272–280 (2013).

149. Chung C, Kim YK, Shin D, Ryoo SR, Hong BH, Min DH. Biomedical applications of graphene and graphene oxide. *Accounts of Chem Research* 46, 2211–2224 (2013).

150. Wang H, Tian H, Wang S, Zheng W, Liu Y, “Simple and eco-friendly solvothermal synthesis of luminescent reduced graphene oxide small sheets,” *Mater Lett* 78,170–173 (2012).

151. Morales-Narváez E and Merkoçi A, “Graphene Oxide as an Optical Biosensing Platform: A Progress Report,” *Adv. Mater.* 1805043, 1–12 (2018).

152. Pal SK. Versatile photoluminescence from graphene and its derivatives. *Carbon* 2015; 88:86–112.

153. Loh KP, Bao Q, Eda G, Chhowalla M., “Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications,” *Nature Chem* 2, 1015–1024 (2010).

154. Mathkar A, Tozier D, Cox P, Ong P, Galande C, Balakrishnan K, Reddy ALM, Ajayan PM., “Controlled, stepwise reduction and band gap manipulation of graphene oxide,” *J of Phys Chem Lett* 3, 986–991 (2013).

155. Xie ZL, White RJ, Weber J, Taubert A, Titirici MM., “Hierarchical porous carbonaceous materials via ionothermal carbonization of carbohydrates,” *J Mater Chem* 21, 7434–7442 (2011).

156. Zhao XS, Su F, Yan Q, Guo W, Bao XY, Lv L, Zhou Z., “Templating methods for

-
- preparation of porous structures,” *J Mater Chem* 16, 637–648 (2006).
157. Johannes Zimmermann, Luca Porcarelli, Tobias Rödlmeier, Ana Sanchez-Sanchez, David Mecerreyes, and Gerardo Hernandez-Sosa, “Fully Printed Light-Emitting Electrochemical Cells Utilizing Biocompatible Materials,” *Adv. Funct. Mater.* 1705795, 2 – 8 (2018).
158. Elisa Fresta, Verónica Fernández-Luna, Pedro B. Coto, and Rubén D. Costa, “Merging Biology and Solid-State Lighting: Recent Advances in Light-Emitting Diodes Based on Biological Materials,” *Adv. Funct. Mater.* 1707011, 1 – 48 (2018).
159. Nils Jürgensen, Maximilian Ackermann, Tomasz Marszalek, Johannes Zimmermann, Anthony J. Morfa, Wojciech Pisula, Uwe H. F. Bunz, Felix Hinkel and Gerardo Hernandez-Sosa, “Solution-Processed Bio-OLEDs with a Vitamin-Derived Riboflavin Tetrabutryrate Emission Layer,” *ACS Sustainable Chem. Eng.* 5, 5368–5372 (2017).
160. Giuseppe Calogero, Antonino Bartolotta, Gaetano Di Marco, Aldo Di Carlo and Francesco Bonaccorso, “Vegetable-based dye-sensitized solar cells,” *Chem. Soc. Rev.* 44, 3244 -3294 (2015).
161. Nicholas A. Treat, Fritz J. Knorr, and Jeanne L. McHale, “Templated Assembly of Betanin Chromophore on TiO₂: Aggregation-Enhanced Light-Harvesting and Efficient Electron Injection in a Natural Dye-Sensitized Solar Cell,” *J. Phys. Chem. C.* 120, 9122 – 9131 (2016).
162. S. Akın, S. Açıkgöz, M. Gülen, C. Akyürek and S. Sönmezoglu, “Investigation of the photoinduced electron injection processes for natural dye-sensitized solar cells: the impact of anchoring groups,” *RSC Adv.* 6, 85125 – 85134 (2016)
163. Mohamed Khairy, Mohamed Ismael, Rafat M. El-Khatib, Mostafa Abdelnaeem and Mariam Khalaf, “Natural betanin dye extracted from bougainvillea flowers for the naked-eye detection of copper ions in water samples,” *Anal. Methods.* 8, 4977 – 4982 (2016).
164. Elisabetta Forni, Andrea Polesello, Dario Montefiori and Andrea Maestrelli, “High-performance liquid chromatographic analysis of the pigments of blood-red prickly pear (*Opuntia ficus indica*),” *J. of Chroma.* 593, 177 – 183 (1992).
165. M. Gabriela Lagorio, Gabriela. B. Cordon and Analia Iriel, “Reviewing the relevance of fluorescence in biological systems,” *Photochem. Photobiol. Sci.* 14, 1538 – 1559 (2015).
166. Jan Wouters and Noemi Rosario-Chirinos, “Dye analysis of pre-columbian peruvian textiles with high-performance liquid chromatography and diode-array detection,” *J. of the American Institute for Conservation*, 31:2, 237 – 255 (1992).
167. K. Maresuke Kashiwagi, “An analytical study of pre-Inca pigments, dyes, and fibers,” *Bulletin of the chemical Society of Japan* 49 (5), 1236 – 1239 (1976).
168. Juan P. Caldas-Cueva, Paola Morales, Fanny Ludeña, Indira Betalleluz-Pallardel, Rosana

