

SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE GQDs OBTENIDOS A PARTIR DE GRAFENO CECIDO SOBRE ESPUMAS DE Ni

Barrionuevo Santiago,^{1†} Fioravanti Federico², Mireux Mickael,³ Muñetón A. David¹, Lacconi Gabriela I.² & Ibañez Francisco J.¹

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímicas, Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata – CONICET, Sucursal 4 Casilla de Correo 16 (1900), La Plata, Argentina

²INIFIQ-CONICET, Dpto. de Físicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina

³Institut National de Sciences Appliquées (INSA), Lyon, Francia († Realizó su tesina de grado en el INIFTA, UNLP)

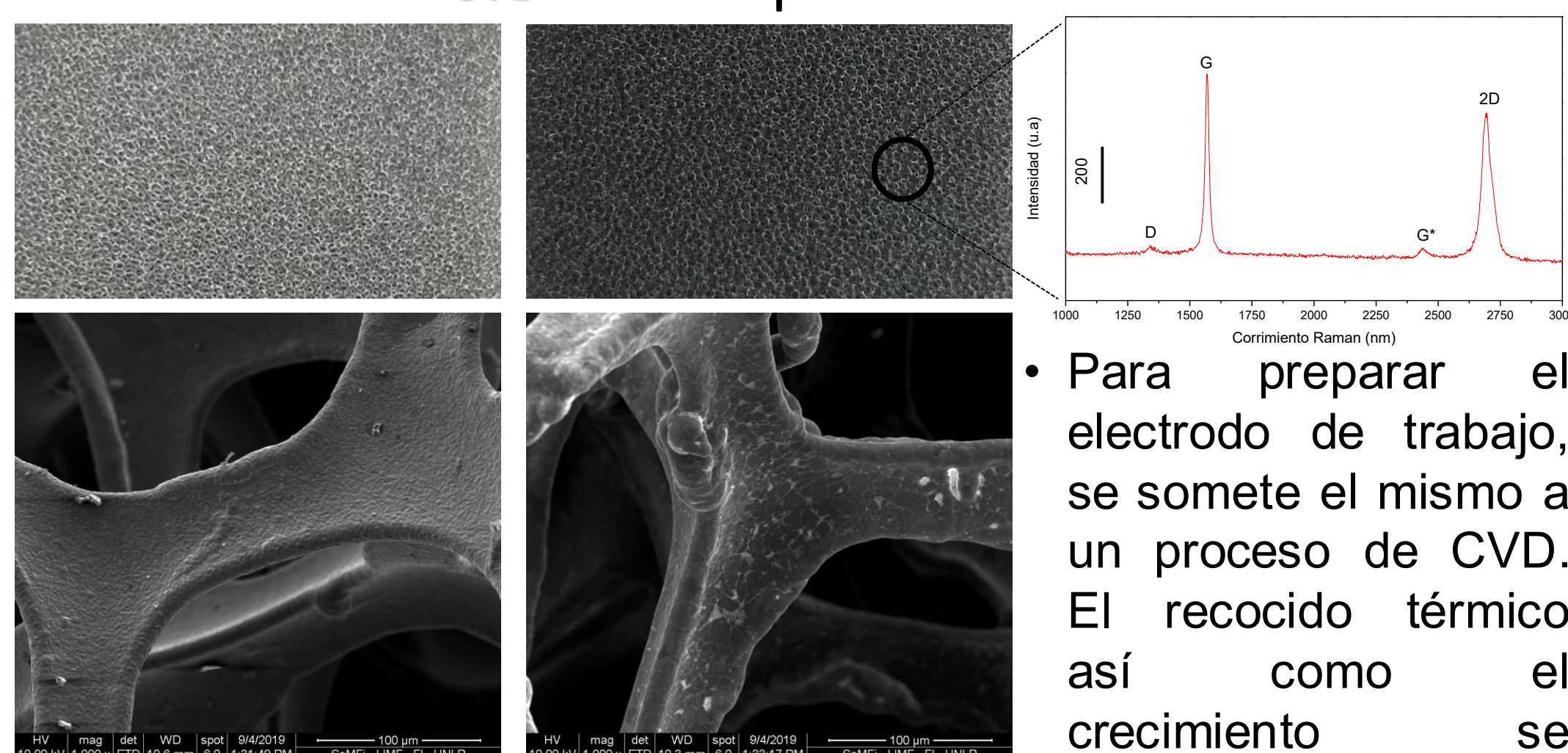
Resumen † sbarrionuevo@inifta.unlp.edu.ar

Los "Graphene Quantum Dots" (GQDs por sus siglas en inglés), son de gran interés por la posibilidad de aplicarlos en diversas áreas como la optoelectrónica, sensores, diagnóstico y tratamiento médico, entre otras.^[1] La elevada fotoluminiscencia, biocompatibilidad y gran estabilidad mediante síntesis sencillas y económicas, han convertido a los GQDs en una gran alternativa de reemplazo de los fluoróforos orgánicos utilizados actualmente.^[2] En este trabajo obtenemos GQDs en una sola etapa electroquímica con una celda de dos electrodos. El electrodo de trabajo consiste en grafeno crecido por CVD (*chemical vapor deposition*) sobre una espuma de Ni, mientras que el contra-electrodo es una lámina delgada de Cu. Ambos electrodos son sumergidos en un medio alcalino en etanol a pH 10 y sometidos a un potencial de +30 V durante 60 min. Los GQDs fueron caracterizados mediante espectroscopías UV-visible, Fluorescencia, AFM y Raman. Resultados preliminares demuestran que los GQDs presentan buena actividad catalítica para la fotodegradación de azul de metileno (AM). La síntesis realizada demuestra ser una excelente vía de obtención de estos nanomateriales con bajo costo.

