



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

PROGRAMA DE MAESTRÍA EN
METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES

Obtención de un nanocompuesto de óxido de zinc/puntos cuánticos de carbono (ZnO/CQDs) por un método hidrotermal y medición de sus propiedades ópticas y fotodegradantes.

Tesis que para obtener el Grado de
Maestro en Metalurgia y Ciencia de los Materiales

Presenta

INAN: Josué Blancas López

Director de Tesis

D. en C.: Gerardo Antonio Rosas Trejo

Morelia, Michoacán a junio del 2023

INDICE GENERAL

Índice de Figuras	iv
Índice de Tablas	vi
Resumen	vii
Abstract	viii
CAPITULO I.	1
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Objetivos	2
1.1.1 General	2
1.1.2 Objetivos Específicos.	2
1.2 Justificación	2
1.3 Hipótesis.....	3
1.4 Metas científicas	3
CAPITULO II.....	4
ESTADO DEL ARTE.	4
2.1 Nanociencia y nanotecnología.	4
2.2 Nanomateriales	5
2.3 Rutas de obtención	6
2.4 Síntesis hidrotermal.....	7
2.5 Nanocompuestos	7
2.5.1 Basados en óxidos metálicos	8
2.5.2 Nanocompuesto ZnO/CQDs	9
2.6 Nanopartículas de óxido de zinc.....	10
2.7 Puntos cuánticos de carbono	16
2.8 Nanocompuestos de ZnO/CQDs.....	22

CAPÍTULO III.	35
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
3.1 Materiales menores y equipos.	¡Error! Marcador no definido.
3.2 Síntesis hidrotermal de los CQDs	35
3.3 Síntesis de ZnONPs	36
3.3.1 Preparación de las soluciones	36
3.4 Síntesis del nanocompuesto ZnO/CQDs	37
3.5 Degradación de Colorante Azul de Metileno.	38
3.5 Equipos de análisis	39
CAPÍTULO IV.....	40
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
4.1 Nanopartículas de óxido de zinc.....	40
4.1.1 Microscopia electrónica de barrido.	40
4.1.2 Difracción de rayos X.....	42
4.1.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.....	43
4.1.4 Espectroscopía de UV-Vis.....	44
4.2 Puntos Cuánticos de Carbono.	45
4.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido.....	45
4.2.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	47
4.2.3 Espectroscopía UV – Vis.....	47
4.3 Nanocompuesto ZnO/CQDS.....	49
4.3.1 Microscopia electrónica de barrido.	49
4.3.2 Difracción de rayos X.....	51
4.3.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.....	53

4.3.4 Espectroscopía UV – Vis.	54
4.4 Degradación de Azul de metileno.	55
Conclusiones	57
Referencias Bibliográficas	58

Índice de Figuras

Figura 2. 1. Esquematización del tamaño nanométrico.....	4
Figura 2. 2. Clasificación dimensional de las nanoestructuras.....	5
Figura 2. 3. Clasificación de nanoestructuras por su composición.	6
Figura 2. 4. Rutas de síntesis de nanomateriales.	7
Figura 2. 5. Imagen de MEB de ZnONPs de ~ 50 nm a diferentes ampliaciones [36]......	10
Figura 2. 6. Análisis XRD de nanopartículas de óxido de zinc (NPs ZnO) [36].	11
Figura 2. 7. Espectros FT-IR de las ZnONPs sintetizadas [36]......	11
Figura 2. 8. Espectros de absorción UV-visible de (a) extracto de papaya y (b) NP de ZnO sintetizado. (El recuadro muestra la gráfica DRS correspondiente de ZnO NP) [36]......	12
Figura 2. 9. Curva I – V de DSSC con ZnONPs [36].	13
Figura 2. 10. (a) Patrón XRD de nanopartículas de ZnO preparadas, y (b) Espectro de absorción UV-vis de nanopartículas de ZnO con una banda prohibida de 3.46 eV [37]......	14
Figura 2. 11. Imágenes de MET de las nanopartículas de ZnO sintetizadas utilizando extractos de flores de Aerva lanata y Aerva javanica (a) AL-ZnO y (b) AJ-ZnO [38].	15
Figura 2. 12. Patrón XRD de las muestras sintetizadas (a) AL-ZnO y (b) AJ-ZnO [38]......	15
Figura 2. 13. (a) Imagen MET de los CQDs, con una imagen MET ampliada de los CQDs y (b) patrones XRD de los CQDs [39].	17
Figura 2. 14. (a) Las características J-V de dispositivos bajo iluminación AM 1.5G (b) Espectros EQE de dispositivos con la capa intermedia CQDS [39].	18
Figura 2. 15. Imagen MET de CQDs de hojas de Catharanthus roseus (blanco) [40].	19
Figura 2. 16. Análisis de los puntos cuánticos de carbono, (a) FT-IR y (b) espectro de UV – Vis [40].	20

Figura 2. 17. (a) Emisión de fotoluminiscencia (PL) (λ_{em}) de CQDs a diferentes longitudes de onda de excitación (b) La máxima emisión de PL (λ_{em}) de CQDs a una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) de 330 nm [40].	20
Figura 2. 18. Micrografías en HR espacio de red y distribución de tamaño de los CQD [41].	21
Figura 2. 19. espectro de absorción y fluorescencia de los CQD [41].	22
Figura 2. 20. Imágenes MET del nanocompuesto de ZnO/CQDs (a, b) y HRMET (d, e), patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) de ZnO/CQDs (c) y (f) [42].	24
Figura 2. 21. Patrones XRD de nanocompuestos de ZnO / CQDS (a) y (b) [42].	24
Figura 2. 22. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRMET)(a) de CQDs con un diámetro de 5 nm y gráfico de distribución de tamaño (b) de CQDs [43].	25
Figura 2. 23. (a) y (b) representan las imágenes de microscopio electrónico de transmisión y microscopio electrónico de barrido de nanocompuestos de ZnO/CQDs [43].	26
Figura 2. 24. Espectros UV – Vis de ZnO/CQDs con un pico de absorción a 370 nm (a) y espectro de fotoluminiscencia (b) de ZnO/CQDs a $\lambda_{ex} = 470$ y $\lambda_{em} = 520$ nm [43].	26
Figura 2. 25. Espectros FT-IR de CQDs (a), CQDS/ ZnO (b) y BM 19.21 inmovilizado en el nanocompuesto CQDS/ZnO (c) [43].	27
Figura 2. 26. Imagen MET de (a) CQDs (con fotografía de CQDS bajo irradiación UV); a-c. Nanocompuestos de ZnO/CQDs (con imágenes HRMET con el espacio de celosía de carbono y ZnO); d. SAED de ZnO/CQDs [44].	28
Figura 2. 27. Patrón de difracción de rayos X de ZnO y ZnO/CQDs [44].	29
Figura 2. 28. El espectro Raman de ZnO (a) y nanocompuesto ZnO/CQDs (b) [44].	30
Figura 2. 29. Espectros FTIR de CQDs, ZnO y nanocompuesto de ZnO/CQDs [44].	30
Figura 2. 30. (a – c) Microscopía electrónica de transmisión (MET), patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) y MET de alta resolución (HRMET) de ZnO Imagen HRMET de ZnO [45].	31
Figura 2. 31. (a) Espectros de absorción y (b) emisión de CQDs respectivamente [45].	32
Figura 2. 32. Espectro de difracción de rayos X (XRD) de nanopartículas de ZnO [45].	32
Figura 2. 33. Disminución de fluorescencia de CQDS en presencia de nanopartículas de ZnO [45].	33
Figura 3. 1. Gráfica de la obtención de CQDs.	35

Figura 3. 2. Esquematación de la obtención de ZnONPs.	36
Figura 3. 3. Síntesis hidrotermal del nanocompuesto ZnO/CQDs.	37
Figura 3. 4. Degradación de Azul de Metileno.	38
Figura 4. 1. Micrografías obtenidas por MEB de las NPs ZnO.	41
Figura 4. 2 Mapeo químico elemental y EDS de las NPs de ZnO.	41
Figura 4. 3. Difractograma característico de la estructura tipo wurtzita de las NPs ZnO.	42
Figura 4. 4. Resultado de la medición de tamaño de cristalito.	43
Figura 4. 5. Espectro Infrarrojo de los polvos de NPs ZnO.	44
Figura 4. 6. Espectro UV-Vis de las NPs de ZnO.	45
Figura 4. 7. Micrografías obtenidas por MEB de las muestras de CQDs.	46
Figura 4. 8. Mapeo químico elemental de los CQDs.	46
Figura 4. 9. FTIR de los polvos de CQDs obtenidos por método hidrotermal.	47
Figura 4. 10. Espectro UV-Vis de los CQDs.	48
Figura 4. 11. Micrografías de las muestras de ZnO/CQDs obtenidas por MEB.	50
Figura 4. 12. Mapeo químico elemental y EDS de la muestra de Nanocompuesto CQDs/ZnO..	50
Figura 4. 13. Difractograma de RX de la muestra de ZnO/CQDs.	52
Figura 4. 14. Análisis de tamaño de cristalito obtenido por EVA.	52
Figura 4. 15. Espectro Infrarrojo de los polvos de ZnO/CQDs.	53
Figura 4. 16. Espectro UV - Vis del nanocompuesto de ZnO/CQDs obtenido por un método hidrotermal.	54
Figura 4. 17. Degradación de AM usando ZnO/CQDs como fotocatalizador.	55
Figura 4. 18. Degradación de AM usando ZnO como fotocatalizador.	56

Índice de Tablas

Tabla 2. 1. Recopilación de datos de diferentes autores en la síntesis de ZnONPs.	16
Tabla 2. 2. Rendimiento del dispositivo de celda solares de polímero invertido con CQDs como capa intermedia [19].	18
Tabla 2. 3. Recopilación de datos de diferentes autores de la obtención de CQDs.	22
Tabla 2. 4. Comparaciones de los materiales entre sus características obtenidas en los estudios correspondientes al estado del arte para el nanocompuesto.	34

Resumen

En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó un nanocompuesto de puntos cuánticos de carbono (CQDs, por sus siglas en inglés) depositados en nanopartículas de óxido de zinc (NPs ZnO) para evaluar sus propiedades ópticas y fotodegradantes. Este nanocompuesto fue obtenido por un método hidrotermal. Las caracterizaciones se llevaron a cabo por medio de las técnicas de difracción de rayos X (DRX) método de polvos, obteniendo la estructura tipo wurtzita característica del ZnO y el tamaño de cristal por medio del programa EVA, en aproximadamente 17 nm. Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), se observó una morfología esférica de agregados del nanocompuesto, además de un tamaño aproximado a los 30 nm. A través de espectroscopía ultravioleta visible (UV–Vis) se midieron los picos excitónicos en 370 nm correspondiente al ZnO y los picos en 219, 267 y 365 nm correspondientes a los CQDs. Además, por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), fueron identificados los grupos funcionales, tanto del nanocompuesto como de materiales por individual. Una vez aplicadas las técnicas se procedió a realizar las pruebas de degradación del Azul de Metileno (AM), comparando el nanocompuesto con el ZnO por individual, donde se observó un menor tiempo de degradación del nanocompuesto en comparación con el ZnO por individual.

Palabras clave. CQDs, ZnONPs, hidrotermal, nanocompuesto, propiedades ópticas, degradación.

Abstract

In the present work, a nanocomposite of carbon quantum dots (CQDs) deposited on zinc oxide nanoparticles (NPs ZnO) was synthesized and characterized to evaluate its optical and photodegradation properties. This nanocomposite was obtained by a hydrothermal method. The characterizations were carried out by means of X-ray diffraction techniques (XRD) powder method, obtaining the characteristic wurtzite-type structure of ZnO and the crystal size by means of the EVA program, at approximately 17 nm. Using scanning electron microscopy (SEM), a spherical morphology of nanocomposite aggregates was demonstrated, in addition to an approximate size of less than 30 nm. Through visible ultraviolet spectroscopy (UV–Vis) the excitatory peaks at 370 nm corresponding to ZnO and the peaks at 219, 267 y 365 nm corresponding to CQDs were measured. In addition, by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), the functional groups were identified, both of the nanocomposite and of individual materials. Once the techniques were applied, the Methylene Blue (AM) degradation tests were carried out, comparing the nanocomposite with ZnO per individual, where a shorter degradation time of the nanocomposite was observed compared to ZnO per individual.

Keywords. CQDs, ZnONPs, Hydrothermal, Nanocomposite, Optical properties, Degradation.

CAPITULO I.

INTRODUCCIÓN.

En las últimas décadas se ha observado incremento en la contaminación, ya sea debido al consumo de combustibles para la obtención de energía eléctrica, o la contaminación excesiva de los ríos y lagos, por los desechos colorantes, por lo cual, es necesario el desarrollo de nuevas tecnologías capaces de solucionar estas problemáticas, siendo amigables con el medio ambiente, un claro ejemplo es el desarrollo de celdas fotovoltaicas, que generan energía a partir del sol. El semiconductor ZnO se ha reconocido como un buen candidato para el proceso de fotogeneración de electrones, debido a su gran banda prohibida en 3.2 eV [1], alta fotosensibilidad, naturaleza no tóxica, estabilidad fotoquímica y bajo costo [2, 3]. Sin embargo, éste tiene una escasa eficiencia de conversión fotovoltaica debido a la rápida recombinación de electrones y huecos fotogenerados [4], lo que limita su aplicación. Se ha informado de varios métodos para reducir la recombinación de portadores de carga usando agentes captadores de electrones, con nanomateriales de carbono [5, 6], los cuales tienen una excelente capacidad de transferencia de electrones, buena estabilidad y dispensabilidad, bajo costo y baja citotoxicidad, por lo cual, hay diversos reportes en lo que utilizan muchos materiales de carbono, como C60, grafeno y nanofibras de carbono [7]. Los puntos cuánticos de carbono (CQDs) tienen una conversión ascendente de las propiedades de fotoluminiscencia (PL), que podrían usarse como un poderoso componente de transferencia de energía en el diseño de dispositivos fotovoltaicos para satisfacer las demandas de uso eficiente de la luz solar [8]. También, los CQDs presentan la característica de transferencia de electrones fotoinducida [9-11]. Sin embargo, en comparación con otros nanomateriales de carbono, como los puntos cuánticos de grafeno o C60, los CQDs tienen un costo menor y una mejor disolubilidad en agua, y se pueden obtener a través de diversos métodos, ya sean de abajo hacia arriba o de arriba hacia abajo [12-15].

1.1 Objetivos

1.1.1 General

Sintetizar nanocompuestos de óxido de zinc/puntos cuánticos de carbono (ZnO/CQDs) por síntesis hidrotermal y medir sus propiedades ópticas.

1.1.2 Objetivos Específicos.

1. Determinar los parámetros para la síntesis hidrotermal de los CQDs y el nanocompuesto ZnO/CQDs.
2. Caracterizar los materiales preparados por medio de las técnicas de MEB, EDS, DRX, UV – Vis y FTIR.
3. Medir las propiedades ópticas y eficiencia de degradación, de colorante azul de metileno en presencia de la luz solar, del nanocompuesto y el ZnO por individual

1.2 Justificación

Los materiales semiconductores ofrecen un gran potencial en la fotogeneración de electrones. El ZnO de banda ancha (~ 3.37 eV), puede ser utilizado en aplicaciones fotovoltaicas ya que es bien reconocido por su fotosensibilidad, baja toxicidad y bajo costo. No obstante, el ZnO presenta una limitada absorción de la longitud de onda para celdas fotovoltaicas. Sin embargo, los CQDs presentan transferencia de electrones fotoinducida, que podrían usarse en el diseño de sistemas eficientes para el uso de la energía de luz solar, ya que éstos pueden ampliar el rango de absorción del ZnO. Por otra parte, los CQDs pueden obtenerse a través de diversos métodos, ya que son solubles en agua. Los métodos hidrotermales constituyen una ruta de síntesis adecuada de los nanomateriales, en la cual, puede obtenerse combinaciones de materiales en un solo paso. En la literatura se encuentra poca información acerca de la obtención hidrotermal del nanocompuesto ZnO/CQDs. Con la finalidad de explorar las interesantes propiedades fotovoltaicas de este sistema se requieren todavía abordar métodos factibles en la producción de estos materiales, por tanto, en el presente trabajo se pretende sintetizar el nanocompuesto ZnO/CQDs utilizando una fuente natural para la obtención de los CQDs y de manera simultánea.

1.3 Hipótesis

La utilización de los CQDs cuya banda prohibida es de ~ 4.5 eV con excelente capacidad de transferencia de electrones será una interesante alternativa para distraer la carga del ZnO cuya banda prohibida es mayor de ~ 3.3 eV y mejorar su proceso de recombinación electrón-hueco por la superposición entre las bandas de energía de CQDs y ZnONPs, causando una separación de carga, que mejorará la eficiencia en comparación con el ZnO por individual.

1.4 Metas científicas

Obtener un nanocompuesto ZnO/CQDs de puntos cuánticos de carbono menores a 10 nm depositados sobre nanopartículas de óxido de zinc menores a 40 nm por un método de síntesis sencillo y reproducible.

Mejorar la deficiencia de recombinación electrón – hueco de las NPs de óxido de zinc al implementar los CQDs, en comparación con las NPs ZnO individual.

CAPITULO II.

ESTADO DEL ARTE.

2.1 Nanociencia y nanotecnología.

Las referencias iniciales a la nanotecnología fueron presentadas en 1959 por el físico norteamericano Richard Feynmann en una conferencia titulada: *There's Plenty of Room at the Bottom*, en la cual vislumbró la posibilidad de manipular materiales a escala atómica y molecular [16]. Años después, el término nanotecnología fue utilizado por primera vez (1974), por Norio Taniguchi (Universidad de Tokio) para referirse a la capacidad de diseñar materiales a escala de nanómetros [17]. Sin embargo, una definición más detallada de ésta es, el diseño, síntesis, manipulación y fabricación de materiales, dispositivos y sistemas a dimensiones nanométricas. Esta última puede entenderse como la millonésima parte de un milímetro (Figura 2.1).

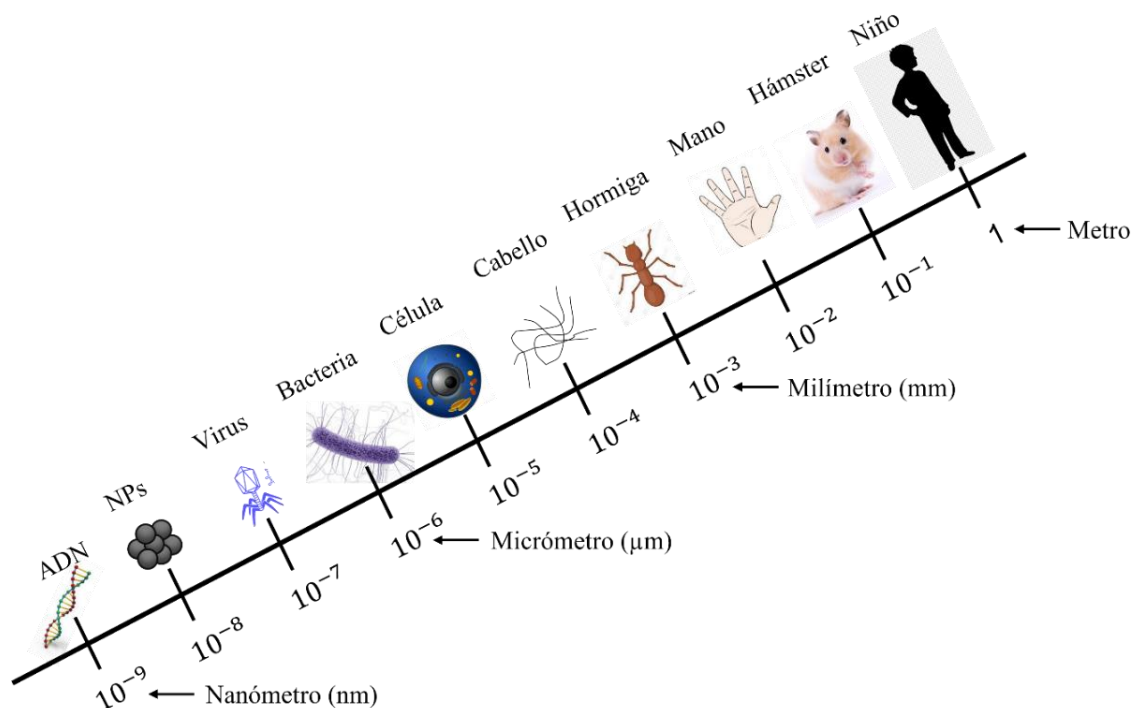


Figura 2. 1. Esquemización del tamaño nanométrico.

Por otra parte, la nanociencia se centra en el estudio y observación de fenómenos a escala nanométrica, además de permanecer en la constante búsqueda de encontrar la forma de manipular la materia a esa escala, en la que muchas propiedades de la materia difieren del material a granel [18]. La nanociencia y la nanotecnología son dos, relativamente nuevas disciplinas donde científicos e ingenieros de múltiples campos, descubren fascinantes fenómenos y aplicaciones éstas, a su vez, proveen de avances fundamentales para aplicaciones en la física, la química, la biología molecular, la medicina, el medio ambiente, las industrias químicas, las industrias farmacéuticas, etc. [19].