Chirinos, Giuliana Noratto and David Campos, “Stability of betacyanin pigments and antioxidants in ayrampo (*Opuntia soehrensii* britton and rose) seed extracts and as a yogurt natural colorant,” *Journal of Food Processing and Preservation* 40, 541 – 549 (2016).

169. Imen Belhadj Slimen, Taha Najar, and Manef Abderrabba, “Chemical and Antioxidant Properties of Betalains,” *J. Agric. Food Chem.* 65, 675 – 689 (2017).

170. Yoshikazu Tanaka, Nobuhiro Sasaki and Akemi Ohmiya, “Biosynthesis of plant pigments: anthocyanins, betalains and carotenoids,” *The Plant Journal* 54, 733 – 749 (2008).

171. M.S. Rabasovic, D. Sevic, M. Terzic, S. Savic-Sevic, B. Muric, D. Pantelic and B.P. Marinkovic, “Measurement of Beet Root Extract Fluorescence Using TR-LIF Technique,” *Acta Physica Polonica A* 116, 570 – 572 (2009).

172. F. Gandía-Herrero, F. García-Carmona, J. Escribano, “Fluorescent pigments: New perspectives in betalain research and applications,” *Food Research International* 38, 879 – 884 (2005).

173. Geetam Richhariya, Anil Kumar, Perapong Tekasakul, Bhupendra Gupta, “Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 69, 705 – 718 (2017).

174. Tom J. Mabry, “Selected topics from forty years of natural products research: betalains to flavonoids, antiviral proteins, and neurotoxic nonprotein amino acids,” *Journal of Natural Products* 64, 1596 – 1604 (2001).

175. Sonia Kumar and Marianne Su-Ling Brooks, “Use of Red Beet (*Beta vulgaris* L.) for Antimicrobial Applications—a Critical Review,” *Food Bioprocess Technol* 11, 17 – 42 (2018).

176. Jian Chen, Xinli Guo, Quan Tang, Chongyuan Zhuang, Jianshuang Liu, Shenqing Wu, Ben D. Beake, “Nanomechanical properties of graphene on poly (-ethylene terephthalate) substrate,” *CARBON* 55, 144–150 (2013).

177. William S. Hummers JR. and Richard E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *Journal of the American Chemical Society* 80, 1339-1339 (1958).

178. Tian R, Zhong S, Wu J, Jiang W, Wang T. Facile hydrothermal method to prepare graphene quantum dots from graphene oxide with different photoluminescence. *RSC Adv* 6, 40422-26 (2016).

179. Israel Saguy, Isaiah J. Kopelman, and Shimon Mizrahi, “Thermal Kinetic Degradation of Betanin and Betalamic Acid,” *J. Agric. Food Chem.* 26, 360 – 362 (1978).