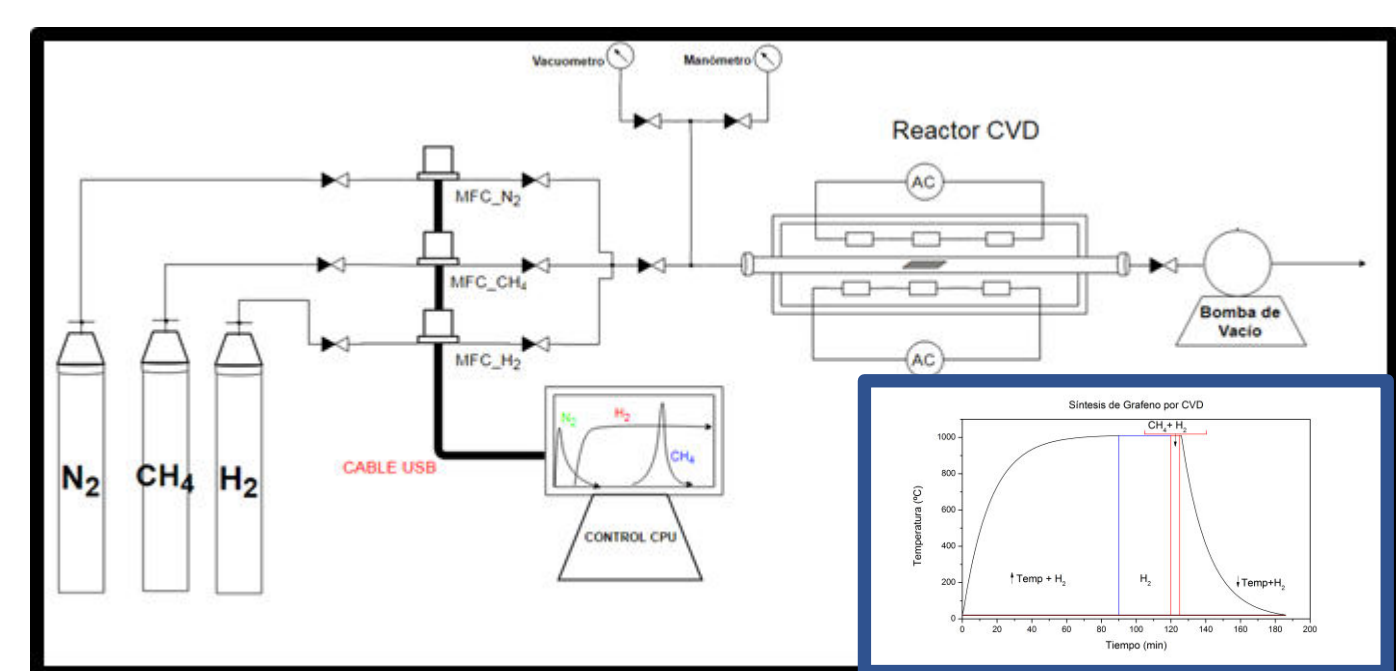
Experimental

Obtención Ni/G

Antes CVD Después



Para preparar el electrodo de trabajo, se somete el mismo a un proceso de CVD. El recocido térmico así como el crecimiento se realizan a 1010°C. Las espumas son expuestas a 35 sccm de CH₄ en una mezcla 1:2 con H₂ durante 5 min, luego son enfriadas a temperatura ambiente en vacío.



Espumas de Niquel antes (a) y después (b) del proceso de CVD. (c) Caracterización RAMAN de la espuma de Ni/G, evidenciando Grafeno Multicapa. Esquemático del sistema CVD construido en el laboratorio.