2.2 Nanomateriales

Los nanomateriales son las piedras angulares de la nanociencia y la nanotecnología. Tienen el potencial de revolucionar las formas en que se crean los productos y materiales, debido a que se puede controlar el rango y la naturaleza de éstos, de acuerdo con las funcionalidades que se puede acceder [20].

Los materiales a nanoescala se definen como un conjunto de átomos, donde unidos, al menos una dimensión es inferior a aproximadamente 100 nm. Según Siegel [Figura 2.2], los materiales nanoestructurados se clasifican como nanoestructuras de dimensión cero, unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales [20]. Por otra parte, los nanomateriales pueden ser clasificados en función de sus propiedades y el constituyente que contienen [Figura 2.3], como son, los nanomateriales a base de carbono, de metal, semiconductores y nanocompuestos [21].

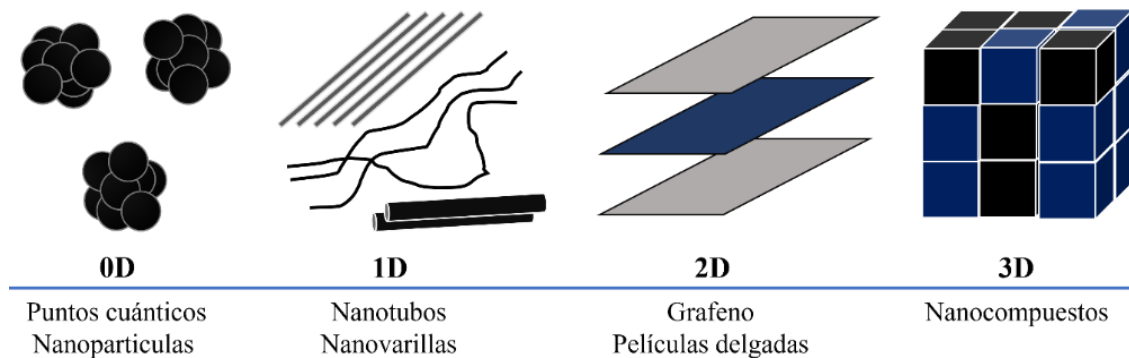


Figura 2. 2. Clasificación dimensional de las nanoestructuras.

Estas nanoestructuras de ingeniería son diseñadas para aprovechar su tamaño y novedosas propiedades, las cuales no se presentan en sus contrapartes a macroescala [21]. Las principales razones por las que los nanomateriales tienen diferentes propiedades son, a grandes rasgos, el gran incremento del área superficial relativa y los nuevos efectos cuánticos [21]. Este último tiene efectos únicos, los cuales, en la escala nano, pueden ser mucho más importantes para determinar las propiedades y características de los materiales, lo que conduce a nuevos comportamientos ópticos, eléctricos y magnéticos [22].

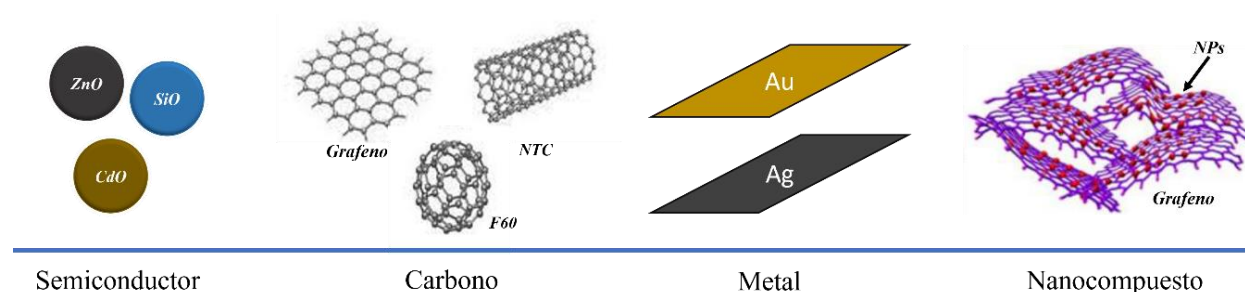


Figura 2. 3. Clasificación de nanoestructuras por su composición.

2.3 Rutas de obtención

Se utilizan dos enfoques principales para la síntesis de nanomateriales: enfoques descendentes (Top – Down) y enfoques ascendentes (Bottom – up) [Figura 2.4].

Enfoques descendentes

En los enfoques descendentes, los materiales a granel se dividen para producir materiales nanoestructurados. Los métodos de arriba hacia abajo incluyen molienda mecánica, ablación láser, grabado, pulverización catódica y electro explosión [23].

Enfoques ascendentes

En este enfoque se parte de átomos y moléculas para así obtener los materiales nanométricos, entre estos métodos se encuentran deposición química fase vapor, sol – gel, métodos químicos húmedos, métodos solvothermal e hidrothermal [23].

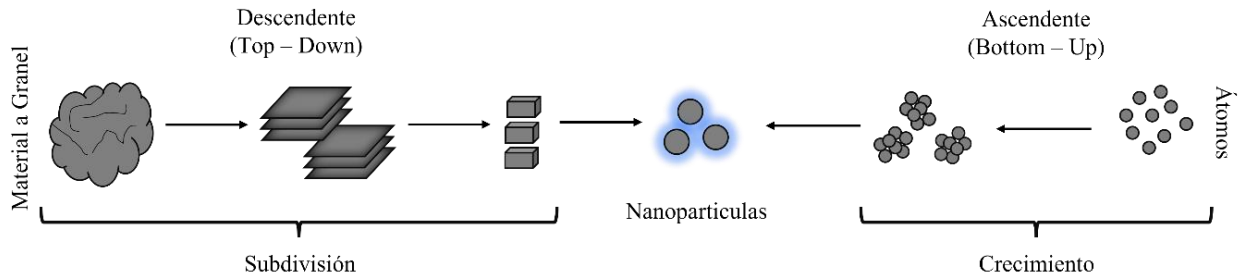


Figura 2. 4. *Rutas de síntesis de nanomateriales.*

2.4 Síntesis hidrotermal.

La síntesis hidrotermal se refiere a la síntesis mediante reacciones químicas de sustancias en un sistema cerrado, calentando por encima de la temperatura y presión estándar, la cual implica la preparación de nuevos materiales. Básicamente, el mecanismo de las reacciones hidrotermales sigue un modelo de nucleación líquida. [24]

Los diversos métodos, como el crecimiento inducido a través de semillas de cristal, la técnica del agente director de estructura, la mineralización, la formación de plantillas, la técnica de alta temperatura y presión, además del control del entorno redox, hacen que las reacciones hidrotermales estén particularmente disponibles para nuevos materiales sólidos avanzados [24]. Esta es una ruta orientada hacia materiales únicos que pueden incluir partículas nanométricas, películas delgadas, sólidos con defectos y materiales de secuencia de apilamiento en particular.

Por otra parte, la carbonización hidrotermal (HTC) es una ruta de bajo costo, no tóxica y amigable con el medio ambiente para producir nuevos materiales de carbono a partir de varios precursores naturales. Normalmente, una solución de precursor orgánico se sella y se hace reaccionar en un reactor hidrotermal a alta temperatura. Un ejemplo, es la preparación de puntos cuánticos de carbono (CQDS) a través de HTC utilizando diversos precursores como glucosa, ácido cítrico, quitosano, jugo de plátano y proteína [25].

2.5 Nanocompuestos

Un nanocompuesto se constituye de dos o más fases en la que al menos uno de sus fases tiene dimensiones son inferiores a los 100 nm [26, 27]. Esto crea interfaces muy importantes para

mejorar las propiedades de los materiales individuales. Por otra parte, la relación entre el área superficial y el volumen del material está involucrada con la relación estructura-propiedad [27].

Estos nanocompuestos ofrecen superar las limitaciones actuales de los microcompuestos convirtiéndose en los materiales del futuro [27]. Las principales ventajas de los nanocompositos sobre otros materiales compuestos son:

- Alta relación superficie/volumen.
- Mejores propiedades mecánicas, como la alta ductilidad sin pérdida de resistencia.
- Mejores propiedades ópticas (la transmisión de la luz depende del tamaño de las partículas).

Los nanocompuestos se dividen en tres grupos por sus materiales de matriz [27]:

- Nanocompuestos de matriz cerámica (NCCM). Estos se basan en los llamados óxidos metálicos.
- Nanocompuestos de matriz polimérica (NCCP). Basados en materiales que no llevan metales en su composición.
- Nanocompuestos de matriz metálica (NCCM). Fabricados a partir de metales como Au, Ag, Cu, Fe, Ti, entre otros.

2.5.1 Basados en óxidos metálicos

En ciencia de materiales se pretende controlar la combinación de nanocristales semiconductores con otros materiales para aprovechar las propiedades de ambos. Un ejemplo es la combinación de nanopartículas (NPs) semiconductoras y alótropos de carbono, como lo son, los nanotubos de carbono, los cuales tienen un alto coeficiente de extinción (absorción), junto con buenas propiedades de transporte balístico (sin resistividad eléctrica) logran perfilarse, como buenos candidatos en la búsqueda de materiales para el desarrollo de celdas solares más eficientes [28].

A pesar de las ventajas de los materiales que se emplean en los electrodos de sistemas de almacenamiento de energía (el grafeno, los óxidos metálicos, etc.) como altas capacitancias específicas o buena conductividad eléctrica, presentan una serie de desventajas al ser utilizados por separado que hace que la búsqueda de nuevos materiales sea cada vez más importante [29]. Sin

embargo, los puntos cuánticos de carbono (CQDs), son una excelente opción debido a su bajo costo, baja toxicidad, inercia química, superioridad en solubilidad en agua, facilidad de funcionalización y rutas sintéticas simples [30].

En particular, los CQDs se han conformado como un excelente candidato en la fotocatalisis heterogénea impulsada por luz visible debido a su excelente fotoluminiscencia (PL), transferencia de electrones fotoinducida, solubilidad acuosa, excelente transferencia de electrones y capacidad eficiente de captación de luz que permiten la utilización completa del espectro solar [31]. Por lo tanto, el acoplamiento de CQDs con un semiconductor puede ampliar el rango de fotoabsorción de este, además de promover la separación de los portadores de carga fotoinducidos. Además, en base a estas características distintivas de los CQDs, los nanocompuestos óxido metálico/CQDs muestran una mejora de la actividad fotocatalítica inducida por luz visible [32].

El impacto resultante en las propiedades fisicoquímicas y el rendimiento catalítico de los fotocatalizadores nanocompuestos proporciona una idea de los avances recientes y estimular técnicas innovadoras que, en última instancia, conducen a una mejora significativa de la actividad fotocatalítica en la conversión de energía solar [32].

2.5.2 Nanocompuesto ZnO/CQDs

Se considera que el ZnO ha sustituido al TiO_2 , esto debido a sus excelentes propiedades como baja toxicidad, alta biocompatibilidad y excelente estabilidad fisicoquímica [33]. Además, es relativamente más barato producir ZnO que TiO_2 , lo que lo vuelve un gran candidato para la producción a gran escala [34]. Aunque el ZnO es famoso por su actividad en fotodegradación, el ancho de banda prohibida (3.37 eV) y la rápida recombinación electron-hueco del ZnO son desventajas para la aplicación fotocatalítica bajo luz visible [35]. Sin embargo, al formar un material nanocompuesto es posible modificar su microestructura y la brecha de energía o ancho de banda prohibida y hacerlo más eficiente para la degradación fotocatalítica.

Por otra parte, los CQDs han atraído la atención de la comunidad de investigación en el área de la fotocatalisis por su facilidad para formar nanocompuestos con diversos semiconductores a granel para la conversión de energía solar [31]. La combinación de los CQDs con semiconductores a menudo supera las propiedades de los componentes individuales.

2.6 Nanopartículas de óxido de zinc

Rathnasamy y col. [36] sintetizaron ZnONPs a través de síntesis verde a partir del extracto de hoja de *Carica papaya*, con el fin de ser aplicadas en celdas solares sensibilizadas con colorantes implementando las NPs como foto ánodo. Se encontró que las ZnONPs tienen una eficiencia de conversión de energía del 1.6% y una densidad de corriente de 8.1 mA/cm² en las celdas solares. Además, con el fin de obtener información morfológica/estructural, las muestras sintetizadas fueron caracterizadas por medio de técnicas analíticas como MEB, DRX, FTIR y UV-Vis. Los resultados revelan que las ZnONPs sintetizadas tienen una estructura hexagonal tipo wurtzita con morfología esférica y un tamaño promedio de partícula de ~ 50 nm.

La Figura 2.5 muestra las imágenes de MEB donde se confirma la formación de ZnONPs con morfología esférica. También, se puede ver que el tamaño de la nanopartícula oscila los 50 nm.

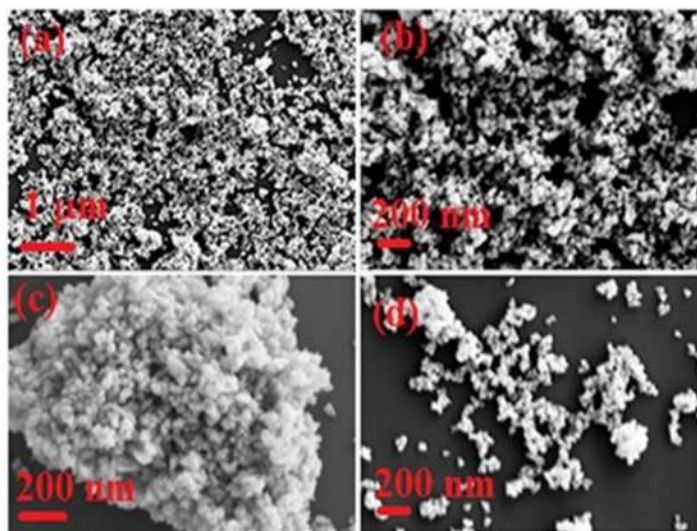


Figura 2. 5. Imagen de MEB de ZnONPs de ~ 50 nm a diferentes ampliaciones [36].

La Figura 2.6 muestra el patrón DRX de las ZnONPs, donde se observan líneas de difracción muy fuertes indexadas como fase hexagonal tipo wurtzita con grupo espacial P6₃mc y constantes de red, $a = b = 3.2498$ y $c = 5.2066$ Å, según la tarjeta JCPDS No: 00- 036-1451. Los picos de difracción en $2\theta = 31.7, 34.4, 36.2, 47.5, 56.5, 62.8, 66.3, 67.9$ y 69° se asignaron a los planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201) del ZnO hexagonal, respectivamente. Además, el tamaño medio de cristalito fue calculado mediante la fórmula de Debye-Scherrer, obteniendo como resultado un tamaño de aproximadamente 36.9 nm.

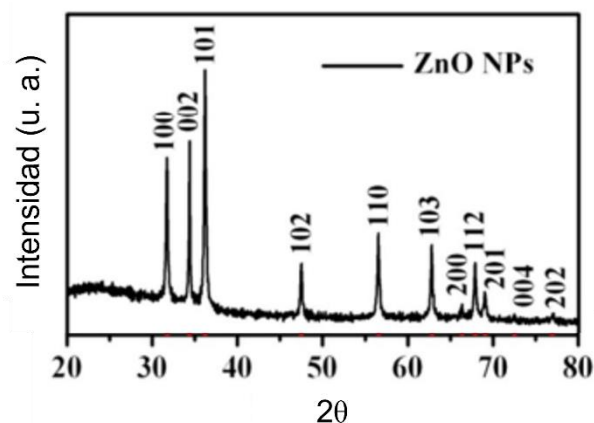


Figura 2. 6. Análisis XRD de nanopartículas de óxido de zinc (NPs ZnO) [36].

La Figura 2.7 muestra los espectros FT-IR de las ZnONPs, donde se observó que las vibraciones características alcanzan un máximo en 422 y 557 cm^{-1} debido a la vibración de los átomos de Zn y O en el ZnO. Por otra parte, las bandas en 1387 y 1640 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de flexión de C = O y grupos hidroxilo en la superficie, respectivamente. Además, en particular, las bandas observadas a 906 y 650 cm^{-1} corresponden a la frecuencia de estiramiento y flexión de oxígeno de los grupos orgánicos en el extracto de hoja de papaya. En general, el extracto de hoja de papaya tiene varios componentes fitoquímicos. Estos componentes tienen los diversos grupos funcionales orgánicos que están fuertemente unidos a la superficie de los precursores de Zn y actúan como agentes de protección y reducción.

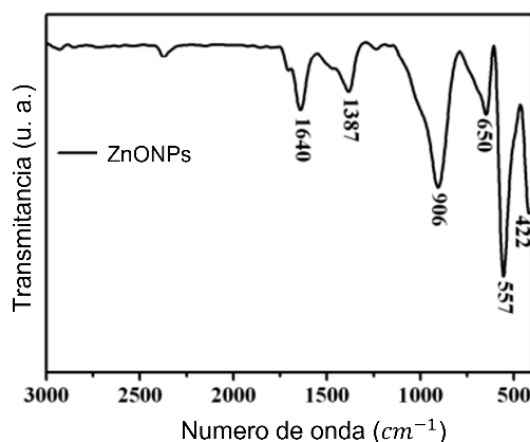


Figura 2. 7. Espectros FT-IR de las ZnONPs sintetizadas [36].

La Figura 2.8 muestra los espectros de absorción UV-Vis de las muestras de ZnO, donde se puede ver una fuerte banda de absorción a 362 nm. Es importante señalar que la absorción de desplazamiento azul percibida en relación con el ZnO a granel, donde tiene el pico de absorción a ~ 370 nm, es debido al efecto de confinamiento cuántico de las nanoestructuras de ZnO. El recuadro en la esquina superior derecha de la Figura 2.8 muestra el valor de la banda prohibida de las ZnONPs, el cual, fue determinado por la ecuación de Kubelka-Munk utilizando el espectro de reflectancia difusa (DRS) correspondiente a las ZnONPs, donde el valor encontrado fue de ~ 3.32 eV.

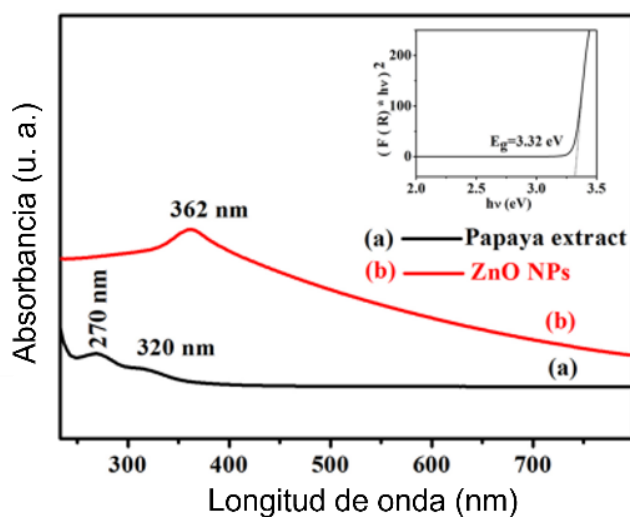


Figura 2. 8. Espectros de absorción UV-visible de (a) extracto de papaya y (b) NP de ZnO sintetizado. (El recuadro muestra la gráfica DRS correspondiente de ZnO NP) [36].

La Figura 2.9 muestra la curva característica de fotocorriente-voltaje ($I - V$) de las muestras de ZnO, donde se observó una eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica de 1.6% con una densidad de corriente (J_{sc}) de 8.12 mA/cm^2 , voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 521 mV y factor de llenado (FF) de 38%.

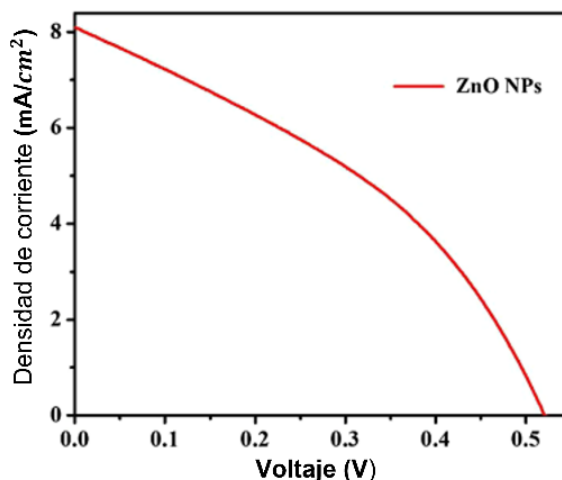


Figura 2. 9. Curva $I - V$ de DSSC con ZnONPs [36].

Talam y col. [37] sintetizaron ZnONPs mediante precipitación utilizando nitrato de zinc como agente precursor e hidróxido de sodio como precipitante, con el fin de desarrollar un método más fácil y económico para su reproducción en la industria. Las nanopartículas de ZnO preparadas se caracterizaron por DRX y espectroscopía UV-Vis para determinar sus propiedades ópticas y estructurales.