180. Muge Acik, Geunsik Lee, Cecilia Mattevi, Adam Pirkle, Robert M. Wallace, Manish Chhowalla, Kyeongjae Cho, and Yves Chabal, “The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy,” *J. Phys. Chem. C* 115,

19761–19781 (2011).

181. Muge Acik, Cecilia Mattevi, Cheng Gong, Geunsik Lee, Kyeongjae Cho, Manish Chhowalla and Yves J. Chabal, “The Role of Intercalated Water in Multilayered Graphene Oxide,” *ACS Nano* 4, 5861–5868 (2010).

182. A. Nekahi, P.H. Marashi, D. Haghshenas, “Transparent conductive thin film of ultra large reduced graphene oxide monolayers,” *Applied Surface Science* 295, 59–65 (2014).

183. Feng Xiang, Jing Zhong, Ningyu Gu, Rahul Mukherjee, Il-Kwon Oh, Nikhil Koratkar, Zhenyu Yang, “Far-infrared reduced graphene oxide as high-performance electrodes for supercapacitors,” *Carbon* 75, 201–208 (2014).

184. Hongbin Feng, Rui Cheng, Xin Zhao, Xiangfeng Duan & Jinghong Li, “A Low-Temperature Method to Produce Highly Reduced Graphene Oxide,” *Nature Communications* 4, 1-8 (2013).

185. Peng Cui, Junghyun Lee, Eunhee Hwang and Hyoyoung Lee, “One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures,” *Chem. Commun.* 47, 12370–12372 (2011).

186. Hun Park, Sung Hyun Noh, Ji Hye Lee, Won Jun Lee, Jae Yun Jaung, Seung Geol Lee and Tae Hee Han, “Large Scale Synthesis and Light Emitting Fibers of Tailor-Made Graphene Quantum Dots,” *Sci. Rep.* 5, 1-9 (2015).

187. Chun Kiang Chua and Martin Pumera, “Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint,” *Chem. Soc. Rev.* 43, 291-312 (2014).

188. Tadatsugu Minami, “Transparent Conducting Oxide Semiconductors for Transparent Electrodes,” *Semicond. Sci. Technol.* 20, 35–44 (2005).

189. F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan and A. C. Ferrari, “Graphene Photonics and Optoelectronics,” *Nature Photonics* 4, 611–622 (2010).

190. Ayrat Dimiev, Dmitry V. Kosynkin, Lawrence B. Alemany, Pavel Chaguine, and James M. Tour, “Pristine Graphite Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.* 134, 2815–2822 (2012).

191. Goki Eda, Giovanni Fanchini, and Manish Chhowalla, “Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as a Transparent and Flexible Electronic Material” *Nature Nanotechnology* 3, 270–274 (2008).

192. Scott Gilje, Song Han, Minsheng Wang, Kang L. Wang, and Richard B. Kaner, “A Chemical Route to Graphene for Device Applications,” *Nano Lett.* 7, 3394-3398 (2007).

193. Chien-Liang Lee, Chih-Hao Chen, Chin-Wei Chen, “Graphene nanosheets as ink particles for inkjet printing on flexible board,” *Chemical Engineering Journal* 230, 296–302 (2013).