Síntesis Electroquímica de GQDs

(a) 1 30 V / 60 min

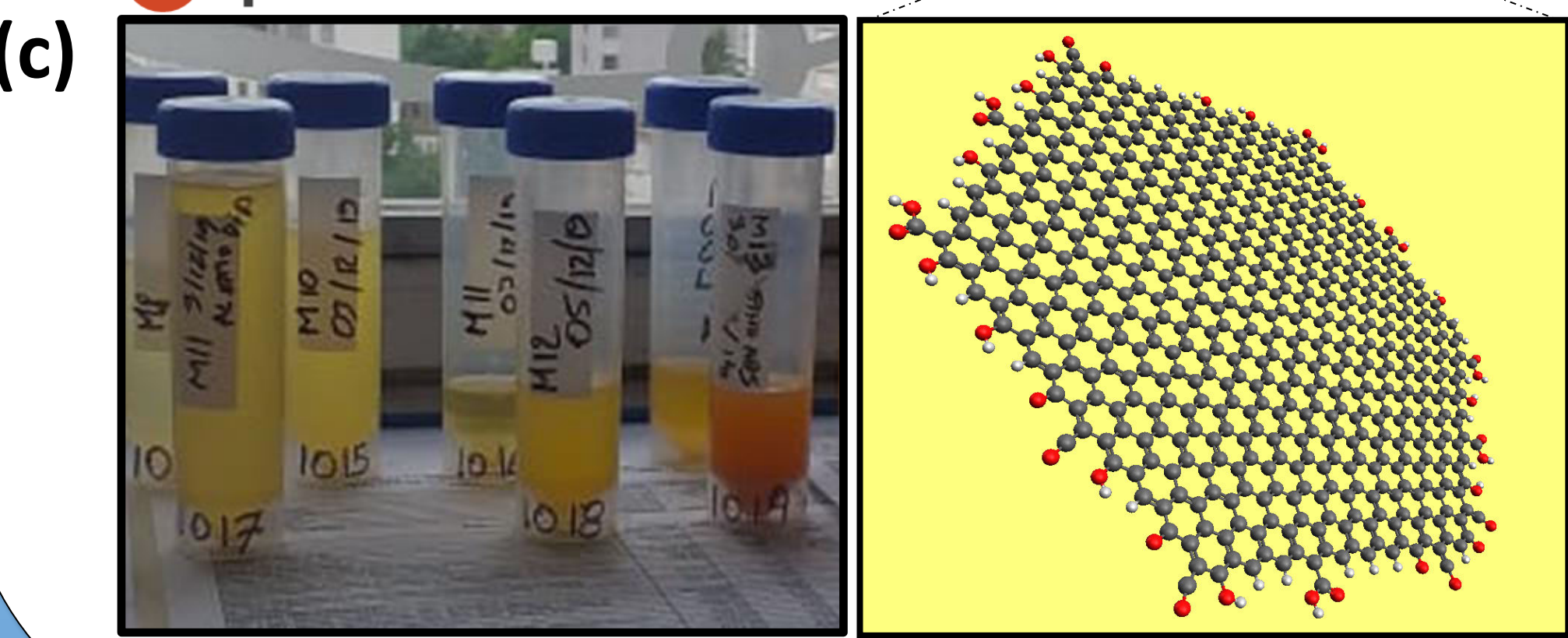
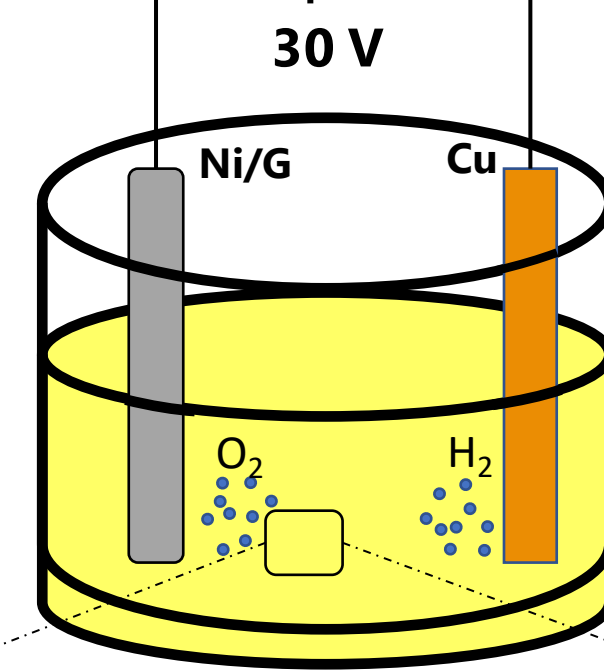
(b) + 30 V