La Figura 2.10a representa el patrón de DRX del polvo de ZnO, donde un pico ancho nos indica la presencia de materia a nanoescala. A partir de este análisis de patrones de DRX se determinaron los picos de difracción localizados en $2\theta = 31.84, 34.52, 36.33, 47.63, 56.71, 62.96, 68.13$ y 69.18° , los cuales se han indexado claramente como la fase de wurtzita hexagonal de ZnO (número de tarjeta JPCDS: 36-1451), y además también confirma que el polvo estaba libre de impurezas. El tamaño de cristalito de ZnO sintetizadas se calculó utilizando la fórmula de Debye-Scherrer, obteniendo un tamaño promedio de partícula de 16.21 nm.

El espectro de absorción del polvo de ZnO se muestra en la Figura 2.10b. Presenta una fuerte banda de absorción a aproximadamente 355 nm (Banda prohibida = 3.46 eV). También, se puede observar un pico de absorción excitónica a aproximadamente 258 nm debido a las nanopartículas de ZnO que se encuentran por debajo de la longitud de onda de la banda prohibida de 358 nm.

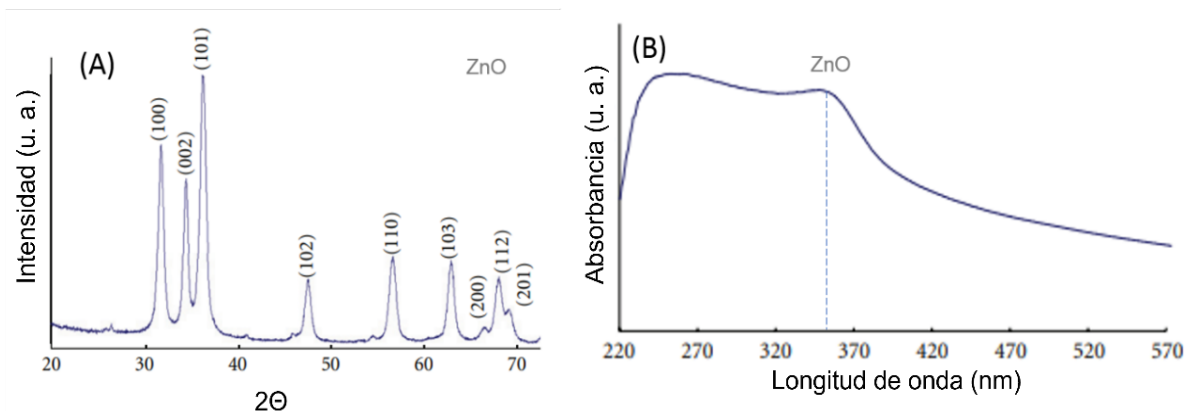


Figura 2. 10. (a) Patrón XRD de nanopartículas de ZnO preparadas, y (b) Espectro de absorción UV-vis de nanopartículas de ZnO con una banda prohibida de 3.46 eV [37].

Duraimurugan y col. [38] sintetizaron ZnONPs de diferentes tamaños por el método hidrotermal utilizando como agente reductor flores de *Aerva lanata* y *Aerva javanica*. Las muestras preparadas con los extractos de flores de *Aerva lanata* y *Aerva javanica* se denominaron AL-ZnO y AJ-ZnO, respectivamente. Una vez terminados los estudios se determinó que estas NPs estaban influenciadas por el tipo de extracto de flor utilizado. Las ZnONPs preparadas se caracterizaron mediante diferentes técnicas.

Las micrografías obtenidas por MET de las ZnONPs sintetizadas utilizando extractos de flores de *Aerva lanata* y *Aerva javanica* se muestran en la Figura 2.11. Se observa que ambas muestras tienen nanopartículas de forma esférica agregadas con diferentes tamaños de partícula. El tamaño de las nanopartículas en la muestra de AL-ZnO fue de 10 ± 5 nm, mientras que para la muestra de AJ-ZnO fue de 20 ± 5 nm.

En la Figura 2.12 a y b se observa el patrón DRX de las muestras sintetizadas, el cual una vez indexado coincide con los datos de la tarjeta JCPDS No. 89-1397. Los dos especímenes muestran difracción a los valores $2\theta = 32.0, 34.6, 36.5, 47.7, 56.8, 63.1, 66.5, 68.2, 69.3, 72.6$ y 77.1° , que corresponden a los planos (002), (100), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) y (202) respectivamente, lo cuales, corresponden a la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita del ZnO. Estos resultados demuestran la formación de ZnO, donde los picos delgados de difracción indican una alta cristalinidad.

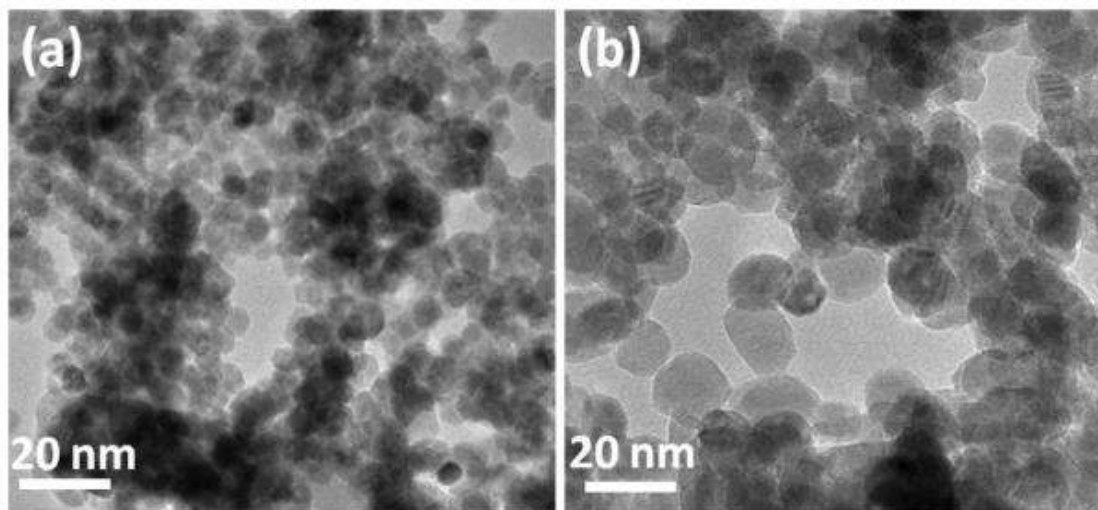


Figura 2. 11. Imágenes de MET de las nanopartículas de ZnO sintetizadas utilizando extractos de flores de *Aerva lanata* y *Aerva javanica* (a) AL-ZnO y (b) AJ-ZnO [38].

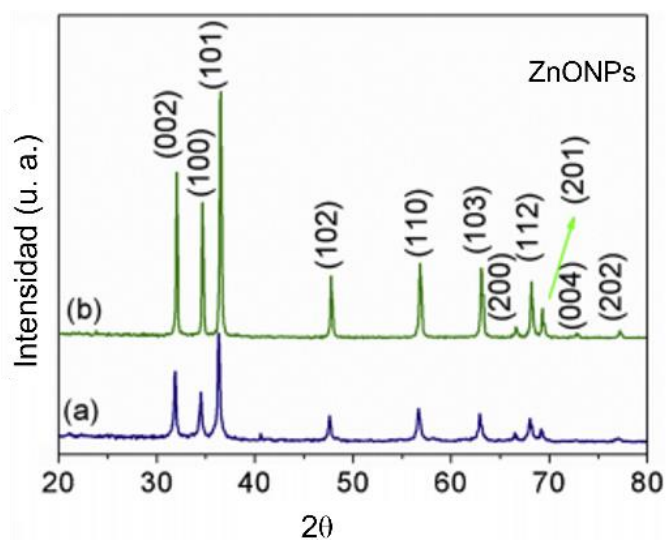


Figura 2. 12. Patrón XRD de las muestras sintetizadas (a) AL-ZnO y (b) AJ-ZnO [38].

Tabla 2. 1. Recopilación de datos de diferentes autores en la síntesis de ZnONPs.

Técnica /autor	[36]	[37]	[38]
Síntesis	Verde (<i>Carica papaya</i>)	Precipitación	Hidrotermal (flores)
Morfología	Esférica	N/R	Esférica
Tamaño (nm)	~ 50 (MEB) ~ 37 (DRX)	~ 16 (DRX)	~ 15 (MEB)
Estructura	Hexagonal (wurtzita)	Hexagonal (wurtzita)	Hexagonal (wurtzita)
Pico de absorción	362 nm (3.32 eV)	355 nm (3.46 eV)	N/R

2.7 Puntos cuánticos de carbono

Por otra parte, Lim y col. [39] sintetizaron y caracterizaron CQDs por microondas a partir de ácido cítrico y etanodiamina. Sus estudios aplicando CQDs presentaron mejora en la extracción de electrones del material de partida, por lo cual, fabricaron celdas fotovoltaicas con el fin de investigar su rendimiento. La implementación de estos CQDs mostró una mejora en el transporte de carga que por consecuencia aumentó la eficiencia de las celdas fotovoltaicas fabricadas. En conclusión, demostraron una técnica simple y fácil para sintetizar CQDs utilizando un método químico simple.

La Fig. 2.13a muestra la micrografía obtenida por MET donde se observa que el diámetro medio de los CQDs es de aproximadamente 10 nm a partir de la morfología y la distribución de tamaño de los CQDs preparados. Para determinar la estructura de los CQDs se utilizó DRX para caracterizar una muestra sólida seca. Los patrones de DRX, se muestran en la Figura 2.13b, donde se observa un pico de difracción amplio centrado en $2\theta = 23,7^\circ$ que se atribuye al espaciado de la red (002) de una estructura de tipo gráfica.

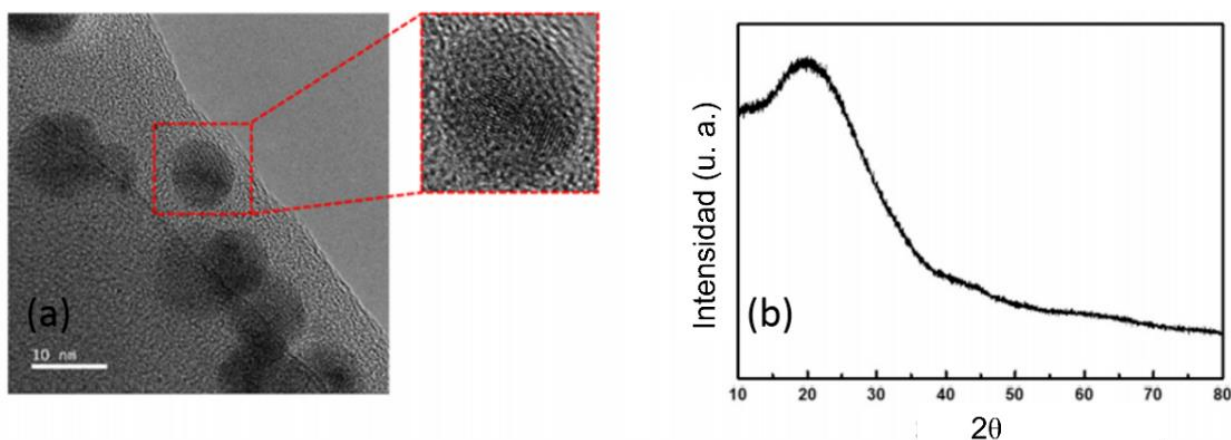


Figura 2. 13. (a) Imagen MET de los CQDs, con una imagen MET ampliada de los CQDs y (b) patrones XRD de los CQDs [39].

En la Figura 2.14a se muestran las curvas características de densidad de corriente-voltaje (J -V) de los dispositivos, donde se observa que el dispositivo de control tiene una densidad de corriente (J_{SC}) más baja que los dispositivos con CQDs. Sin embargo, cuando los CQDs se encuentran debajo de la capa de absorción el rendimiento mejora notablemente y el dispositivo muestra una conversión de energía (PCE) más alta, ya que, exhibe un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0.76 V, un J_{SC} de 16.7 mA/cm², factor de llenado (FF) de 65.5% y una eficiencia de conversión de energía (PCE) de 8.34%. Este resultado indica que los CQDs pueden mejorar las propiedades de transporte de carga y la morfología de la superficie. En la Tabla 2.2 se resumen más detalles del rendimiento. Por otra parte, la Figura 2.14b muestra los espectros de eficiencia cuántica (EQE) de celda solares con CQDs como capa de extracción de electrones, donde se observó que en comparación con el dispositivo de control muestra una mejora, lo que significa que los CQDs mejoran las propiedades de recolección de carga, debido a que los fotones absorbidos tienen electrones y huecos separados y los portadores de carga se transfieren al electrodo.

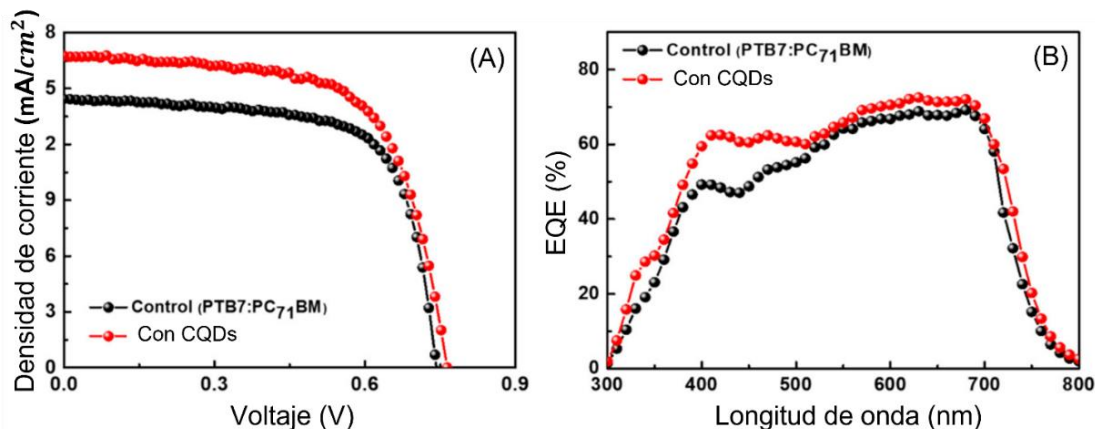


Figura 2. 14. (a) Las características J-V de dispositivos bajo iluminación AM 1.5G (b) Espectros EQE de dispositivos con la capa intermedia CQDs [39].

Tabla 2. 2. Rendimiento del dispositivo de celda solares de polímero invertido con CQDs como capa intermedia [19].

Dispositivo	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm²)	FF (%)	PCE (%)
Control	0.74	14.3	69.8	7.43
Con CQDs	0.76	16.7	65.5	8.34

Además, Arumugham y col. [40] sintetizaron por un método fácil, eficiente y ecológico, CQDs de fluorescencia a partir de hojas de *Catharanthus roseus* (flores blancas) asistido por carbonización hidrotermal. Los CQDs presentaron ventajas significativas como alta emisión de fluorescencia (FL), alta solubilidad acuosa, estabilidad y no toxicidad, etc., por lo cual, a partir de sus resultados, concluyeron que los CQDs derivados de las hojas de *Catharanthus roseus*, podría ser un nuevo tipo de sonda de fluorescencia que puede proporcionar un potencial prometedor en el campo de la investigación de la reducción de la contaminación ambiental y el tratamiento del cáncer.

El tamaño y la forma de los CQDs se analizaron utilizando HRMET (Fig. 2.15), donde se observa que están bien dispersos y presentan morfología esférica, con un tamaño promedio de aproximadamente 5 nm.

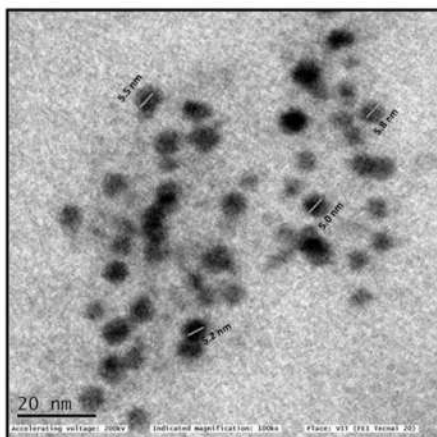


Figura 2. 15. Imagen MET de CQDs de hojas de *Catharanthus roseus* (blanco) [40].

La Fig. 2.16a muestra las bandas de los espectros FTIR. La banda ancha de alrededor de 3334 cm^{-1} se atribuye al estiramiento del grupo O-H y la banda entre $2918 - 2853\text{ cm}^{-1}$ corresponde a los grupos C-H y C-H alifáticos. Además, el grupo C = O se identificó a partir de las bandas 1693 cm^{-1} y 1365 cm^{-1} . El enlace aromático C = C fue confirmado por la banda en 1595 cm^{-1} y el enlace C-N exhibe una banda en 1442 cm^{-1} . Por otro lado, en la Figura 2.16b se observa un espectrograma obtenido por absorción de espectroscopía UV-Vis donde se examinaron las propiedades ópticas de los CQDs. El espectro UV-Vis exhibió picos de absorción amplios por debajo de 270 y 350 nm, lo que confirma la presencia de los grupos funcionales C-O y C-C en los CQDs. Por lo tanto, estos resultados podrían ser una fuerte evidencia de la presencia de grupos funcionales químicos como ácido, hidroxilo y amina en las superficies de CQDs.

La emisión máxima (λ_{em}) de 405 nm se observó a una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) de 330 nm (mostrada en la Fig. 2.17a y b). Además, se calculó que el rendimiento cuántico (QY) fue de 28.2% utilizando sulfato de quinina como referencia ($\Delta_{ex} = 370\text{ nm}$, QY = 54%) en medio acuoso y a temperatura ambiente. Es importante mencionar que la fotoestabilidad es una de las propiedades ópticas importantes de las sondas fluorescentes.

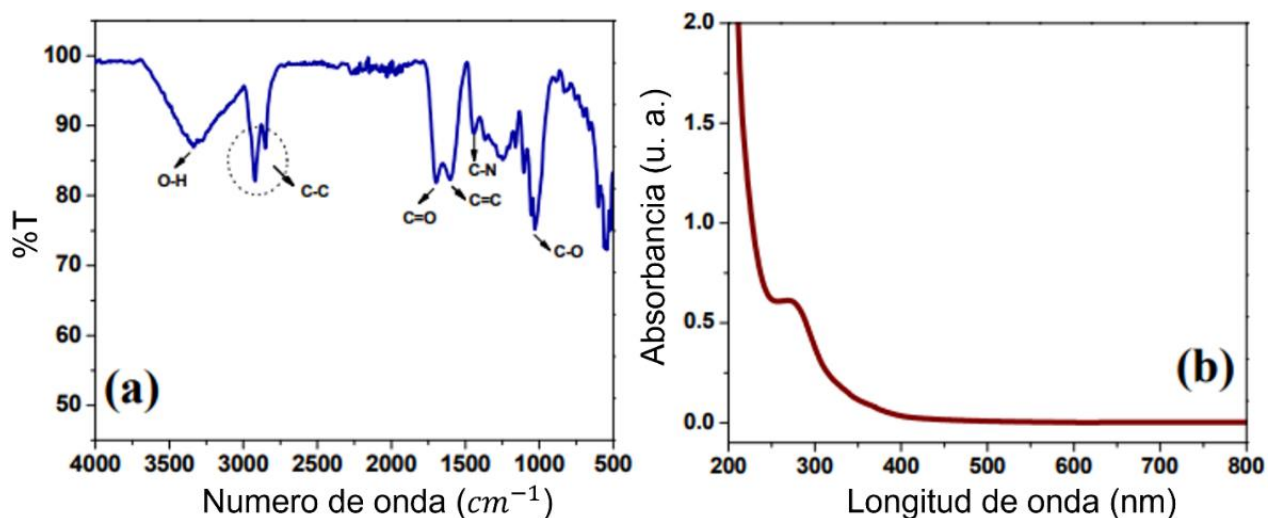


Figura 2. 16. Análisis de los puntos cuánticos de carbono, (a) FT-IR y (b) espectro de UV – Vis [40].