194. A.K. Geim and K.S. Novoselov, “The Rise of Graphene,” *Reviews of Modern Physics* 58, 11-19 (2012).

-
195. A. Capasso, A. E. Del Rio Castillo, H. Sun, A. Ansaldo, V. Pellegrini, F. Bonaccorso, "Ink-jet printing of graphene for flexible electronics: An environmentally - friendly approach," *Solid State Communications* 224, 53-63 (2015).
196. Li Wan, Shimin Wang, Xianbao Wang, Binhai Dong, Zuxun Xu, Xiuhua Zhang, Bing Yang, Simin Peng, Jingchao Wang, Chunhui Xu, "Room-Temperature Fabrication of Graphene Films on Variable Substrates and Its Use as Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells," *Solid State Sciences* 13, 468–475 (2011).
197. Stefano Borini, Richard White, DiWei, Michael Astley, Samiul Haque, Elisabetta Spigone, Nadine Harris, Jani Kivioja, and Tapani Ryhänen, "Ultrafast Graphene Oxide Humidity Sensors," *ACS Nano* 7, 11166–11173 (2013).
198. A.K. Geim and K.S. Novoselov, "The Rise of Graphene," *Reviews of Modern Physics*, Vol 58, 710-734 (2012).
199. Eda G, Mattevi C, Yamaguchi H, Kim H, Chhowalla M. Insulator to semimetal transition in graphene oxide. *J Phys Chem C* 113, 15768–15771 (2009).
200. Eda G, Lin YY, Mattevi C, Yamaguchi H, Chen HA, Chen IS, Chen CW, Chhowalla M. Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. *Adv Mater* 22, 505-509 (2010).
201. Galande C, Mohite AD, Naumov AV, Gao W, Ci L, Ajayan A, Gao H, Srivastava A, Weisman RB, Ajayan PM. Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide. *Sci Rep* 1, 1–5 (2011).
202. Liu Z, Wang Y, Zhang X, Xu Y, Chen Y, Tian J. Nonlinear optical properties of graphene oxide in nanosecond and picosecond regimes nonlinear optical properties of graphene oxide in nanosecond and picosecond regimes. *Appl Phys Lett* 94, 1-3 (2009).
203. Szabó T, Berkesi O, Forgó P, Josepovits K, Sanakis Y, Petridis D and Dékány Y. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chem. Mater.* 2006; 18:2740-2749.
204. Hu Ch, Liu Y, Yang Y, Cui J, Huang Z, Wang Y, Yang L, Wang H, Xiao Y and Ron J. One-step preparation of nitrogen-doped graphene quantum dots from oxidized debris of graphene oxide. *J. Mater. Chem. B* 2013; 1: 39-42.
205. Jung I, Vaupel M, Pelton M, Piner R, Dikin DA, Stankovich S, An J, Ruoff RS. Characterization of thermally reduced graphene oxide by imaging ellipsometry characterization of thermally reduced graphene oxide by imaging ellipsometry. *J Phys Chem C* 112, 8499–506 (2008).
206. Grimm S, Schweiger M, Eigler S, Zaumseil J. High-quality reduced graphene oxide by

-
- CVD-assisted annealing. *J. Phys Chem C* 120, 3036–3041 (2015).
2007. Ferrari AC, Basko DM. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotech* 8, 235–246 (2013).
208. Cançado LG, Jorio A, Ferreira EHM, Stavale F, Achete CA, Capaz RB, Moutinho MVO, Lombardo A, Kulmala TS, Ferrari AC. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano Lett* 11, 3190–3196 (2011).
209. Shiv Narayan Amit Kumar, Sunil Kumar Ritesh, Govindasamy Sharmila, Chandrasekaran Muthukumar, “Extraction optimization and characterization of water-soluble red purple pigment from floral bracts of *Bougainvillea glabra*,” *Arabian Journal of Chemistry* 10, 1 – 6 (2013).
210. R. Syafinar, N. Gomesh, M. Irwanto, M. Fareq and Y. M. Irwan, “FT-IR and UV-Vis spectroscopy photochemical analysis of dragon fruit,” *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences* 10, 6354 – 6358 (2015).
211. Marc Hennemeyer, Stefan Burghardt and Robert W. Stark, “Cantilever Micro-rheometer for the Characterization of Sugar Solutions,” *Sensors* 8, 10 – 22 (2008).
212. Youji Sakagami, Sumio Kumai and Akinori Suzuki, “Isolation and Structure of Medicarpin- β -D-glucoside in Alfalfa,” *Agr. BioI. Chern.*, 38, 1031 – 1034 (1974).
213. Wilfried Schwab and Peter Schreier, “Aryl β -D- glucosides from carica papaya fruit,” *Phytochemistry* 27, 1813 – 1816 (1988).
214. Daniela Butera, Luisa Tesoriere, Francesca Di Gaudio, Antonino Bongiorno, Mario Allegra, Anna Maria Pintaudi, Rohn Kohen, and Maria A. Livrea, “Antioxidant Activities of Sicilian Prickly Pear (*Opuntia ficus indica*) Fruit Extracts and Reducing Properties of Its Betalains: Betanin and Indicaxanthin,” *J. Agric. Food Chem.* 50, 6895 – 6901 (2002).
215. Florian C. Stintzing, Andreas Schieber, and Reinhold Carle, “Identification of Betalains from Yellow Beet (*Beta vulgaris* L.) and Cactus Pear [*Opuntia ficus-indica* (L.) Mill.] by High Performance Liquid Chromatography–Electrospray Ionization Mass Spectrometry,” *J. Agric. Food Chem.* 50, 2302 – 2307 (2002).
216. Giovana Bonat Celli, Marianne Su-Ling Brooks, “Impact of extraction and processing conditions on betalains and comparison of properties with anthocyanins — A current review,” *Food Research International* 100, 501 -509 (2017).
217. Florian C. Stintzing, Andreas Schieber and Reinhold Carle, “Evaluation of colour properties and chemical quality parameters of cactus juices,” *European Food Research and Technology* volume 216, 303 – 311 (2003).
218. Kateryna Lystvan, Agnieszka Kumorkiewicz, Edward Szneler, and Sławomir Wybraniec,