2 Espuma Grafeno/ Niquel

3 EtOH 100 ml

4 NaOH 0,4 gr (0,1 M)

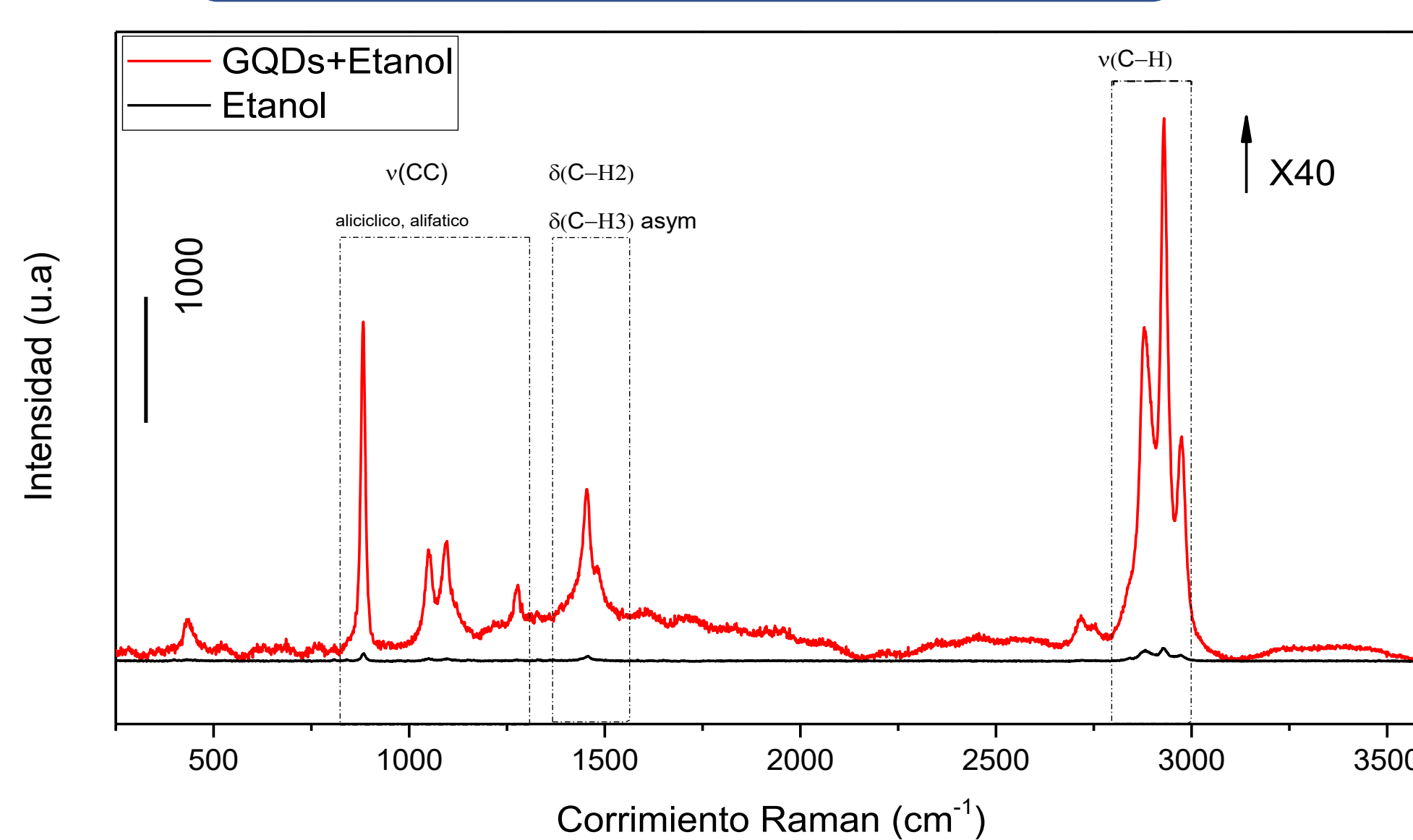
5 pH=10



Condiciones (a) y Disposición experimental (b).