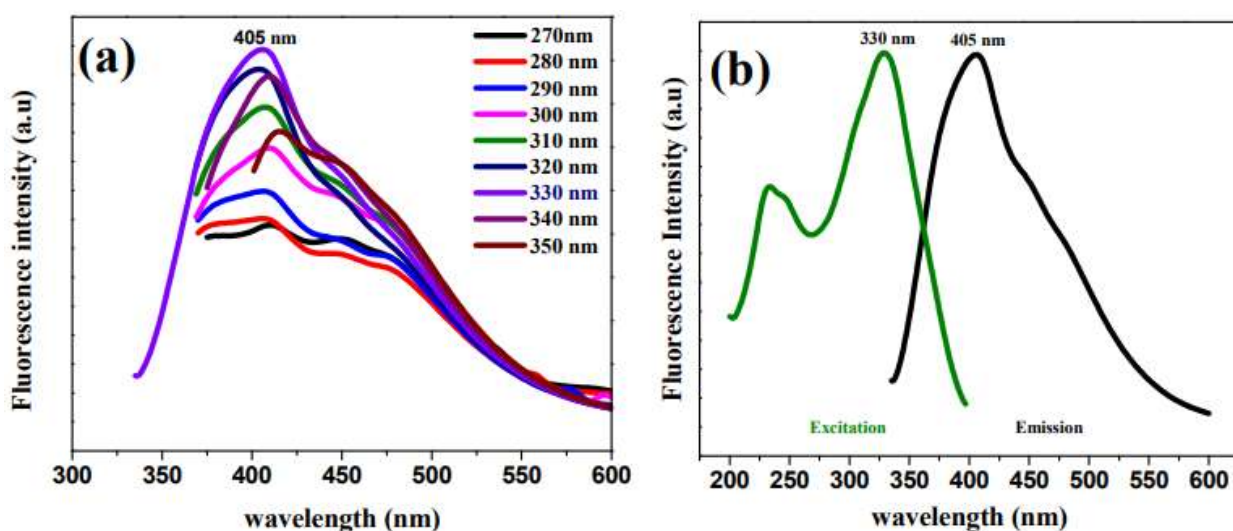


Figura 2. 17. (a) Emisión de fotoluminiscencia (PL) (λ_{em}) de CQDs a diferentes longitudes de onda de excitación (b) La máxima emisión de PL (λ_{em}) de CQDs a una longitud de onda de excitación (λ_{ex}) de 330 nm [40].

Surendran y col. [41] utilizaron cáscaras de naranja para preparar puntos cuánticos de carbono (CQD) con un método hidrotermal fácil y ecológico. Los CQD estaban dispersos y tenían un diámetro promedio de $2,9 \pm 0,5$ nm. Fue analizado un espectrofotómetro UV Vis para la

identificación de las bandas de absorción presentes en CQD. Por otra parte, las propiedades de fluorescencia de los CQD sintetizados exhibieron emisión azul. Los resultados mostraron que los CQD son una opción prometedora para la fabricación de dispositivos de conmutación óptica, bioescaneo y bioimagen para aplicaciones optoelectrónicas.

Mediante HR-TEM fue confirmada la morfología de los CQD (Fig. 2.18 a, b y c). En la figura 2.18a se observan CQD bien dispersos y uniformes, además, se calculó el tamaño promedio de partícula midiendo varias de ellas, lo que dio un diámetro medio de $2,9 \pm 0,5$ nm (fig. 2.18c). por otra parte, la figura 2.18b muestra el espaciado de la red de 0,25 nm. Los resultados de HR-TEM confirmaron la presencia de CQD.

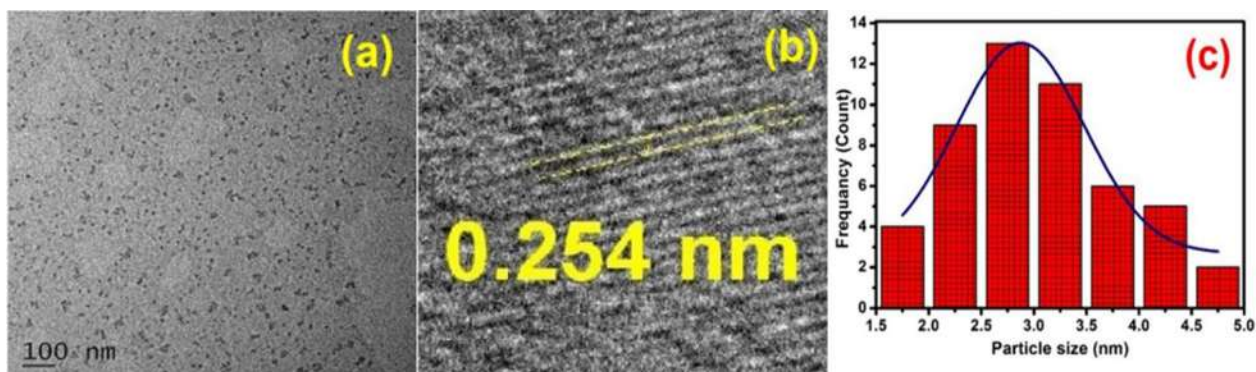


Figura 2. 18. Micrografías en HR espacio de red y distribucion de tamaño de los CQD [41].

En la figura 2.19 se muestra el espectro de absorción de los CQD, donde se observaron bandas de absorción en aproximadamente 235 y 332 nm. Estas bandas se atribuyeron a las transiciones $\pi-\pi^*$ de los enlaces aromáticos C=C y la transición $n-\pi^*$ de los en enlaces de grupos funcionales, como C=O en la superficie. Por otra parte, se observa que la banda ancha en 332 nm se encuentra en el rango visible. Sin embargo, un fuerte indicativo de la fluorescencia de los CQD en el espectro de absorción es una excitación en aprox. 365 nm. Por último, el recuadro en la parte superior derecha de la Figura 2.19, muestra dicha excitación de los CQD bajo luz visible y luz ultravioleta a 365 nm.

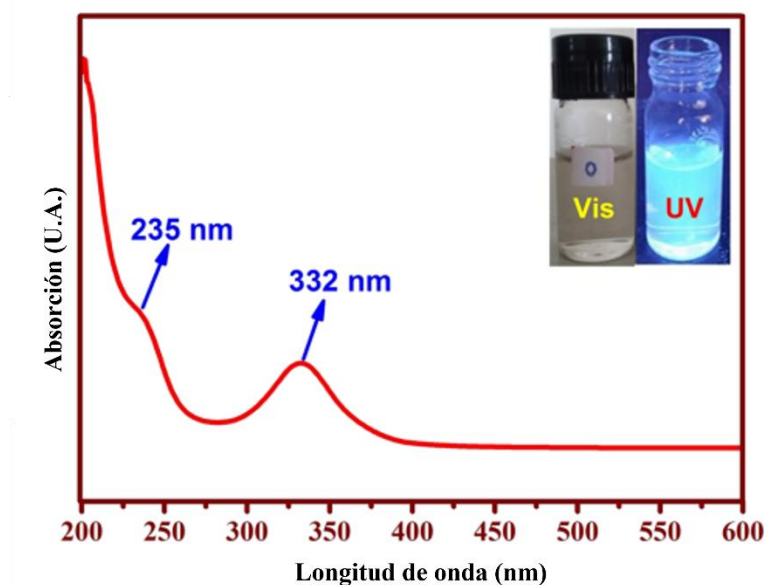


Figura 2. 19. espectro de absorción y fluorescencia de los CQD [41].

A continuación, se presenta una tabla con la información recopilada de los diferentes autores que sintetizaron CQDs y las diferencias entre ellos.

Tabla 2. 3. Recopilación de datos de diferentes autores de la obtención de CQDs.

Técnica /autor	[39]	[40]	[41]
Síntesis	Microondas (ácido cítrico)	Hidrotermal (flor blanca)	Hidrotermal (naranja)
Morfología	Esférica	Esférica	Esférica
Tamaño (nm)	~ 10 (MEB)	~ 5 (MEB)	~ 2.9 (TEM)
Estructura	Grafítica	N/R	N/R
Pico de absorción	N/R	270 nm y 350 nm	235 nm y 332 nm

2.8 Nanocompuestos de ZnO/CQDs

Bozetine y col. [42] sintetizaron un nanocompuesto de ZnO/CQDs mediante un método hidrotermal simple. Se demostró el potencial de este nanocompuesto para la descomposición

fotocatalítica de un contaminante orgánico, de manera que este es un prometedor candidato en la producción de celdas fotovoltaicas debido a su eficiente aprovechamiento de la luz solar, como también, para la fotodegradación de contaminantes como productos farmacéuticos, pesticidas, y para la fotorreducción de CO_2 .

La Figura 2.20 exhibe imágenes MET de nanocompuesto de ZnO/CQDs, donde se observan aglomerados conformados por nanopartículas de ZnO/CQDs (Fig. 2.20 a y d). por otra parte, bajo observación HRMET, se identificaron los CQDs uniformemente dispersos entre nanopartículas de ZnO (Fig. 2.20 b y e); también fue identificado que en las nanopartículas con espaciado de 2.82 Å, corresponden al plano cristalino (100) del ZnO hexagonal. El patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) indica una estructura policristalina de wurtzita hexagonal, en la que los cinco anillos de difracción están indexados en las mismas posiciones que los del ZnO a granel (tarjeta JCPDS no. 36-1451) (Fig. 2.20 c y f).

El patrón de difracción de rayos X (DRX) del nanocompuesto de ZnO/CQDs resultante se representa en la Figura 2.21 a-b, donde los picos de difracción a $2\theta = 31.68, 34.35, 36.09, 47.36, 56.48, 62.70, 66.23, 67.87, 68.99$ y 76.77° se asignaron a los planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) y (202), respectivamente, de la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO (tarjeta JCPD36-1451). Sin embargo, el nanocompuesto de ZnO/CQDs tenía una orientación preferida a lo largo del plano cristalino (101). Los picos de los CQDs no se observaron obviamente en los patrones de DRX del nanocompuesto debido a su escaso contenido o pobre cristalinidad. El resultado indicó que la adición de CQDs no tenía una influencia obvia sobre la cristalinidad y pureza de fase del nanocompuesto.

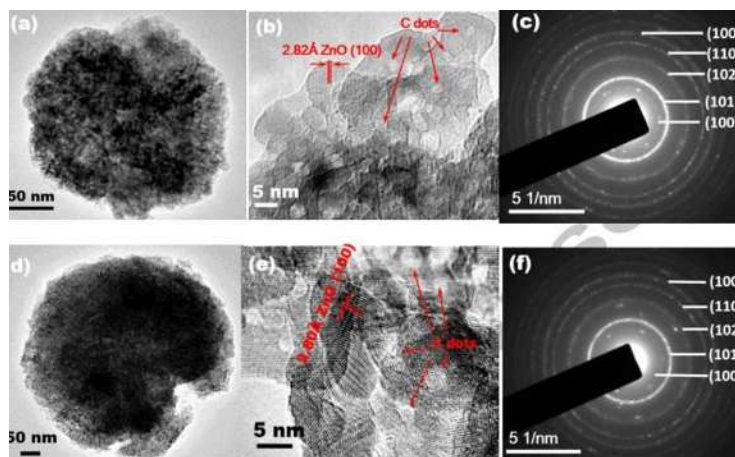


Figura 2. 20. Imágenes MET del nanocompuesto de ZnO/CQDs (a, b) y HRMET (d, e), patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) de ZnO/CQDs (c) y (f) [42].

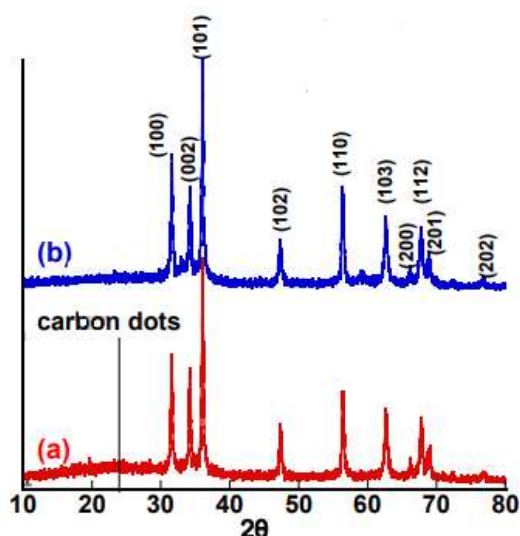


Figura 2. 21. Patrones XRD de nanocompuestos de ZnO / CQDS (a) y (b) [42].

Alarfaj y col. [43] emplearon el nanocompuesto ZnO/CQDs sintetizado por un método verde, con el fin de obtener una solución inmunosensora con fluorescencia altamente sensible para la detección en etapas tempranas de cáncer de pulmón por medio del antígeno citoqueratina-19 (CYFRA 21-1) como marcador tumoral. La obtención del nanocompuesto se llevó a cabo en dos etapas ya que los CQDs, los cuales fueron obtenidos por método hidrotérmal, fueron utilizados

para la reducción y estabilización de las ZnONPs implementando un método de reducción química simple.

Con el fin de determinar su morfología, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión (MET). En la imagen de HRMET (Fig. 2.22a), los puntos negros uniformes observados con espaciado de 0,36 nm indicaron la formación de CQDs. También, se trazó un gráfico de distribución del tamaño de partícula, el cual revela un tamaño medio de 5.0 ± 0.5 nm (Fig. 2.22b).

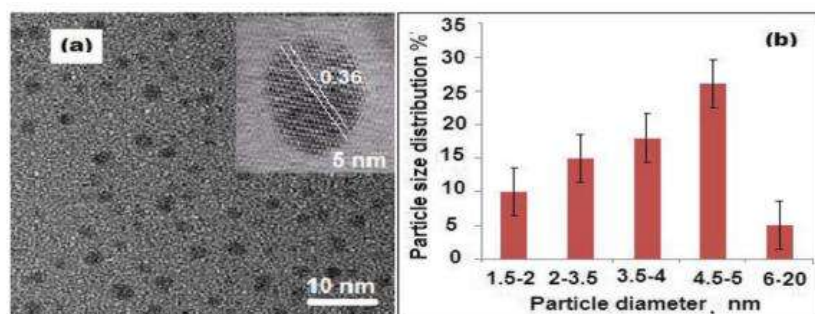


Figura 2. 22. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRMET)(a) de CQDs con un diámetro de 5 nm y gráfico de distribución de tamaño (b) de CQDs [43].

Por otra parte, el nanocompuesto de ZnO/CQDs preparado se investigó usando MET y MEB. En la imagen MET (Fig. 2.23a), se observa la presencia de partículas hexagonales unidas a CQDs, lo cual indica la formación de nanocompuestos ZnO/CQDs. En MEB, se observan cúmulos de estructuras fuertemente aglomerados (Fig. 2.23b).

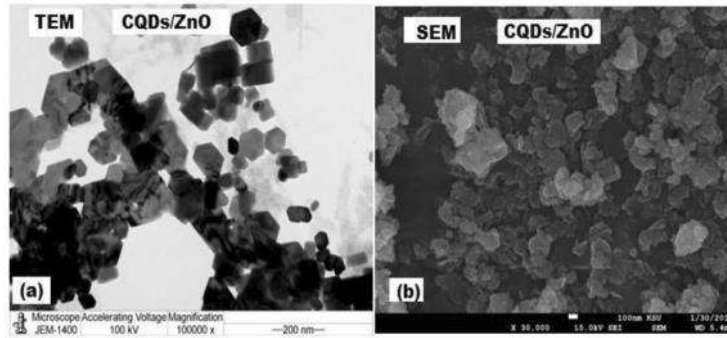


Figura 2. 23. (a) y (b) representan las imágenes de microscopio electrónico de transmisión y microscopio electrónico de barrido de nanocompuestos de ZnO/CQDs [43].

Por otra parte, fueron realizados análisis de espectroscopía UV-Vis y de fluorescencia del nanocompuesto, donde se observó un pico de absorción significativo a 370 nm que mostraba un desplazamiento azul verdoso (Fig. 2.24a). Como se muestra en la Fig. 2.24b, el espectro PL de ZnO/CQDs exhibió un desplazamiento al azul con un pico significativo a 520 nm después de una longitud de onda de excitación de 470 nm. El cambio observado se puede atribuir a la superposición entre las bandas de energía de CQDs y ZnONPs. El desplazamiento azul mostrado estaba en el nivel de emisión de defectos 2.1 eV.

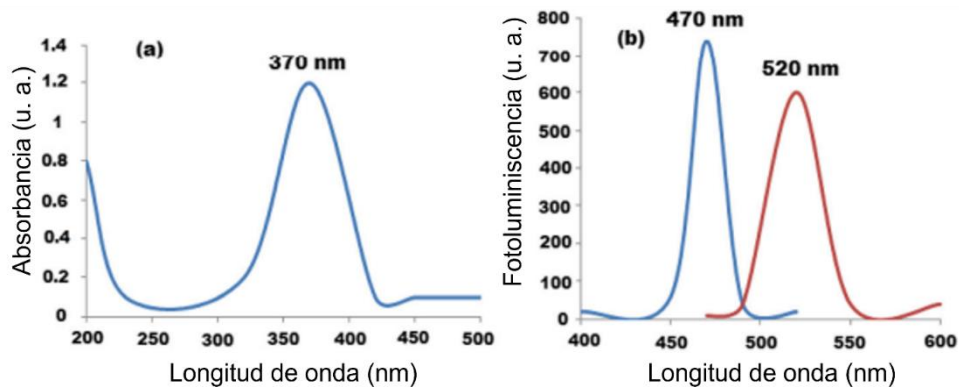


Figura 2. 24. Espectros UV – Vis de ZnO/CQDs con un pico de absorción a 370 nm (a) y espectro de fotoluminiscencia (b) de ZnO/CQDs a $\lambda_{ex} = 470$ y $\lambda_{em} = 520$ nm [43].

Para confirmar la formación de nanocompuestos de ZnO/CQDs y la formación del nanocompuesto con anticuerpo monoclonal BM 19.21 no conjugado, se realizó un estudio comparativo FTIR. El espectro FTIR de CQDs reveló la presencia de varias bandas correspondientes a diferentes grupos funcionales, los cuales incluyen el estiramiento de las bandas vibratorias a 3462 cm^{-1} y 2932 cm^{-1} correspondientes a los grupos C–OH y C–H, respectivamente. Además, se observaron tres bandas de absorción a 1749 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} y 1246 cm^{-1} correspondientes a la presencia de grupos funcionales C=O, C–N y C–O–C, respectivamente (Fig. 2.25a). Por otra parte, se observó una nueva banda a 436 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento de Zn–O (Fig. 2.25b). Las propiedades reductoras y estabilizadoras de los CQDs se obtuvieron de la presencia de grupos –OH y COOH en su superficie. Estos grupos funcionales actúan como donantes de electrones y tienen una fuerte afinidad hacia la formación de nanocompuestos de ZnO/CQDs. Por lo tanto, los CQDs redujeron y estabilizaron el nanocompuesto formado (Fig. 2.25b). Como se muestra en la Fig. 2.25c, donde se observó la presencia de bandas a 3254 cm^{-1} y 1675 cm^{-1} , los cuales se atribuyeron al estiramiento de la vibración de N–H y C=O, respectivamente, y confirmaron la inmovilización de ZnO/CQDs-BM 19.21 a través de enlaces peptídicos.

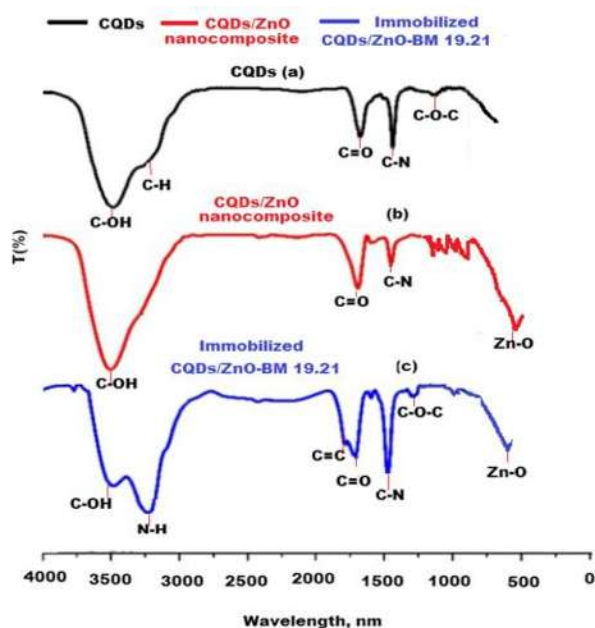


Figura 2. 25. Espectros FT-IR de CQDs (a), CQDS/ ZnO (b) y BM 19.21 inmovilizado en el nanocompuesto CQDS/ZnO (c) [43].

Gao y col [44], sintetizaron un nanocompuesto de ZnO/CQDs por un método hidrotermal mezclando glucosa con polietilenglicol, con el fin de medir la eficiencia antibacteriana del nanocompuesto contra *S. aureus* y *E. coli* bajo la irradiación con luz visible, donde se determinó que el ZnO decorado con CQDs puede mejorar la absorción de la luz y suprimir la recombinación de electrones y huecos fotogenerados, lo que da como resultado una mejora de las propiedades antibacterianas.

Las micrografías de las muestras de CQDs y ZnO/CQDs se obtuvieron mediante MET. La Figura 2.26 muestra las imágenes de CQDs (a), nanocompuestos de ZnO/CQDs (b-c) y SAED de ZnO/CQDs. Como se muestra en la Figura 2.26a, el tamaño promedio de los CQDs fue de aproximadamente 5 nm de diámetro con una buena dispersión. También es importante mencionar que la fotografía insertada en la Figura 2.26a muestra el efecto de fluorescencia azul característico de los CQDs. Además, se observó claramente en la Figura 2.26b que los nanocompuestos ZnO/CQDs tienen un tamaño medio de aproximadamente ~ 30 nm y las nanopartículas tienen una aglomeración obvia debido al gran efecto de área específica. Sin embargo, la imagen de HRMET del ZnO/CQDs se muestra en la Figura 2.26c, en la cual se muestra el espaciado de red de los CQDs que corresponde con los planos (101) del grafito y el espaciado de red de ZnO corresponde a la distancia entre los planos (002) del ZnO, esto fue consistente con los resultados de SAED.