“Study on Betalains in *Celosia cristata* Linn. Callus Culture and Identification of New Malonylated Amaranthins,” *J. Agric. Food Chem.* 66, 3870 – 3879 (2018).

219. Henriette M.C. Azeredo, “Betalains: properties, sources, applications, and stability – a review,” *International Journal of Food Science and Technology* 44, 2365 – 2376 (2009).

220. Luke A. Moe, “Amino acids in the rhizosphere: from plants to microbes,” *American Journal of Botany* 100, 1692 – 1705 (2013).

221. Magda Fajjes and Antoni Planas, “In vitro synthesis of artificial polysaccharides by glycosidases and glycosynthases,” *Carbohydrate Research* 342, 1581 – 1594 (2007).

222. Hugo Wyler and Ursula Meuer, “Zur Biogenese der Betacyane: Versuche mit [2-¹⁴C]-Dopaxanthin,” *Helvetica Chimica Acta* 62, 130 – 139 (1979).

223. P. Furet, A. Sele and N.C. Cohen, “3D molecular lipophilicity potential profiles: a new tool in molecular modeling,” *Journal of Molecular Graphics* 6, 182 – 189 (1988).

224. S. Ranjitha, R. Lavanya Dhevi, V. Aroulmoji and P. M. Anbarasan, “Prominence of using betalain and cubebin as natural dye sensitizers for the design of eco-friendly DSSC’S,” *International Journal of Advanced Science and Engineering Research* 3, 1277 -1292 (2018).

225. Paul J. Kropp and Howard J. Krauss, “Photochemistry of Cycloalkenes. IV. Comparison with Crotonic Acid,” *J. Org. Chem.* 32, 3222 – 3223 (1967).

226. Ashish, Surya Prakash Singh, Ashok Kumar Singh and Bharat Singh, “Mechanistic study of osmium (VIII) promoted oxidation of crotonic acid by aqueous alkaline solution of potassium bromate,” *Transition Metal Chemistry* volume 30, 610 – 615 (2005).

227. Yunchuan Li, Ji-Yan Liu, Yuan-Di Zhao and Yuan-Cheng Cao, “Recent advancements of high efficient donor–acceptor type blue small molecule applied for OLEDs,” *Materials Today* 20, 258 – 266 (2017).

228. Slawomir Wybraniec, Pawez Stalica, Aneta Spórna, Boris Nemzer, Zbigniew Pietrzkowski, and Tadeusz Michalowski, “Antioxidant Activity of Betanidin: Electrochemical Study in Aqueous Media,” *J. Agric. Food Chem.* 59, 12163 – 12170 (2011).