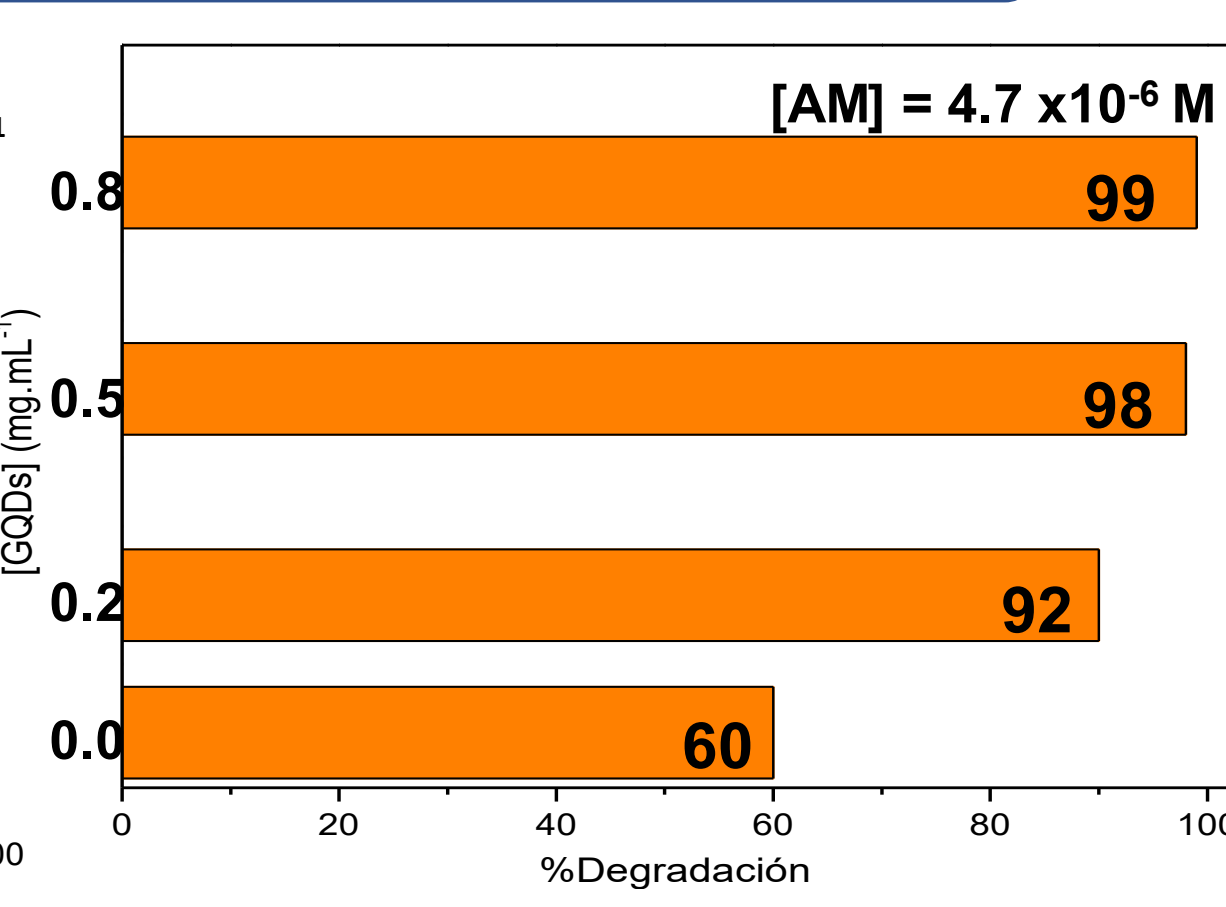
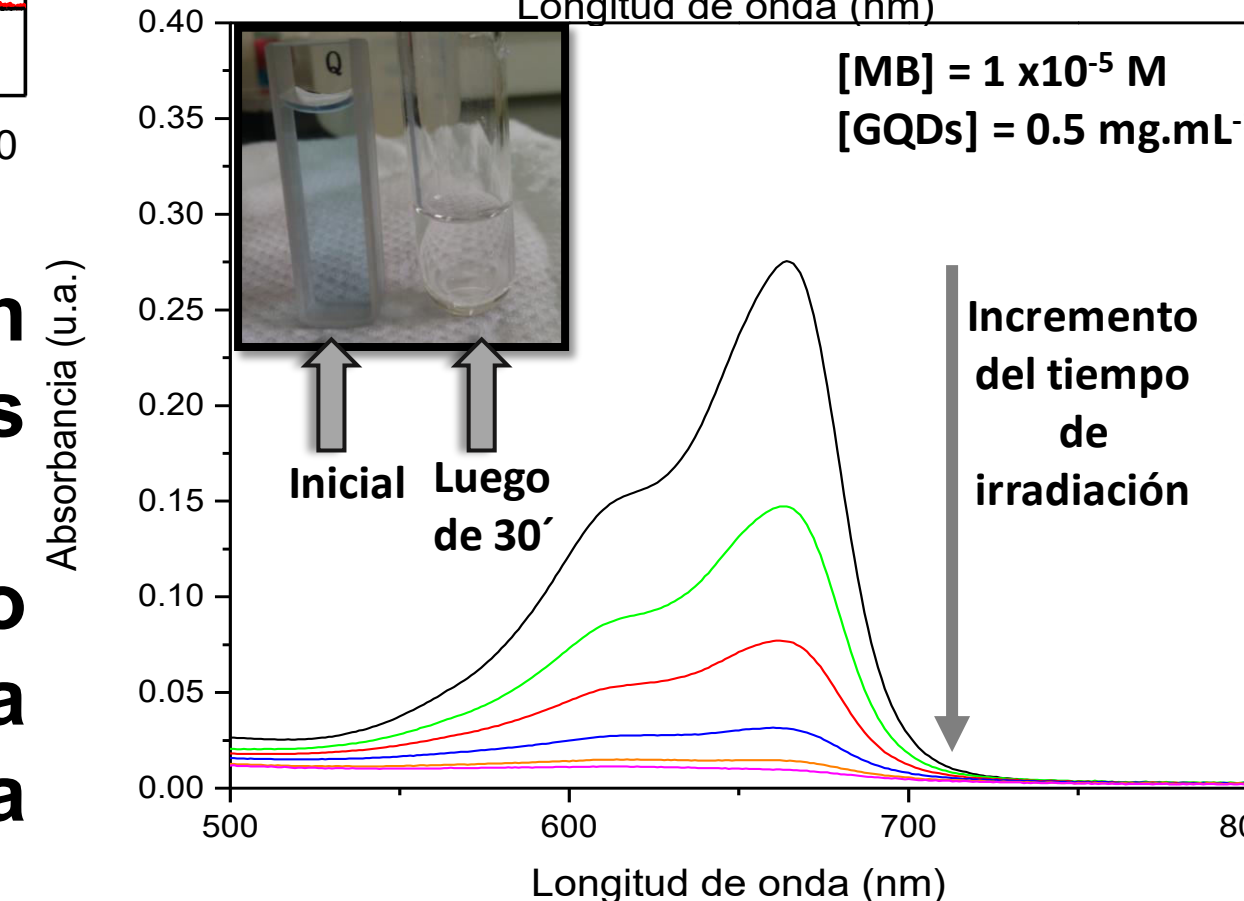