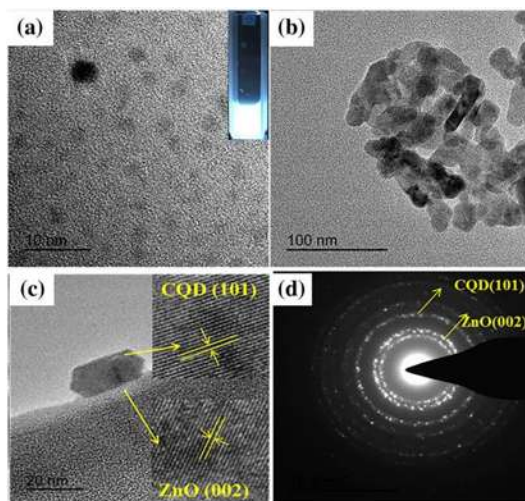


Figura 2. 26. Imagen MET de (a) CQDs (con fotografía de CQDs bajo irradiación UV); a-c. Nanocompuestos de ZnO/CQDs (con imágenes HRMET con el espacio de celosía de carbono y ZnO); d. SAED de ZnO/CQDs [44].

La Figura 2.27 muestra los patrones DRX de las muestras de ZnO y ZnO/CQDs, donde los ángulos de difracción de 2θ fueron 31,7, 33,4 y 36,2°, los cuales correspondían a los planos cristalinos (100), (002) y (101), respectivamente. Sin embargo, todos los picos de difracción que aparecieron en los patrones correspondían al típico patrón de la estructura hexagonal tipo wurtzita del ZnO. Después de combinarlos con CQDs, no se presentaron cambios aparentes en los patrones de ZnO/CQDs en comparación con el ZnO puro. Los resultados sugirieron que la estructura cristalina del ZnO no cambió cuando se combinó con CQDs.

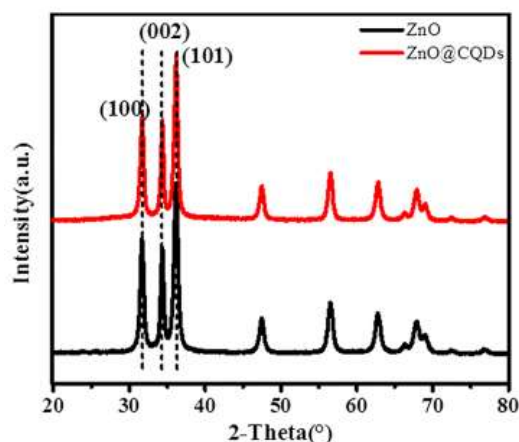


Figura 2. 27. Patrón de difracción de rayos X de ZnO y ZnO/CQDs [44].

La Figura 2.28a muestra los espectros Raman del ZnO y nanocompuesto ZnO/CQDs (Fig. 2.28b). Los modos activos Raman de ZnO a 434 cm^{-1} se relacionaron con la dispersión de segundo orden causada por el fonón E2 (alto) con límite. Por otra parte, los picos de vibración C-C característicos de D (híbrido sp^3 , alrededor de 1400 cm^{-1}) y G (híbrido sp^2 , alrededor de 1600 cm^{-1}), lo que implicó que los anillos de carbono aromático estaban listos para formarse, además, los valores de I_D / I_G (2.21) revelaron las estructuras con desorden durante este período, lo cual podría probar que no hubo muchos subproductos en este experimento, y podría haber algo de dióxido de carbono y vapor de agua. De manera similar, los modos Raman relacionados con el carbono de las bandas de grafito (G) y defecto (D) se detectaron a 1444 y 1666 cm^{-1} , lo que indica que los modos Raman relacionados con CQDs y ZnO existían en el nanocompuesto ZnO/CQDs. Por lo tanto, los resultados de Raman demostraron además que los CQDs han cubierto con éxito las nanopartículas de ZnO, lo que concuerda bien con los resultados de FTIR que se muestran a continuación.

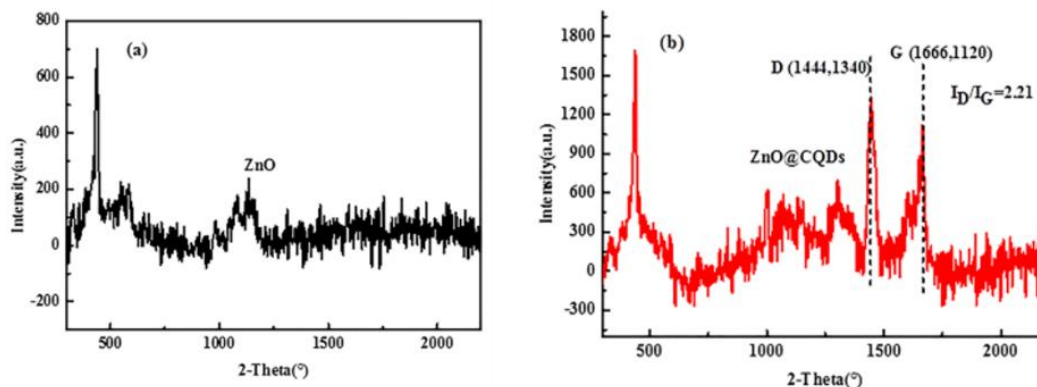


Figura 2. 28. El espectro Raman de ZnO (a) y nanocompuesto ZnO/CQDs (b) [44].

Se realizó un análisis FTIR con el fin de confirmar la existencia de CQDs en los nanocompuestos ZnO/CQDs, además de estudiar la interacción entre el ZnO y los CQDs. En la Figura 2.29 se muestra el espectro FTIR del ZnO, CQDs y del nanocompuesto ZnO/CQDs, donde se observa una banda de absorción amplia cerca de 3400 cm^{-1} (la cual apareció en todos los espectros) asignada a las vibraciones de estiramiento -OH. Por otra parte, en el espectro de los CQDs, una banda a 1645 cm^{-1} puede atribuirse al enlace $\text{C}=\text{O}$ de los grupos carboxilo. En el espectro de ZnO, dos bandas características típicos cerca de 418 y 563 cm^{-1} pueden corresponder al enlace Zn-O de ZnO. Sin embargo, en el espectro de ZnO/CQDs, se muestra la presencia de una nueva banda cerca de 640 cm^{-1} probablemente debido al enlace Zn-O-C . Todos los resultados de FTIR anteriores indicaron que el grupo carboxilo de las CQDS reaccionó con éxito con el grupo hidroxilo de ZnO durante el proceso de reacción.

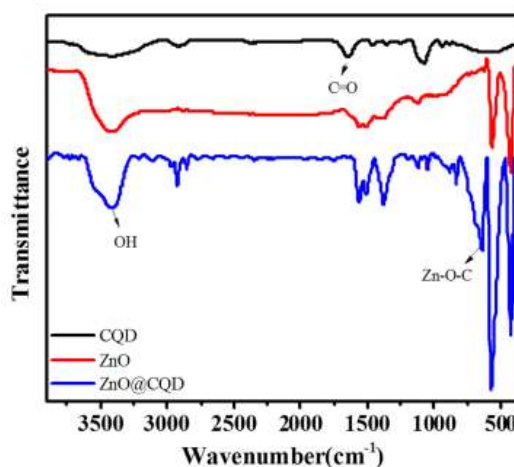


Figura 2. 29. Espectros FTIR de CQDs, ZnO y nanocompuesto de ZnO/CQDs [44].

Bharathi y col [45] sintetizaron CQDs por un método asistido por microondas y ZnONPs por combustión con el fin de estudiar la interacción entre las CQDs y las nanopartículas de ZnO se utilizó el método de extinción de fluorescencia, esto debido a la excelente superposición entre el espectro de emisión de los donantes (CQDs) y el espectro de absorción de los aceptores (nanopartículas de ZnO).

La Figura 2.30(a-c) muestra las micrografías obtenidas por MET, el patrón de SAED y las imágenes HRMET de ZnO. La Figura 2.30a muestra partículas semiesféricas aglomeradas con diámetro promedio de 20 nm. Sin embargo, se observan también, algunas partículas alargadas las cuales pueden ser debido a las altas temperaturas de síntesis. Por otra parte, los seis anillos concéntricos cerrados que se ven en el patrón SAED (Fig. 2.30b) revelan la naturaleza policristalina. Los anillos cerrados con manchas se indexan de acuerdo con la estructura de la wurtzita de ZnO a partir de los valores de espaciado d . La distancia interplanar de 0,27 nm observada en la franja de red en las imágenes HRMET es comparable a la distancia interplanar del plano (002) en ZnO (Fig. 2.30c).

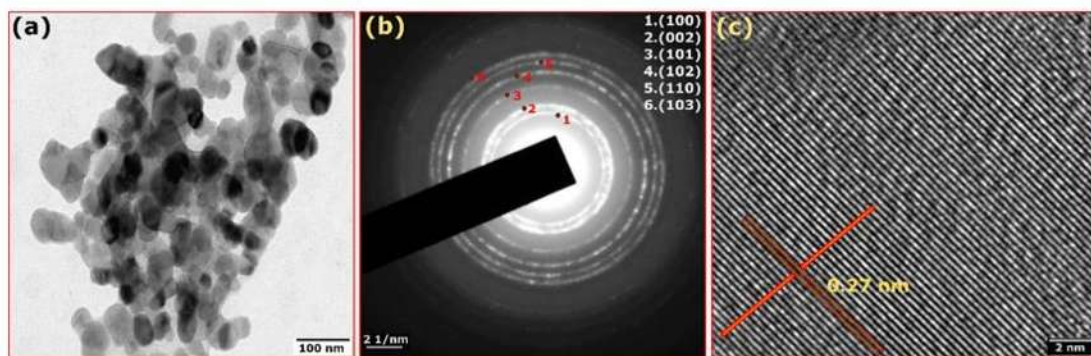


Figura 2. 30. (a – c) Microscopía electrónica de transmisión (MET), patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) y MET de alta resolución (HRMET) de ZnO Imagen HRMET de ZnO [45].

Para investigar las propiedades ópticas de los CQDs, se midieron los espectros de absorción y fluorescencia. La Figura 2.31a muestra los espectros de absorción de los CQDs, donde se puede ver un espectro desde 290 a 350 nm. Por otra parte, los espectros de fluorescencia de los CQDs

tienen una naturaleza de emisión múltiple dependiendo de la longitud de onda de excitación diferente, ya que, el pico máximo de emisión de fluorescencia se midió a 425 nm para una longitud de onda de excitación de 340 nm. También se observa que el aumento de la longitud de onda provocó un desplazamiento hacia el rojo en el pico de emisión de fluorescencia (Figura 2.31b).

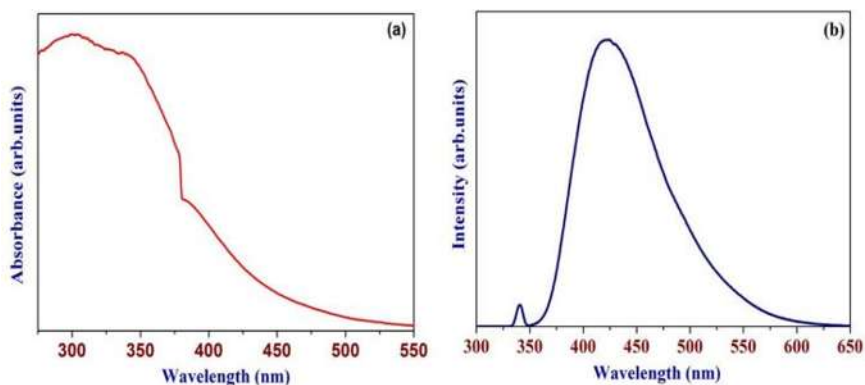


Figura 2. 31. (a) Espectros de absorción y (b) emisión de CQDs respectivamente [45].

Los patrones de DRX se muestran en la Figura 2.32 donde se observan los picos correspondientes a los planos de la fase hexagonal tipo wurtzita del ZnO (tarjeta JCPDS 70-0134). Esta naturaleza de los picos de DRX indica que el ZnO obtenido es cristalino. Por otra parte, el tamaño medio de cristalito (D) de la muestra se estimó utilizando la fórmula de Debye - Scherrer obteniendo un tamaño promedio de 17 nm.

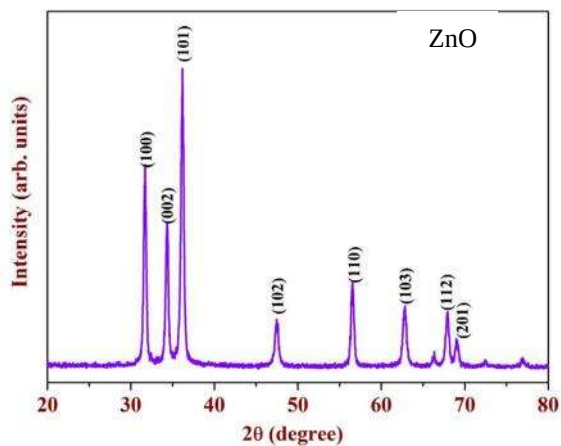


Figura 2. 32. Espectro de difracción de rayos X (XRD) de nanopartículas de ZnO [45].

Por último, en la Figura 2.33 se observa el espectro de fluorescencia de las CQDs, donde se puede ver que la intensidad disminuye en función de la adición de NPs, como también, es importante notar que el pico a ~ 340 nm también disminuye con el aumento de la concentración de ZnO. Este resultado sugiere que hay una dispersión de parte de los fotones excitantes que también da como resultado la disminución de la emisión de CQDs. Por lo tanto, se debe entender que, junto con el efecto de extinción, el efecto de dispersión también contribuye a la disminución observada de la emisión de CQDs. Esto confirma la transferencia de energía entre CQDs (donante) y ZnO (aceptor). Por tanto, se espera que el método propuesto se convierta en una herramienta potencial para la rápida respuesta del zinc.

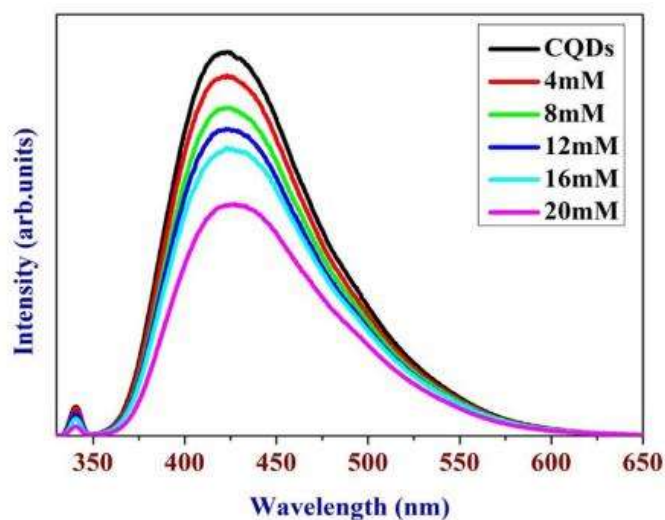


Figura 2. 33. Disminución de fluorescencia de CQDS en presencia de nanopartículas de ZnO [45].

En la Tabla 2.4 se resumen los datos obtenidos tanto de tamaño de nanopartícula como de las longitudes de onda de absorción y emisión de los materiales.

Tabla 2. 4. Comparaciones de los materiales entre sus características obtenidas en los estudios correspondientes al estado del arte para el nanocompuesto.

Técnica /autor	[42]	[43]	[44]	[45]
Síntesis	Hidrotermal	Método verde	Hidrotermal	Microondas
Morfología	Esférica	Esférica	Esférica	Semiesférica
Tamaño (nm)	~ 5 (MEB CQDs)	~ 5 (MEB CQDs) ~ 100 (ZnO)	~ 5 (MEB CQDs) ~ 30 (ZnO)	~ 24 (MEB ZnO) ~ 17 (DRX ZnO)
Estructura	Hexagonal (ZnO)	Hexagonal (ZnO) Amorfo (CQDs)	Hexagonal (ZnO) Amorfo (CQDs)	Hexagonal (ZnO)
Pico de absorción	N/R	370 nm	N/R	290 nm y 350 nm
Fluorescencia	N/R	520 emisión 470 excitación	N/R	425 emisión 340 excitación

CAPÍTULO III.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación, se presentan las actividades llevadas a cabo para la síntesis, caracterización y evaluación de propiedades de los materiales bajo estudio.

3.1 Síntesis hidrotermal de los CQDs

La obtención de los CQDs fue llevada a cabo por medio de un método hidrotermal a partir de hojas de *Malva sylvestris* (planta con flores rosáceas) como fuente de carbono (Figura 3.1). Antes de realizar la síntesis, las hojas recolectadas se lavaron a fondo con agua desionizada, se secaron en un horno eléctrico a 100 °C por 2 h y se pulverizaron en pedazos pequeños. Se agregaron 0.2 g de hojas de *Malva sylvestris* y 40 ml de agua desionizada en el contenedor de teflón, que se transfirió a una autoclave de acero inoxidable cuyo volumen interno fue de 100 ml. La reacción de descomposición se llevó a una temperatura constante de 170 °C durante 4 h, al terminar, se dejó enfriar a temperatura ambiente. Se obtuvo una solución de color amarillento pálido, la cual fue centrifugada a 5000 rpm. Finalmente, los productos purificados se almacenaron para su posterior caracterización y experimentos.

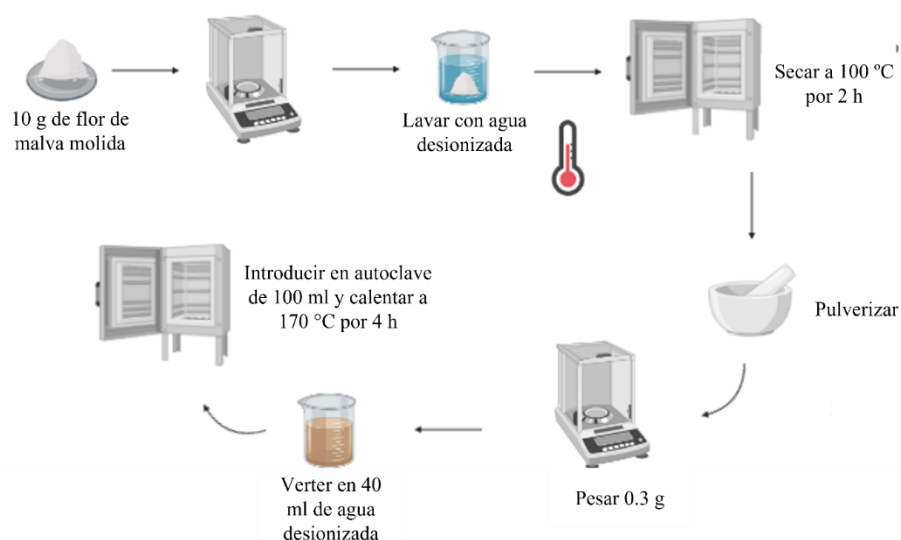


Figura 3. 1. Grafica de la obtención de CQDs.

3.2 Síntesis de ZnONPs

Se empleó el método de precipitación para la obtención de ZnONPs, usando como sal precursora nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) marca Sigma – Aldrich al 98% y como agente reductor hidróxido de sodio (NaOH) marca Meyer al 97%. Para estabilizar las NPs se usó polivinilpirrolidona (PVP) marca Sigma – Aldrich al 97%.

3.2.1 Preparación de las soluciones

La preparación consistió en mezclar las soluciones: sal precursora, agente reductor y estabilizante. Para esto, se pesaron 2.9 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que se disolvieron en 50 ml de agua desionizada con el fin de obtener una concentración de 0.2 M (solución 1), igualmente se utilizaron 4 g de NaOH que se disolvieron en 100 ml de agua desionizada, alcanzando una concentración del 1 M (solución 2). Se utilizó como surfactante polivinilpirrolidona (0.3 g PVP) disueltos en 50 ml de agua destilada. La relación molar utilizada fue de 5:1 de NaOH y $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En un vaso de precipitado de 100 ml se añadieron 25 ml de la solución 1, la cual, que se agitó a la temperatura de 60°C mediante un termoagitador magnético. A esa temperatura se adicionó un mismo volumen, de la solución de NaOH, gota a gota (1 gota/s) por medio de una pipeta. Finalmente, fueron agregados 25 ml de PVP para estabilizar la reacción (ver Figura 3.2)

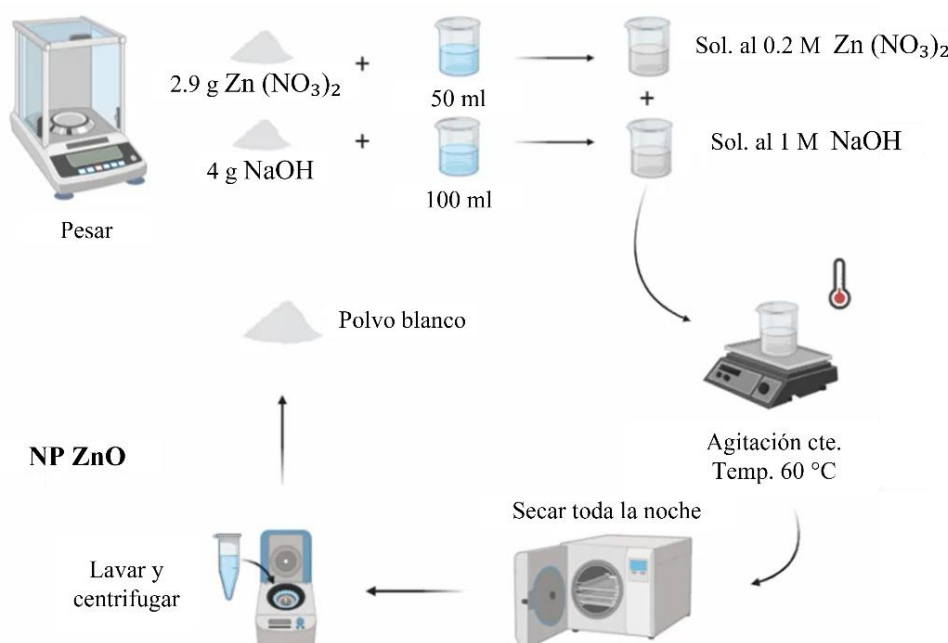


Figura 3. 2. Esquematzación de la obtención de ZnONPs.