229. Florian C. Stintzing, Kirsten M. Herbach, Markus R. Mosshammer, Reinhold Carle, Weiguang Yi, Subramani Sellappan, Casimir C. Akoh, Ron Bunch, and Peter Felker, “Color, Betalain Pattern, and Antioxidant Properties of Cactus Pear (*Opuntia* spp.) Clones,” *J. Agric. Food Chem.* 53, 442 – 451 (2005).

230. Jwo-Huei Jou, Yu-Pu Lin, Mao-Fung Hsu, Ming-Hsuan Wu, and Ping Lu, “High efficiency deep-blue organic light-emitting diode with a blue dye in low-polarity host,” *Appl. Phys. Lett.* 92, 1 – 3 (2008).

231. Ryutaro Komatsu, Hisahiro Sasabe, Susumu Inomata, Yong-Jin Pu, Junji Kido, “High

efficiency solution processed OLEDs using a thermally activated delayed fluorescence emitter,” *Synthetic Metals* 202, 165 – 168 (2015).

232. H. Kim and C. M. Gilmore, “Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices,” *J. Appl. Phys.* 86, 6451 – 6461 (1999).

233. L.F. Cheng, L.M. Hung, X.M. Ding, Z.Q. Gao, C.S. Lee, S.T. Lee, “Photoemission study of a new electroluminescent material: trimer of N-arylbenzimidazoles (TPBI),” *Displays* 21, 51 – 54 (2000).

234. Hisao Ishii, Kiyoshi Sugiyama, Daisuke Yoshimura, Eisuke Ito, Yukio Ouchi, and Kazuhiko Seki, “Energy-Level Alignment at Model Interfaces of Organic Electroluminescent Devices Studied by UV Photoemission: Trend in the Deviation from the Traditional Way of Estimating the Interfacial Electronic Structures,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 4, 24 – 33 (1998).

235. I. G. Hill, A. Rajagopal, and A. Kahn, “Molecular level alignment at organic semiconductor-metal interfaces,” *Appl. Phys. Lett.* 73, 662 – 664 (1998).

236. Slawomir Wybraniec and Tadeusz Michalowski, “New Pathways of Betanidin and Betanin Enzymatic Oxidation,” *J. Agric. Food Chem.* 59, 9612 – 9622 (2011).

Agradecimiento

Agradecer a Dios en primer lugar, por todas sus bendiciones, y con quien conversé a solas diciéndole que si éste era el camino que él había escogido para mí yo no tendría ningún problema de atravesarlo siempre y cuando él estuviera a mi lado sosteniéndome en todo tiempo y fortaleciendo mi corazón en cada respiración celular. A pesar de ello, muchas veces me enojé y discutí con él durante la marcha sin darme cuenta que se me mostraba en cada persona que me ha dado su apoyo, cariño, afecto y confianza y también se me mostraba en esas personas que han sido mala gente conmigo enseñándome hacer más fuerte aún en esos momentos, en conclusión, me ha hecho aprender en cada paso que he dado en el calendario cósmico del doctorado. En segundo lugar, agradecer a mi madre Julia – conocida como Sra. Sonia – cuyos abrazos equivalen a la energía que expulsa el reactor de paladio de Anthony Edward "Tony" Stark, equivalente a 3 gigas Joules por segundo, y que con ello conseguía activar el ánimo que necesitaba para seguir superándome y que aún lo hace.

Un agradecimiento muy especial a la Dra. María Esther Quintana Caceda, que, sin sus conocimientos, proyectos de investigación, experiencia en el campo de la ciencia de los materiales inorgánicos y orgánicos no hubiera podido completar cada etapa de este trabajo. Muchas gracias Profesora por la enseñanza, paciencia, confianza, consejos, palabras de aliento y ayuda humana durante estos últimos 8 años, mis respetos eternos hacia su persona.