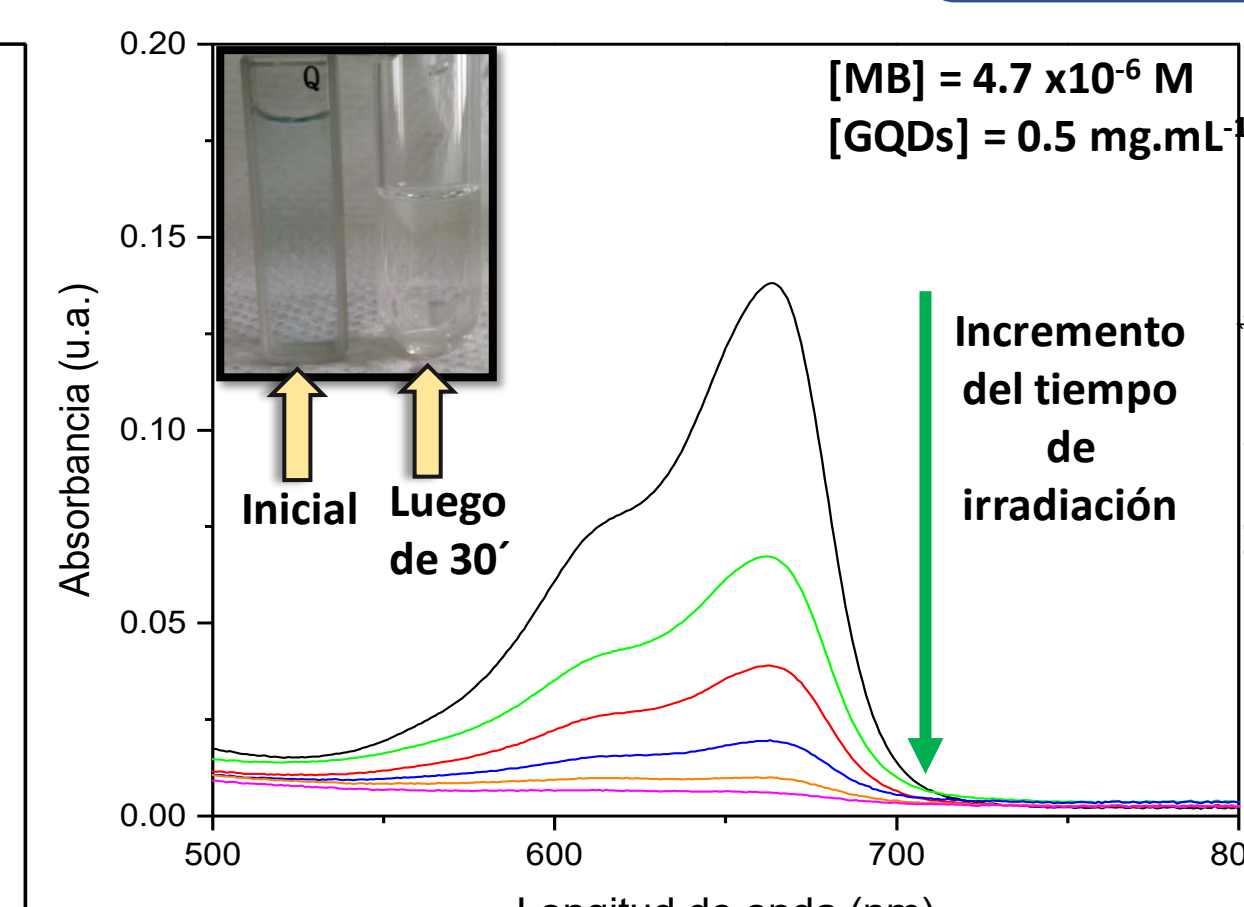
(c) Muestras bajo luz visible. (d) Estructura propuesta GQD.