3.3 Síntesis del nanocompuesto ZnO/CQDs

Para la síntesis en un solo paso, del nanocompuesto ZnO/CQDs, se vertieron 5 ml de la solución de nitrato de zinc en el recipiente de teflón, además se agregaron 7 ml de la solución de hidróxido de sodio, y 0.2 g de la flor de malva. Una vez vertidas estas cantidades en el teflón de 100 ml, se agregaron 40 ml de agua desionizada con el fin de completar el 40% del volumen total del teflón. Posteriormente, la solución se introdujo en una autoclave sellado, para someterlo a una temperatura de 170 °C por 24 h, en un horno eléctrico. Al cabo de ese tiempo, se dejó enfriar a temperatura ambiente, se recolectó la solución que posteriormente fue lavada y centrifugada con agua desionizada y etanol (Figura 3.3).

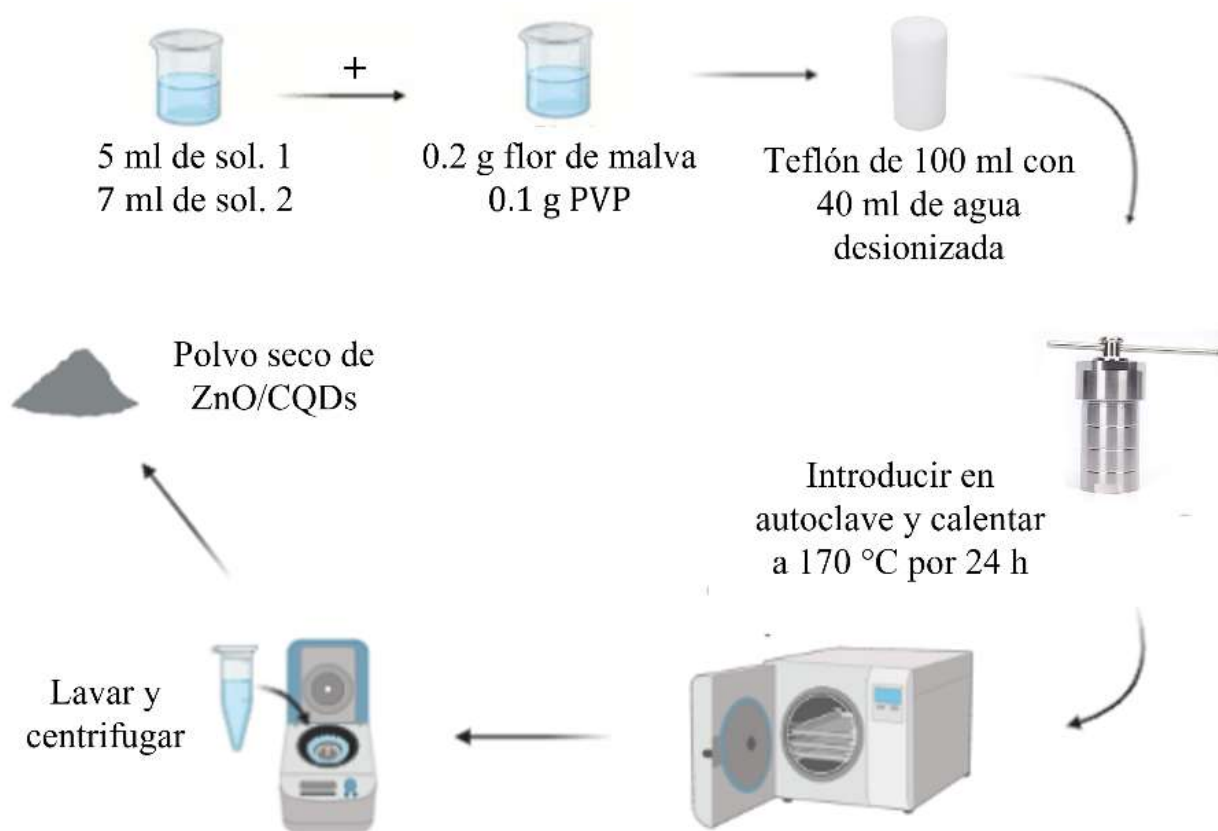


Figura 3. 3. Síntesis hidrotérmica del nanocompuesto ZnO/CQDs.

3.4 Degradación de Colorante Azul de Metileno.

Con el fin de determinar el aumento de eficiencia del nanocompuesto en comparación con el material en individual (ZnO), se realizaron pruebas de degradación de colorante, específicamente, Azul de metileno (AM), en condiciones de exposición solar, debido a la naturaleza de la investigación, ya que se pretende determinar un aumento en el aprovechamiento de luz solar del nanocompuesto.

Para las pruebas fue necesario preparar una solución con el colorante a 10 000 ppm mezclando 10 mg de AM en 1000 ml de agua desionizada, esto con el fin de acercarnos a las condiciones más idóneas para la degradación. Una vez preparada la solución se vertieron 80 ml en dos vasos de precipitado y se agitó por 5 min, posteriormente, a cada vaso con 80 ml de AM, se les agregó 10 mg de polvo del nanocompuesto y nanoparticulas, etiquetando a cada con ZnO/CQDs – AM y ZnONPs – AM, respectivamente.

Una vez vertidos los nanomateriales, estos se llevaron a baño ultrasónico por 30 min, para estabilizar la reacción de adsorción – desorción del colorante en los nanomateriales. El siguiente paso fue exponer las soluciones de ZnO/CQDs – AM y ZnONPs – AM a la luz solar, cabe mencionar que ambos fueron expuestos al mismo tiempo bajo las mismas condiciones climáticas de radiación.

Una vez expuestas se comenzaron a extraer alícuotas de las soluciones cada 20 min, estas a su vez eran centrifugadas con el fin de extraer los remanentes que las alícuotas pudieran contener y almacenadas en cajas cerradas y escondidas de la radiación solar. Este proceso se llevó a cabo hasta que cada una de las soluciones se tornara de un azul intenso, al tono incoloro natural del agua (Figura 3.4).

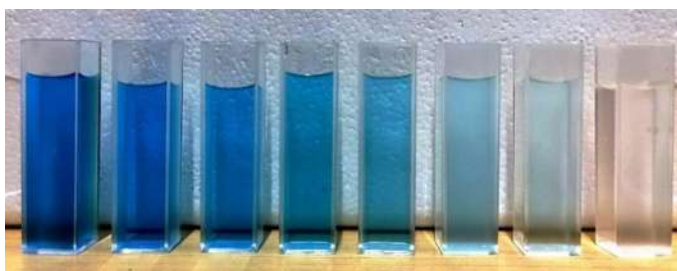


Figura 3. 4. Degradación de Azul de Metileno.

3.4 Equipos de análisis

El tamaño y la morfología de los polvos secos preparados y la dispersión estable, de las partículas, se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), que se llevó a cabo en un equipo JSM-6400, con un EDS BRUKER acoplado.

Las fases cristalinas de las partículas se determinaron a temperatura ambiente, empleando un equipo de difracción de rayos X (XRD) BRUKER D8 ADVANCE con radiación $\text{CuK}\alpha 1$. Los tamaños de los nanocristales de ZnO que se derivan del ensanchamiento de los picos de difracción fueron estimados utilizando la fórmula de Scherrer aplicada al pico o picos más intensos de la fase hexagonal tipo wurtzita por medio de un programa incorporado al equipo llamado EVA.

Para la determinación de grupos funcionales que están presentes en la superficie de los CQDs, se realizó un análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), en un equipo BRUKER TENSOR 27, esto debido a que los CQDs comprenden principalmente oxígeno, carbono e hidrógeno. Por otra parte, se realizó un análisis mediante espectroscopía ultravioleta visible (UV – Vis), para mostrar las posiciones de las bandas de absorción de UV tanto de las NPs ZnO como de los CQDs. El bangap se midió con la ecuación de Planck.

CAPÍTULO IV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se describen los resultados de la caracterización morfológica y estructural de las diferentes metodologías de síntesis descritas en el capítulo anterior, también se anexa el análisis del nanocompuesto ZnO/CQDs.

4.1 Nanopartículas de óxido de zinc

Para la síntesis de nanopartículas se llevó a cabo el método de precipitación, en el cual se empleó $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ como sal precursora e NaOH como agente reductor, la solución de PVP se empleó como agente estabilizante. Una vez llevado a cabo el proceso de síntesis, se obtuvo un polvo de coloración blanca, principal característica de la obtención de NPs ZnO. Sin embargo, a este se le realizaron análisis ópticos, morfológicos y estructurales, mediante MEB, DRX, FTIR y UV – Vis, que confirmaron la obtención de dichas NPs.

4.1.1 Microscopia electrónica de barrido.

En la Figura 4.1 a-c, se pueden observar micrografías obtenidas por MEB de las NPs ZnO a diferentes magnificaciones (a) 20000X, (b) 40000X y (c) 100000X, así como también un análisis de mapeo químico (Fig. 4.2). En estas se observan coágulos de NPs ZnO naturalmente agregados con formas esféricas. En las micrografías (A) y (B) logramos observar que estos agregados presentan tamaños alrededor de los 100 nm, sin embargo, el apartado (C) muestra que estos cúmulos están conformados de NPs con tamaño inferior a los 30 nm. Estos resultados coinciden con los esperados, debido a que se planteó la obtención de estructuras esféricas de tamaño nanométrico inferior a los 30 nm. Por otra parte, estos resultados son similares a los obtenidos por Duraimurugan y col. [38], donde obtuvieron agregados de NPs con un tamaño promedio de 20 nm. Sin embargo, es importante mencionar que el método es adecuado para controlar en buena forma, la obtención de partículas esféricas y homogéneas en cuanto a la distribución de tamaño.

Por otra parte, la Figura 4.2 muestra un análisis químico de la composición de estos agregados mediante un mapeo químico, en donde se visualiza la presencia de Zn y O, siendo los elementos que conforman a las NPs ZnO, ya que como se puede observar en la figura 4.2, estos presentan una mayor acumulación en las zonas donde se visualizan los cúmulos de estas nanoestructuras. Estos resultados confirman la obtención de agregados esféricos y homogéneos nanoestructurados de ZnO.

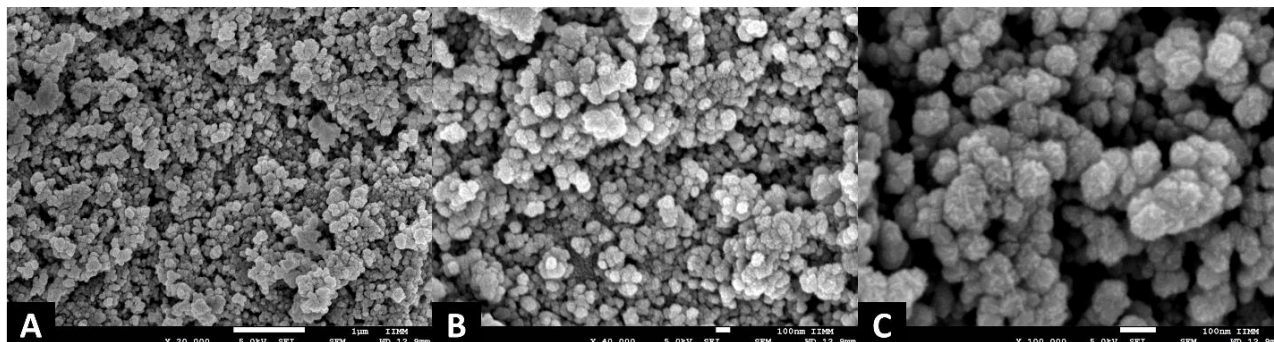


Figura 4. 1. Micrográficas obtenidas por MEB de las NPs ZnO.

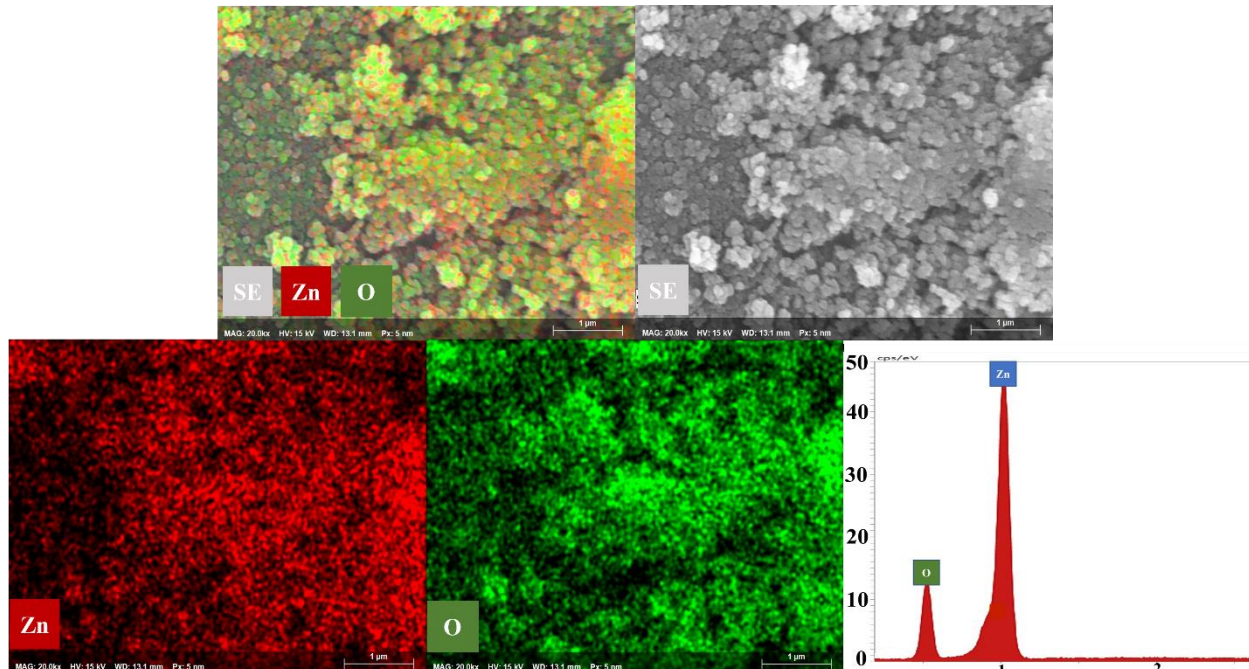


Figura 4. 2 Mapeo químico elemental y EDS de las NPs de ZnO.

4.1.2 Difracción de rayos X.

La Figura 4.3 muestra el difractograma obtenido de la muestra de polvo color blanco, en la cual, pueden observarse picos bien definidos en los siguientes ángulos $2\theta = 31.76^\circ$, 34.41° , 36.25° , 47.53° , 56.59° , 62.83° , 66.37° , 67.93° y 69.07° , respectivamente, estos debido a la difracción de los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201), característicos de la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita del ZnO cuyo grupo espacial y parámetros de red son $P6_3mc$ (186) y $a = 3.253 \text{ \AA}$, $c = 5.213 \text{ \AA}$ respectivamente, de acuerdo con la hoja de datos (JCPDS) N° 01 089 1397. El tamaño promedio de cristalito se muestra en la Figura 4.4, el cual se obtuvo mediante el programa EVA al tomar en cuenta la ecuación Debye-Scherrer en los primeros picos, con la cual resulta un tamaño promedio de cristalito de 31.1 nm. Por otra parte, si comparamos estos resultados con los obtenidos por MEB, podemos argumentar que el tamaño promedio de las NPs ronda en los 30 nm. Sin embargo, estos resultados son similares a los obtenidos por Duraimurugan y col. [38], los cuales obtuvieron NPs ZnO con estructura hexagonal tipo wurtzita por medio de un método verde con hojas de Aerva Javanica en síntesis hidrotermal.

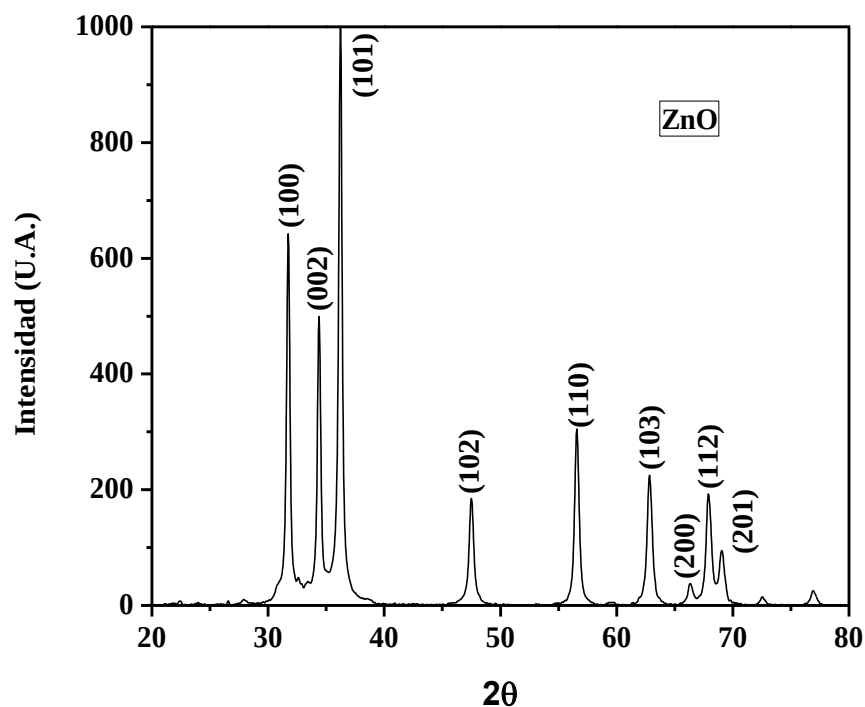


Figura 4. 3. Difractograma característico de la estructura tipo wurtzita de las NPs ZnO.

Angle (deg.)		Intensity (cps)	
Left Angle	35,861	Left Int.	13,3
Right Angle	36,557	Right Int.	13,5
Obs. Max	36,224	Gross Int.	64,8
FWHM	0,299	Net Height	51,4
Chord Mid.	36,223	Lock Int.	☒
I. Breadth	0,314	Scherrer evaluation	
Gravity C.	36,220	Crystallite Size (Å)	311,0
Area (cps x deg.)		Use FWHM	☒
Raw Area	25,46	Use I. Breadth	☐
Net Area	16,15	K =	1
		Instr. Width =	0

Figura 4. 4. Resultado de la medición de tamaño de cristalito.

Debido a los resultados obtenidos y la similitud de estos, con los estudios realizados con otros autores podemos determinar que la obtención de NPs ZnO con estructura hexagonal tipo wurtzita y tamaño promedio de 30 nm fue exitoso, consiguiendo nanoparticulas con buena distribución de tamaño y estructura bien definida.

4.1.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.

En la Figura 4.5 se muestra el espectro FT-IR de las NPs ZnO, donde se observa una vibración característica a 3422 cm^{-1} , esta debido a las vibraciones de los grupos hidroxilo en la superficie. Por otra parte, los picos en 1642 y 1386 cm^{-1} se atribuyen a la vibración características de las flexiones de C = O y O – H, respectivamente. Además, en particular, la banda en 888 cm^{-1} corresponden a la frecuencia de estiramiento y flexión los grupos C – H. por último, se observan los picos de las vibraciones correspondientes a la vibración de los enlaces de Zn y O en 422 y 557 cm^{-1} . Estos resultados son comparados a los obtenidos por Rathnasamy y col. [36], donde se confirman estos grupos funcionales característicos adheridos a las NPs ZnO.