Agradecer al Dr. Gerardo Hernández-Sosa, quien me aceptó para ser parte de su grupo de investigación en el Lichttechnisches Institut, Karlsruher Institut für Technologie ubicado en la ciudad de Heidelberg - Alemania y quien sin su apoyo y constante preocupación no hubiera podido concluir con la parte experimental y teórica de este trabajo. Gracias Gerardo por abrirme las puertas de tu casa, por el tiempo compartido conmigo y preocuparte de que siempre esté bien y de que nada me faltará durante mi estadía en esa bella ciudad. Además, agradecer a los integrantes de tu grupo con quienes pasé y compartí grandes momentos, agradecer a Ralph, Nils, Johannes, Sebastian Stolz, Marta, Elisabetta, Tobias, Milan, Serphil, Mervin, Anthony, Stefan, Noah y Martin. Gracias Ralph por la cena de despedida, gracias Nils por las risas, salidas y por las muchas “cevezas” no olvides que mi casa es tu casa y que la anaconda del grupo musical Los Hijos de Lamas siempre será un hit, gracias Johannes por los partidos de futbol y por las hamburguesas de Burger King (el secreto de la energía), gracias a Marta, estoy seguro que nunca probaré otra mejor lasaña que la tuya... Wao y muchas gracias sobre todo por la paciencia, técnica y conocimiento compartido en el cleanroom. La Pachamama se los

agradecerá por siempre con un buen pisco.

Agradecer también al Dr. Carlos Romero y a todo su grupo de investigación de la Facultad de Química Orgánica de la Universidad de Heidelberg – Alemania en especial a la Dra. Elzbieta Regulska cuyas enseñanzas en la parte experimental y analítica fueron claves para la detección del Achkiy.

Agradecer a la Dra. Elizabeth A. Gibson y a su grupo de investigación de la Universidad de Newcastle dedicado a la investigación de materiales naturales para aplicaciones en celdas solares, al Dr. Fabio Cuccinota, a Heather Flint y a Richard James. A estos dos últimos un agradecimiento especial por haber compartido conmigo momentos gratos, sobre todo a Heather por haber tenido todo organizado, por su gran afecto y por ese cariño mostrado hacia mi persona.

Agradecer al Programa de Doctorado en Ciencias con Mención en Química, financiado por el Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (FONDECYT) a través del proyecto 237-2015-FONDECYT, agradecer a mis compañeros de promoción Katherine, Elizabeth, José y Renato, excelentes investigadores y profesionales.

Agradecer a los revisores de mi tesis, al Dr. Hugo Alarcón y a la Dra. Ana Valderrama, por tomarse su tiempo en revisar a detalle cada capítulo y hacerme la retroalimentación con el objetivo de mejorar la calidad del trabajo, muchísimas gracias.

Agradecer al Grupo los Topos cuya base se encuentra en el sótano de la Facultad de Ciencia y cuyos integrantes me hicieron vivir momentos inolvidables durante mi estadía en el laboratorio, agradecer a Pierre, Edson, Noé, Miguel, Anthony, Gastelo, Hisopo, David, Takeshi, Brian, Malaver, Willy, Carlos, Danny y a Edward. A Pierre, muchas gracias por conversar conmigo, por tu compañía en el laboratorio hasta las últimas horas y ser casi como un hermano en todo este tiempo, te aprecio un montón “... no lo olvides”. A Edson, a Noé y a Miguel, que buenas anécdotas con Alejandro el Guerrero, la Loquita y el Killer. Uf... y ni que decir de esos momentos de felicidad Noita jajaja ¡Se agradece!

Agradecer a Gabi, Marielena, Lucila, Yoselin y Karim con quienes aprendí mucho del Óxido de Grafeno, de los colorantes naturales y de dinámica molecular, también agradecer al Prof. Clemente Luyo por su tiempo en la enseñanza del microscopio SEM y a quienes considero más que estudiantes buenos amigos Julio, Max y Joel, han hecho un trabajo de primera y continúen avanzando.

Y, por último, agradecer a toda mi familia y al mejor país de todo el mundo mi PERÚ.