Mejora Señal RAMAN



- ✓ La incorporación de GQDs genera un incremento x40 en las señales de los grupos metilos y metilenos del etanol.
- ✓ Permiten proponer a estas estructuras como nano puntas de prueba aumentando la capacidad de detección de analitos de interés a través de técnicas espectroscópicas.

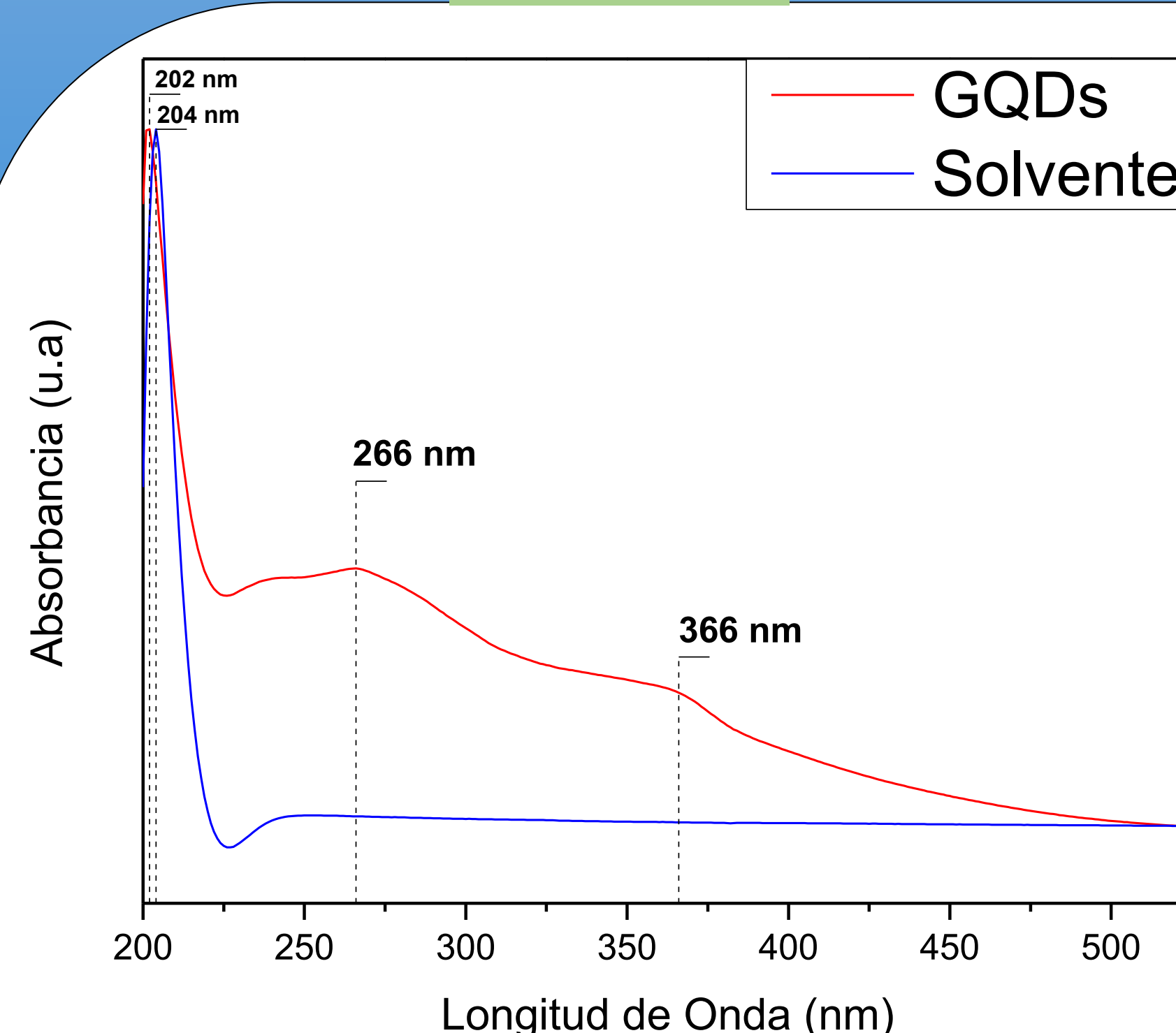
Aplicaciones



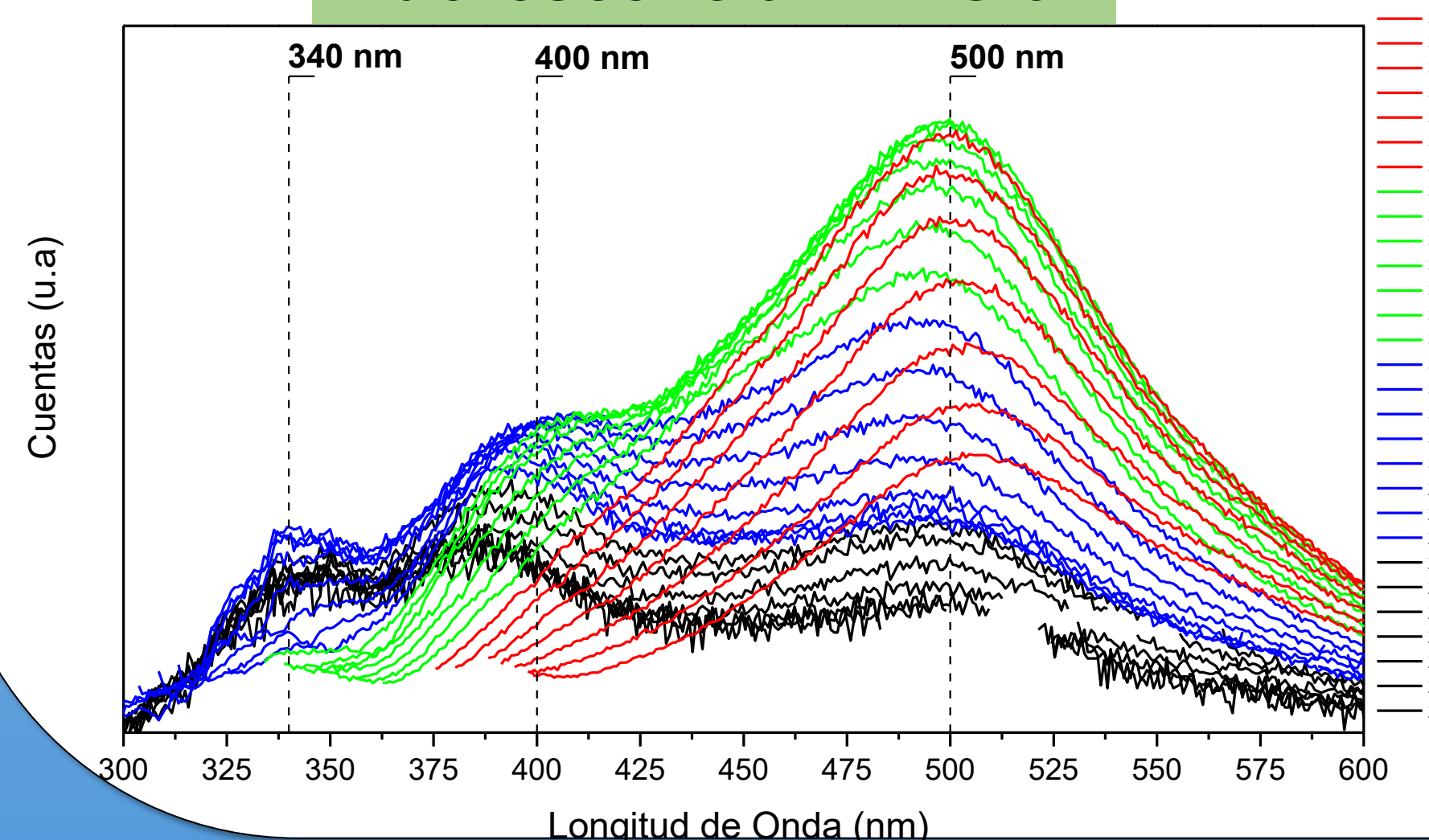
- ✓ Soluciones AM de distinta concentración y con distintos agregados de GQDs fueron irradiadas durante 2, 5, 10, 15 y 30 min con luz UV-Vis.
- ✓ Bajas concentraciones de GQDs permiten un incremento sustancial en la degradación de AM en tiempos cortos y a distintas [AM].