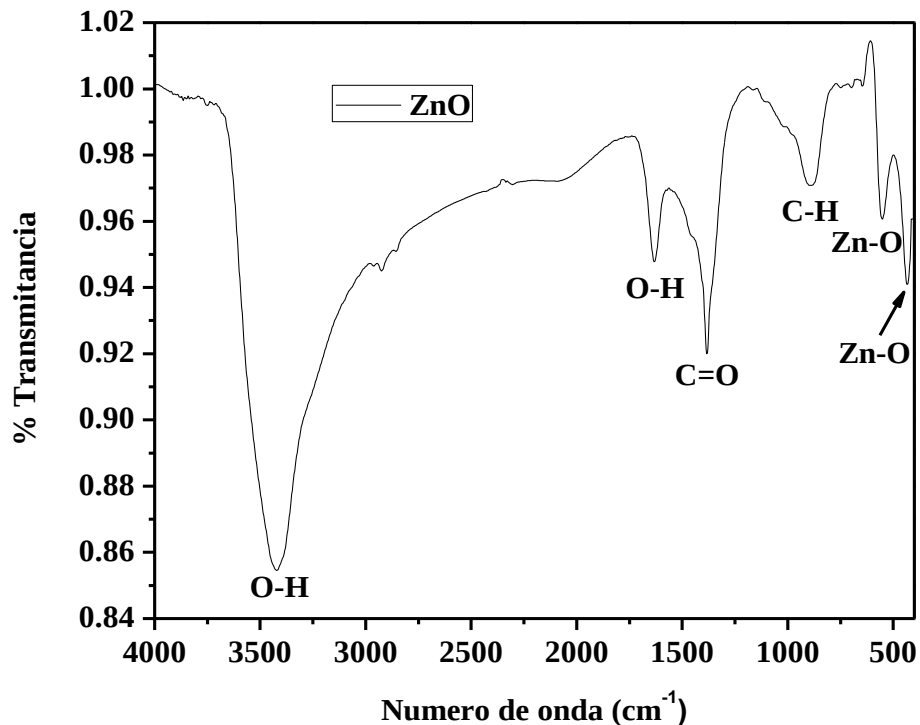


Figura 4. 5. Espectro Infrarrojo de los polvos de NPs ZnO.

4.1.4 Espectroscopía de UV-Vis.

La Figura 4.6 muestra el espectro UV – Vis de la muestra de NPs ZnO, en el que se puede observar un pico de absorción excitónica en aproximadamente 370 nm ($E_g = 3.35$ eV, aplicando la ecuación de Planck (Ec. 1) donde E_g es la energía de la banda prohibida que presentan las NPs ZnO, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda a la cual el material presenta la mayor excitación. Por otra parte, si se compara con los resultados obtenidos por Rathnasamy, R., y col. [36], donde obtuvieron NPs ZnO, las cuales, presentaron una fuerte banda de absorción en 368 nm, y una banda prohibida de 3.32 eV, confirma la obtención de NPs ZnO de forma exitosa.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda}$$

Ecuacion 4.1

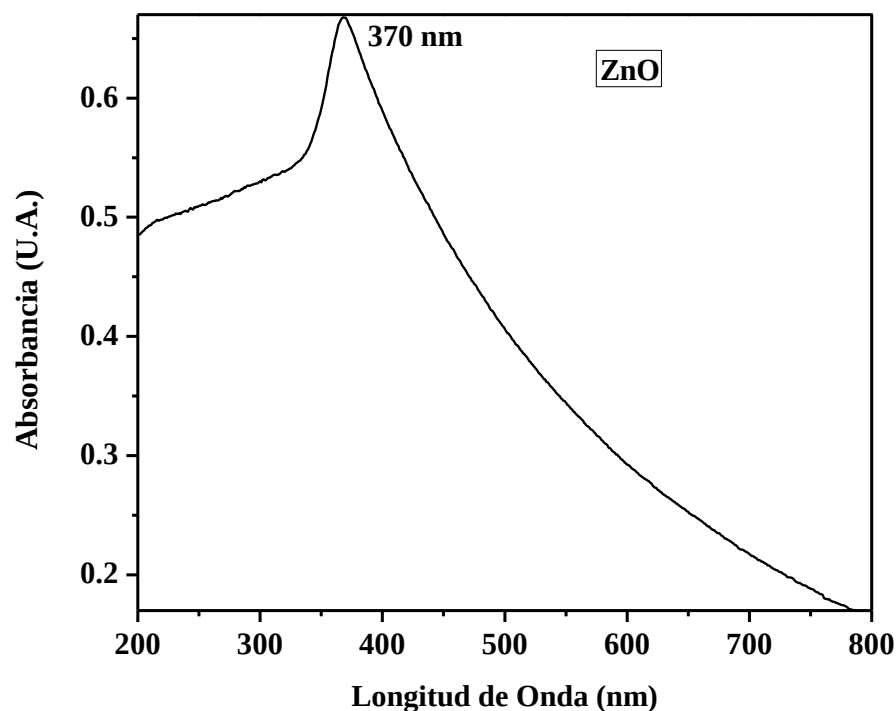


Figura 4. 6. Espectro UV-Vis de las NPs de ZnO.

4.2 Puntos Cuánticos de Carbono.

Para la síntesis de CQDs se llevó a cabo un método hidrotérmal, en el cual se emplearon hojas de Malva (hojas rosáceas) como fuente de carbono. Una vez terminado el proceso de síntesis, se le realizaron análisis ópticos, morfológicos y estructurales, mediante MEB, espectroscopía FTIR y UV – Vis, que confirmarán la obtención de dichas estructuras.

4.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido.

En la Figura 4.7 se presentan las micrografías de los CQDs a diferentes magnificaciones (a) 5000X, (b) 20000X y (c) 40000X y (d) 60000X, y el mapeo químico correspondiente, además de una imagen tomada de la solución de CQDs expuesta a rayos UV. En todas las imágenes se observa una acumulación del surfactante, este puede ser debido a la cantidad de agentes orgánicos presentes en la fuente de carbono usada, en las micrografías (C) y (D) se pueden observar pequeñas estructuras, las culés, pueden corresponder a la formación de agregados de CQDs dispersos de

manera homogénea. Por otra parte, se puede observar la fluorescencia de los CQDs al ser expuestos a luz UV, lo cual es una clara señal de la obtención de CQDs, además, el análisis por mapeo químico elemental (Figura 4.8), confirma la presencia de carbono en el material y la obtención de CQDs.

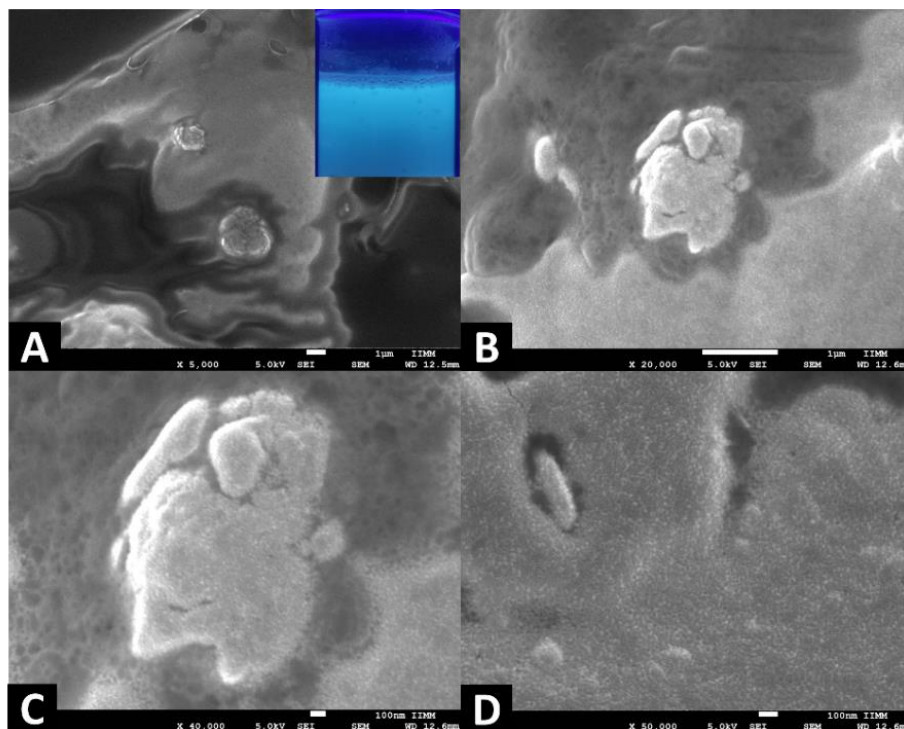


Figura 4. 7. Micrografías obtenidas por MEB de las muestras de CQDs.

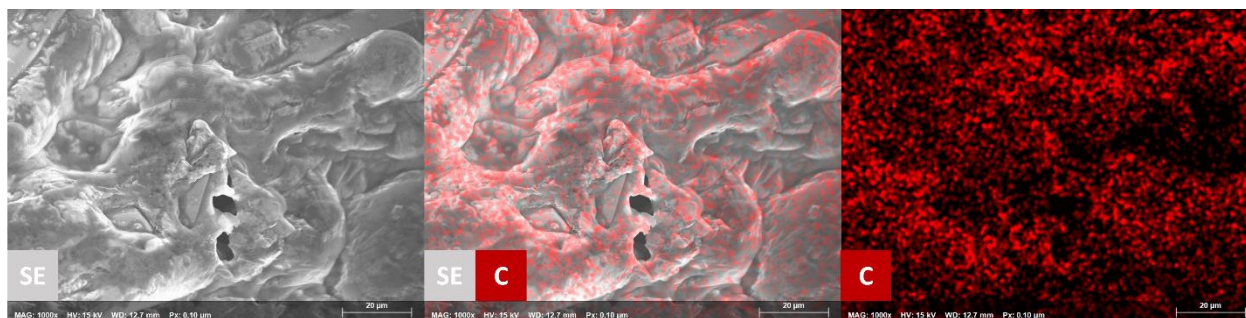


Figura 4. 8. Mapeo químico elemental de los CQDs.

4.2.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

La Figura 4.9 nos muestra el análisis FT-IR de los CQDs, donde se observa una vibración característica a 3429 cm^{-1} , debido a los grupos hidroxilo (O – H) en la superficie. Por otra parte, los picos en 2947 y 1446 cm^{-1} . corresponden a la frecuencia de estiramiento y flexión los grupos C – H. Por último, se observan los picos de las vibraciones en 1612 y 863 cm^{-1} los cuales corresponden al enlace aromático C = C. Por otra parte, estos resultados son comparados con los obtenidos por Arumugham y col. [40] donde se confirman la obtención de CQDs.

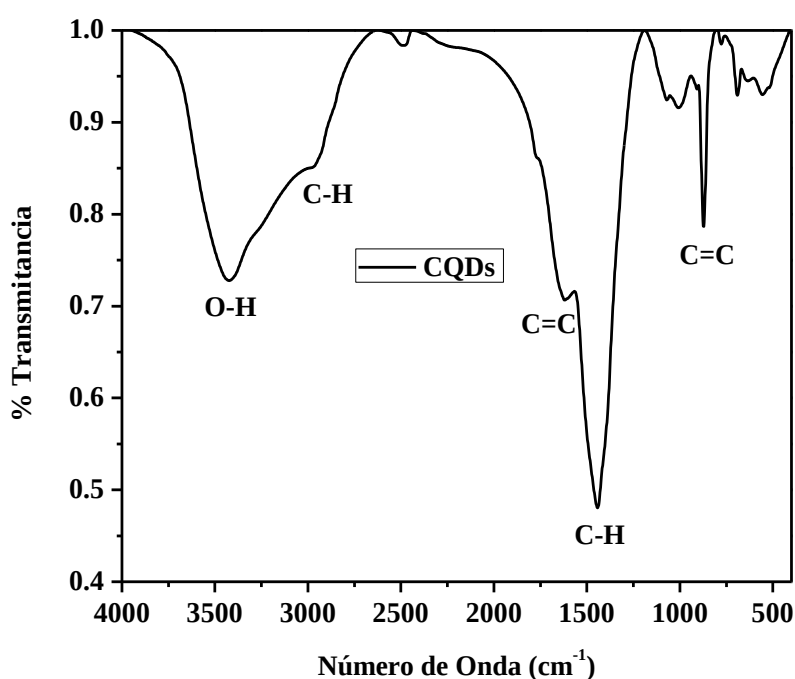


Figura 4. 9. FTIR de los polvos de CQDs obtenidos por método hidrotermal.

4.2.3 Espectroscopía UV – Vis.

En la Figura 4.10 se observa el espectro UV – Vis obtenido de la muestra de solución de CQDs, en el que se puede observar bandas de absorción en aproximadamente 219, 267 y 365 nm ($E_g = 5.65$, 4.64 y 3.4 eV, aplicando la ecuación de Planck (Ec. 4.1)), estas bandas de absorción pueden ser atribuidas a la transición $\pi - \pi^*$ de los enlaces C = C, como también de las transiciones $n - \pi^*$ de los enlaces C = O. por otra parte, es importante mencionar que la banda ancha en $\sim 365\text{ nm}$, puede

ser debido a la fluorescencia que presentan los CQDs bajo luz ultravioleta (Figura 4.10, esquina superior derecha) como lo reportado por Surendran y col. [41], los cuales obtuvieron CQDs por un método hidrotermal y donde reportan bandas de absorción en 235 y 332 nm, además de la longitud de onda a la cual el material presenta emisión (365 nm), observándose fluorescencia y siendo un fuerte indicativo de la presencia de CQDs. Por lo tanto, estos resultados podrían ser una fuerte evidencia de la presencia de grupos funcionales químicos como ácido, hidroxilo y amina en las superficies de CQDs.

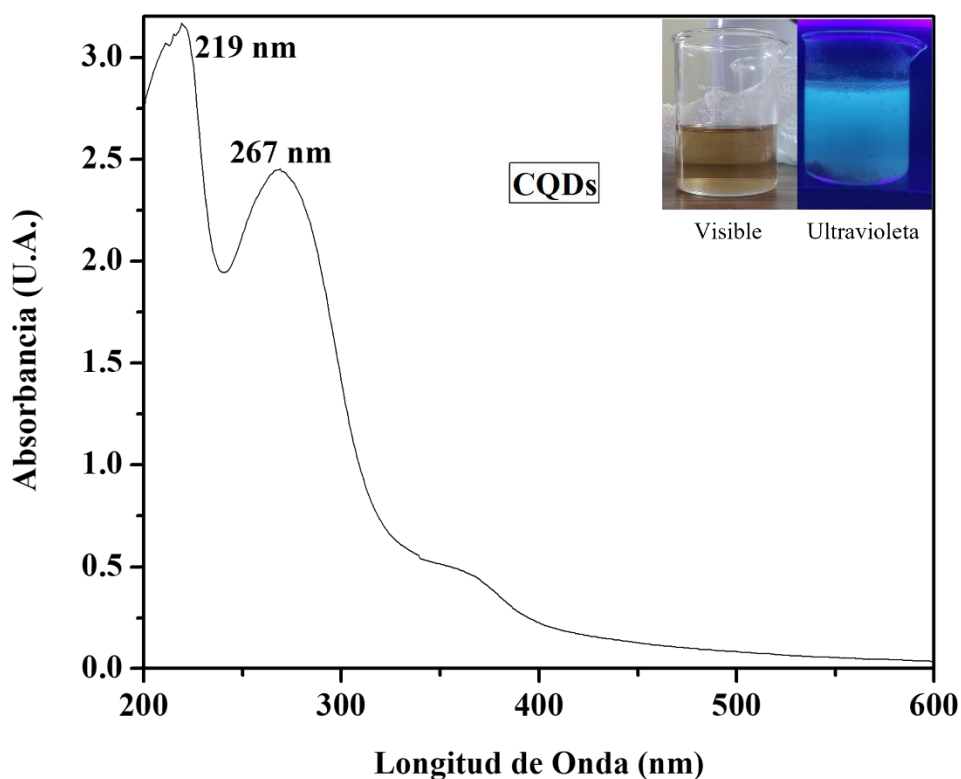


Figura 4. 10.Espectro UV-Vis de los CQDs.

4.3 Nanocompuesto ZnO/CQDS.

Para la obtención del nanocompuesto de ZnO/CQDs se implementó un método hidrotermal, en el cual se emplearon hojas de Malva (hojas rosáceas) como fuente de carbono y Nitrato de Zinc como fuente de zinc. Al terminar la síntesis, se le realizaron análisis ópticos, morfológicos y estructurales, mediante MEB, DRX, espectroscopía FTIR y UV – Vis, que confirman la obtención de un nanocompuesto a base de carbono.

4.3.1 Microscopia electrónica de barrido.

La Figura 4.11 presenta las micrografías registradas por MEB del nanocompuesto de ZnO/CQDs a diferentes magnificaciones, (A) 10000X, (B) 20000X, (C) 40000X, (D) 50000X, (E) 80000X y (F) 100000X. En los apartados (A) y (B) se pueden observar estructuras dispersas de agregados con tamaño homogéneo en forma de flores, sin embargo, como se puede observar en el inciso (C), estas estructuras tienen entre si agregados del nanocompuesto conformando cada flor individual, esto puede ser debido a la alta reactividad provocada por su tamaño nanométrico. Por otra parte, en los apartados (D), (E) y (F), se pueden observar partículas de tamaño inferior a los 20 nm, conformando cada uno de los pétalos en la flor formada debido a la agregación de las mismas. Es importante señalar que este tipo de morfología no ha logrado ser identificada en otros trabajos de investigación. El mecanismo de crecimiento es complicado de mencionar, no obstante, los agentes ligandos presentes en la flor de malva podrían estar involucrados en el proceso de crecimiento.

En la Figura 4.12, se observan los resultados del mapeo químico elemental, los cuales confirman la presencia de C, Zn y O en el nanocompuesto, esto confirmado por medio de un EDS adjunto a esta Figura 4.12.

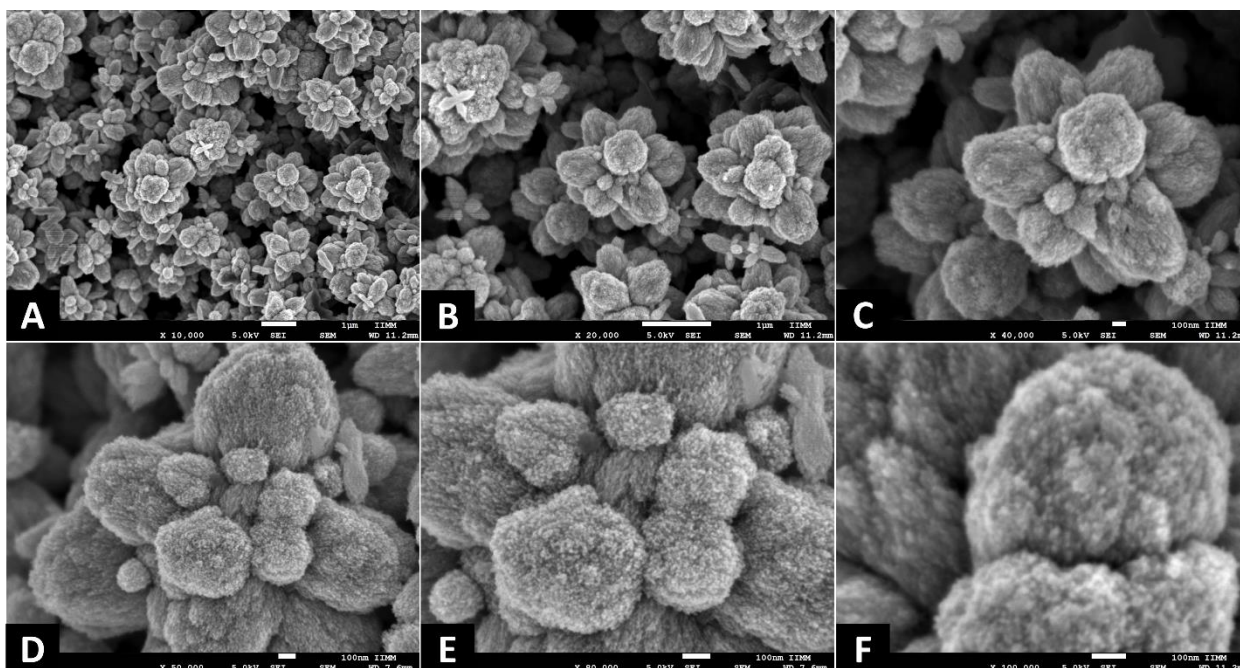


Figura 4. 11. Micrografías de las muestras de ZnO/CQDs obtenidas por MEB.