Caracterizaciones

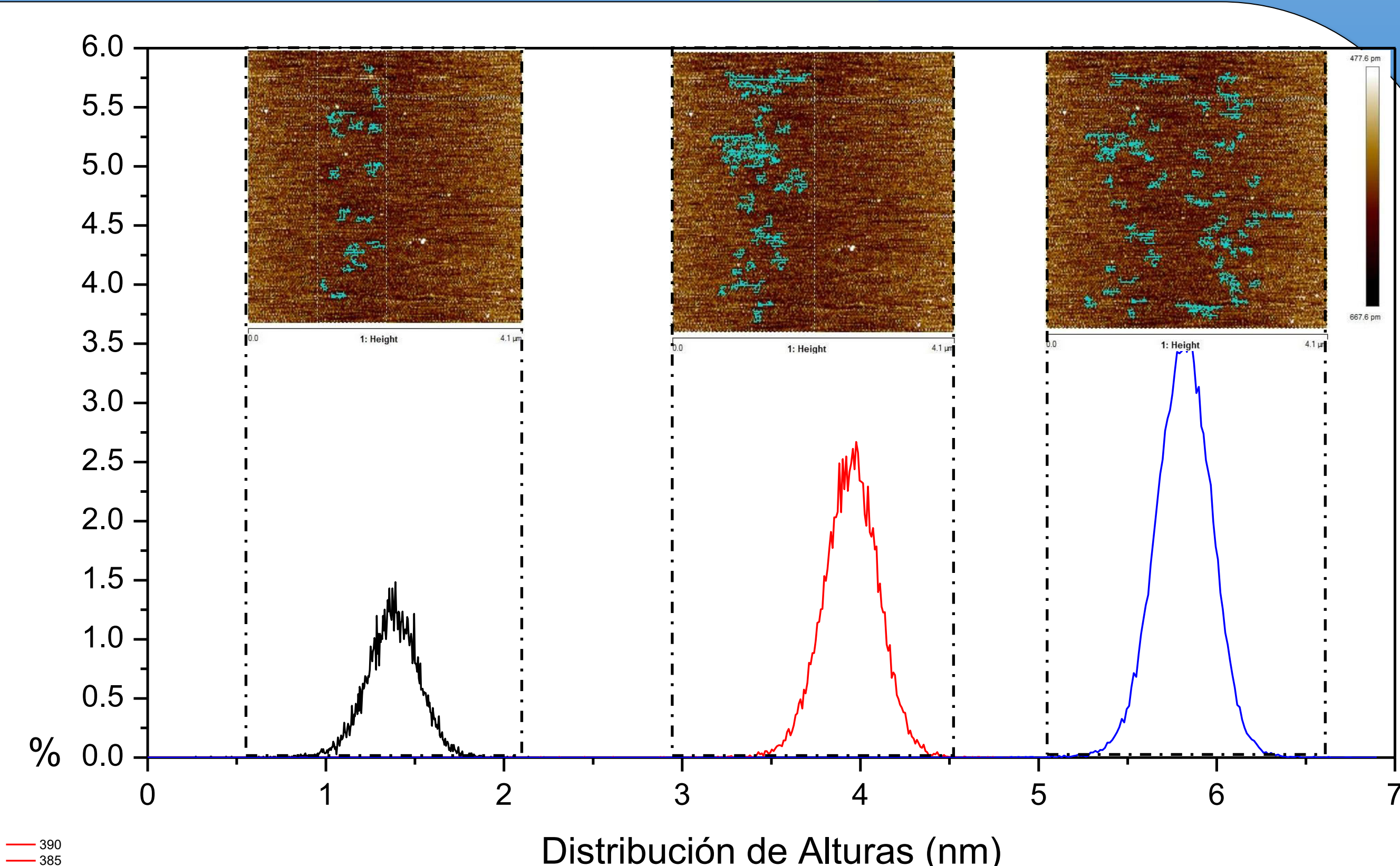
UV-vis



Fluorescencia: Emisión



AFM



- Las imágenes AFM permiten la determinación de distintas poblaciones, con tamaños promedios entre 1 nm a 7 nm.
- El máximo observado en el UV-vis a 266 nm se corresponde a transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ del enlace C=C, característicos de la hibridación sp² de la matriz carbogénica y en 366 nm a una transición $n \rightarrow \pi^*$ del C=O atribuida a defectos en el plano basal y en el borde de las capas de Grafeno.
- La emisión de fluorescencia de los GQDs se encuentra en el rango UV-vis con máximos en 340, 400 y 500 nm, al ser excitados con longitudes de onda 250-390 nm.

Conclusiones: Se sintetizaron GQDs por vías electroquímicas, en una sola etapa a temperatura ambiente. Los mismos poseen un tamaño promedio de 1-7 nm, emisión de fluorescencia a 340, 400 y 500 nm. A su vez presentan, una excelente actividad catalítica para la degradación de AM con bajas concentraciones de GQDs como así también una gran actividad en solución incrementando considerablemente la señal RAMAN, incrementando 40 veces las intensidades de las señales de etanol.

Agradecemos el apoyo financiero de PICT 2016-1377, SECyT-UNC Consolidar I 2018-2022 (33620180100825CB) y CONICET. Agradecemos al laboratorio LANN (INIFIQ) por la asistencia en las medidas RAMAN. Al Laboratorio de Nanoscopías (INIFTA) y al Dr. Eduardo Prieto por su asistencia para las medidas de AFM. También al Lic. Agustín Green (PRIMAR-TP:32520170100204CB01) por las medidas de fluorescencia como así al LIMF y a la Ing. Anahí Azpeitia por las imágenes SEM.

Referencias:
1-Sora B., Doyoung K., Hyoyoung L. Curr. Appl. Phys. 2016, 16, 1192-1201.
2-Shuangquan, L., Yong J., Liangjie, S., Rong Z., Yutang Z., and Dexin A. Nanoscale, 2020, 12, 591-601.