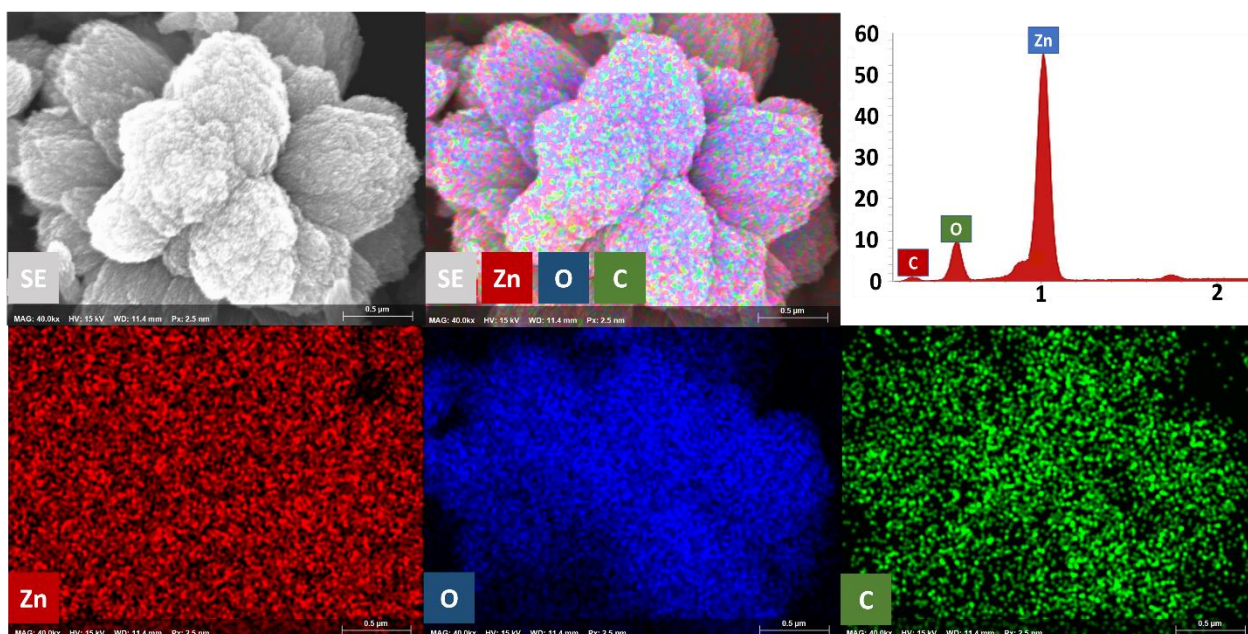


Figura 4. 12. Mapeo químico elemental y EDS de la muestra de Nanocompuesto CQDs/ZnO.

4.3.2 Difracción de rayos X

En la Figura 4.13 se muestra el difractograma obtenido del nanocompuesto ZnO/CQDs, en la cual, pueden observarse picos bien definidos en los ángulos $2\theta = 31.88^\circ, 34.58^\circ, 36.39^\circ, 47.74^\circ, 56.80^\circ, 63.15^\circ, 66.63^\circ, 68.23^\circ$ y 69.36° , respectivamente, estos debido a la difracción de los planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) y (201), característicos de la estructura cristalina hexagonal tipo wurtzita del ZnO cuyo grupo espacial y parámetros de red son P63mc (186) y $a = 3.2417 \text{ \AA}$, $c = 5.1876 \text{ \AA}$ respectivamente, de acuerdo con la hoja de datos (JCPDS) N° 01 079 0205. Por otra parte, se pueden observar diferencias como el mayor crecimiento de los planos (002) en el ZnO del nanocompuesto en comparación con el ZnO puro, esto puede ser debido a la influencia de los CQDs como semillas de crecimiento en donde los planos (002) del ZnO tienen una preferencia de crecimiento, por otra parte, la diferencia de tamaños, siendo más pequeño el tamaño de cristal del nanocompuesto que el ZnO por individual, ya que el nanocompuesto presenta un tamaño de cristalito de aproximadamente 17 nm y el nanocompuesto uno tamaño de 31 nm, respectivamente, obtenido también por medio de un programa llamado EVA, utilizando la fórmula de Debye Scherrer, como se muestra en la Figura 4.14.

El tamaño de cristal más pequeño, en comparación con el ZnO puro, y el crecimiento preferencial de los planos cristalinos (002) del ZnO, pueden ser debido a la interacción de los CQDs con el proceso de crecimiento de las NPs ZnO en el proceso de síntesis, además de su interacción con los compuestos presentes en la flor de malva usada como precursor para la obtención de los CQDs, presentando influencia en la reducción y formación de las nanopartículas ZnO.

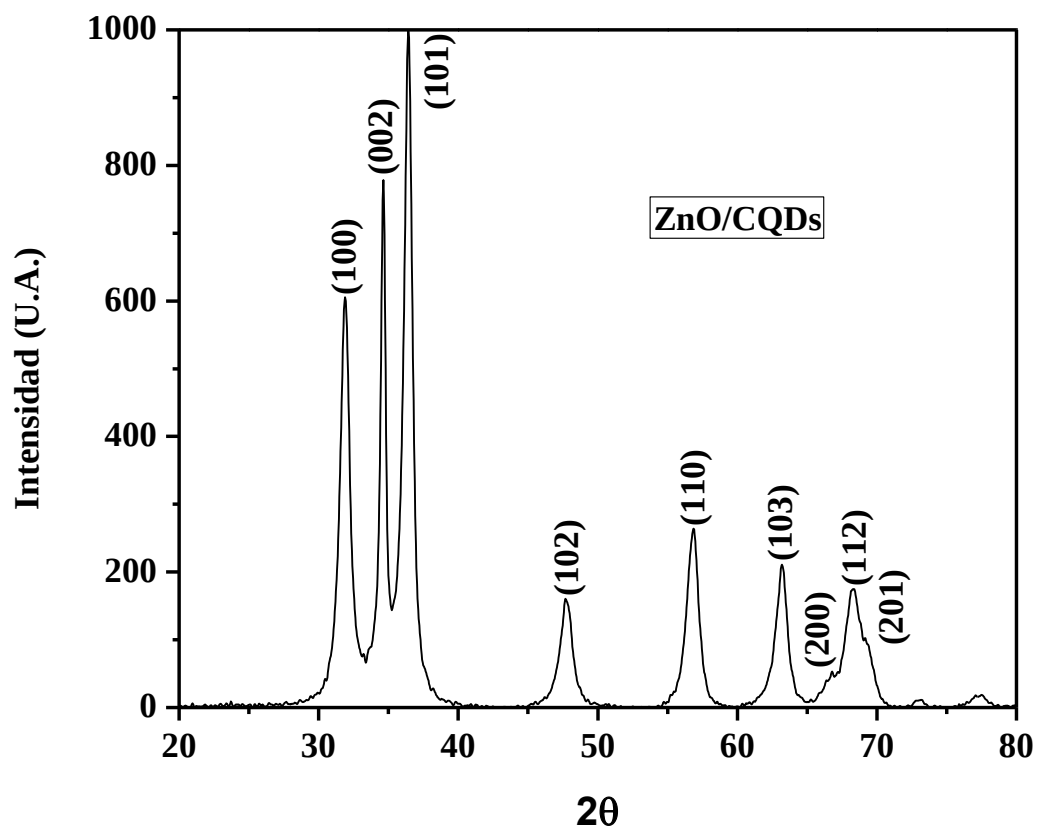


Figura 4. 13. Difractograma de RX de la muestra de ZnO/CQDs.



Figura 4. 14. Análisis de tamaño de cristalito obtenido por EVA.

4.3.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier.

En la Figura 4.15 se muestra el espectro FTIR del nanocompuesto ZnO/CQDs, donde se observa una banda de absorción amplia cerca de 3410 cm^{-1} la cual es, asignada a las vibraciones de estiramiento O-H. Por otra parte, en el espectro de los CQDs, un pico a 1645 cm^{-1} puede atribuirse al enlace C=C de los grupos aromáticos. En el espectro dos picos característicos típicos cerca de 436 y 553 cm^{-1} pueden corresponder al enlace Zn-O de ZnO. Sin embargo, en el espectro se muestra la presencia de un nuevo pico cerca de 900 cm^{-1} probablemente debido al enlace Zn-O-C, aunque no se logra confirmar mediante DRX. Todos los resultados de FTIR anteriores indicaron que el grupo carboxilo de las CQDs reaccionó con éxito con el grupo hidroxilo de ZnO durante el proceso de reacción.

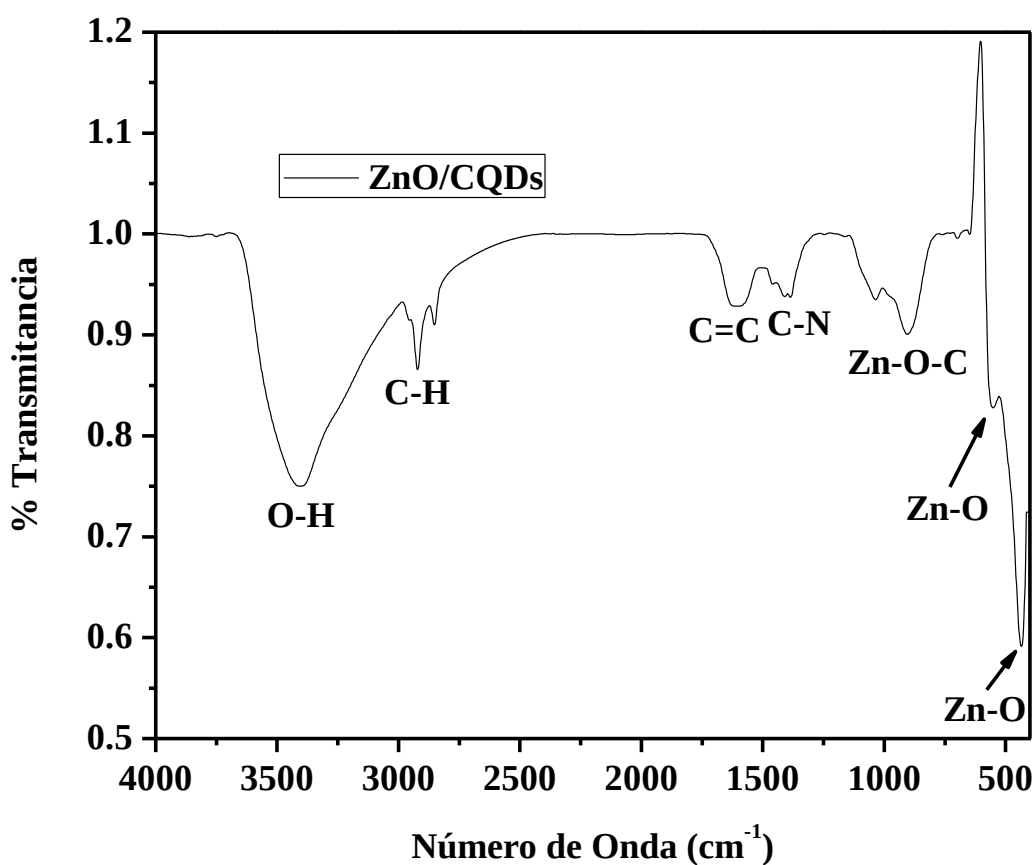


Figura 4. 15. Espectro Infrarrojo de los polvos de ZnO/CQDs.

4.3.4 Espectroscopía UV – Vis.

La Figura 4.16 muestra el espectro UV – Vis de la muestra híbrida ZnO/CQDs, en el que se puede observar un pico de absorción excitónica en aproximadamente 299 y 360 nm, ($E_g = 4.1$ y 3.4 eV, respectivamente, aplicando la ecuación de Planck (Ec. 2)) los cuales corresponden a los materiales utilizados, por ejemplo, debido a las transiciones electrónicas $\pi - \pi^*$ debidas a la presencia de los grupos funcionales C-C en CQDs. Estos resultados son comparables con los obtenidos por Bharathi y col [44], donde reportan picos de absorción en 290 y 350 nm, la contrastación de estos resultados nos indica la exitosa obtención del nanocompuesto ZnO/CQDs.

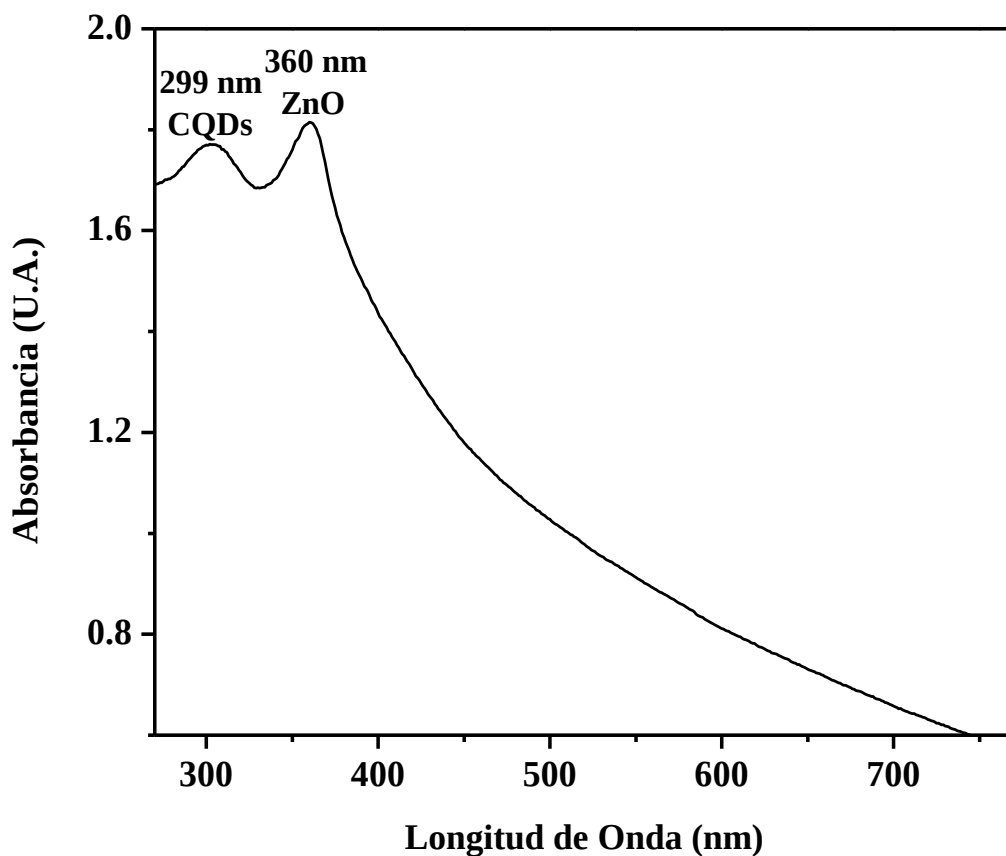


Figura 4. 16. Espectro UV - Vis del nanocompuesto de ZnO/CQDs obtenido por un método hidrotermal.

4.4 Degradación de Azul de metileno.

Las figuras 4.17 y 4.18 muestran las gráficas de degradación de colorante AM, utilizando el nanocompuesto CQDs/ZnO y las NPs ZnO bajo irradiación de luz solar, respectivamente. En la figura 4.17 se observa como primer indicativo del aumento de eficiencia, la solución ZnO/CQDs – AM, terminando en un tiempo promedio de 40 min antes que la solución de ZnONPs – AM (Figura 4.18). Esto en igualdad de condiciones de exposición. En la Figura 4.17 podemos observar cómo se generó una mayor degradación en los primeros 20 min de exposición a la luz solar, y una posterior disminución en la velocidad de degradación pasado este tiempo, esto puede deberse a la adsorción del colorante en la superficie del material debido a la contaminación por la interacción de compuestos de carbon con los compuestos degradados en el medio, sin embargo, es notorio un aumento en la eficiencia de degradación en comparación con el ZnO por individual, (Figura 4.18) el cual tardó 2 h para obtener el mismo grado de degradación, mientras que mediante el uso del nanocompuesto degradó el mismo porcentaje en tan solo 1 h con 20 min.

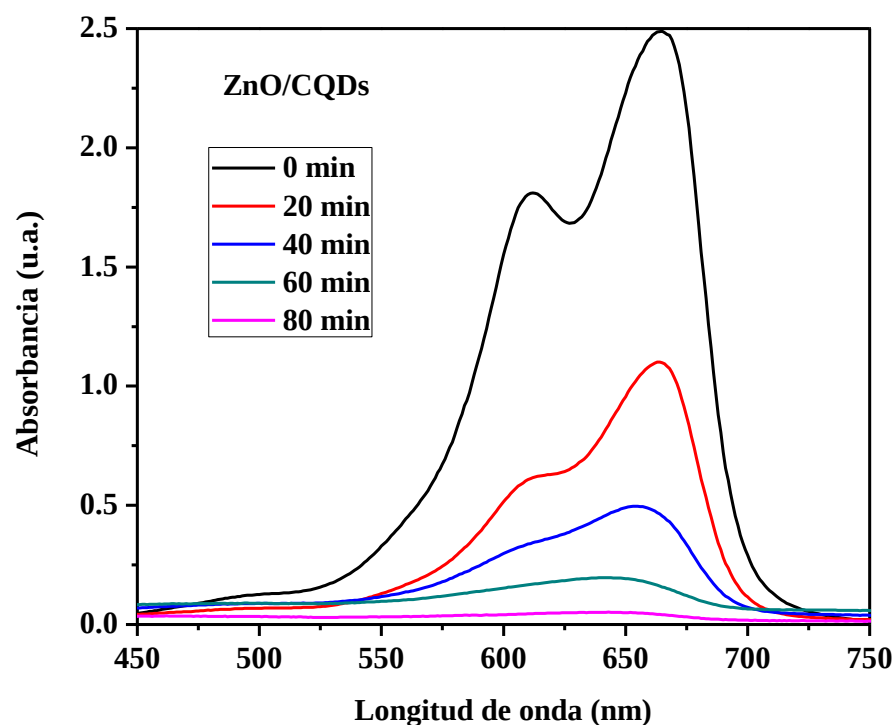


Figura 4. 17. Degradación de AM usando ZnO/CQDs como fotocatalizador.

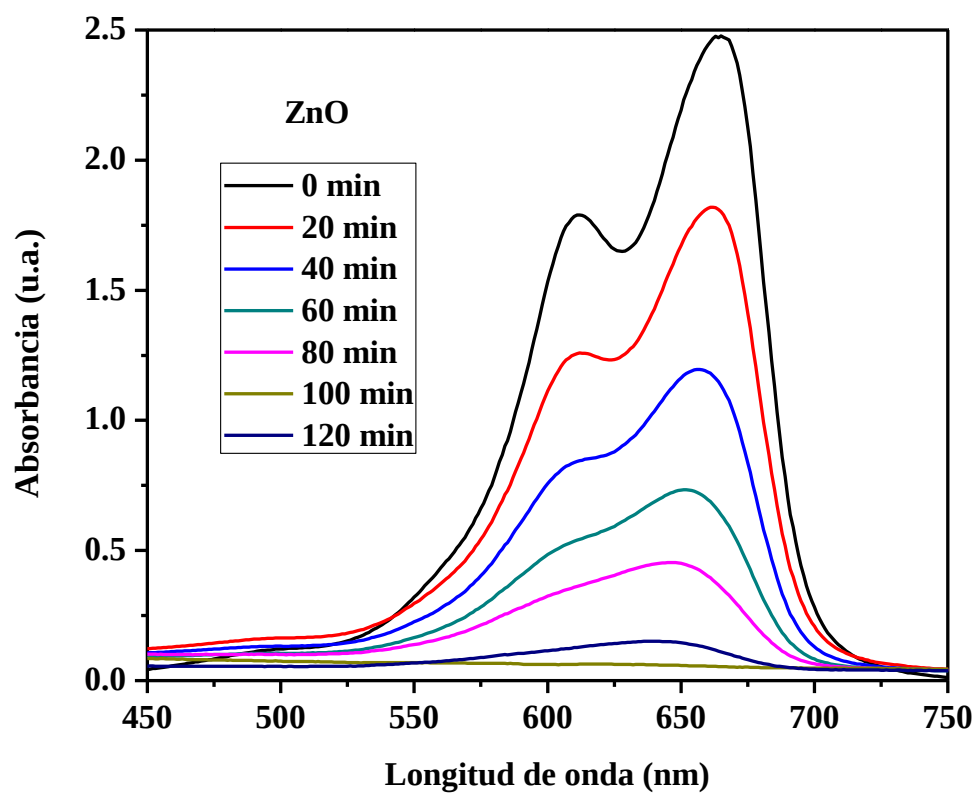


Figura 4. 18. Degradación de AM usando ZnO como fotocatalizador.

Conclusiones

Fue posible obtener un nanocompuesto capaz de aumentar la eficiencia de las nanopartículas de óxido de zinc, esto por medio de un método sencillo y reproducible, lo que nos brinda una excelente opción para su futura aplicación en celdas fotovoltaicas. Es importante mencionar que se lograron obtener los materiales por individual, con buenas propiedades, como lo son los CQDs fluorescentes, obtenidos por medio de un método hidrotermal a partir de flor de malva (Flor de coloración rosácea), siendo este un método sencillo y de bajo costo, y que, aporta una nueva fuente de carbono para la obtención de estos nanomateriales a base CQDs.

Entre los logros obtenidos en esta investigación se destacan los siguientes:

- Fue posible la obtención de los puntos cuánticos de carbono por medio de un método sencillo, eficiente y de bajo costo.
- Se sintetizaron nanopartículas de ZnO de tamaño inferior a 40 nm por un método sencillo y reproducible.
- Fue sintetizado con éxito el nanocompuesto (ZnO/CQDs) planteado, llenando las expectativas deseadas ya que este presenta propiedades degradativas mejoradas en comparación con su contraparte individual (NPs ZnO). Además de presentar homogeneidad, estabilidad y bajo costo. Sin embargo, es importante mencionar que este puede ser usado como material para la construcción de celdas fotovoltaicas debido a su mejora en la eficiencia de degradación en comparación con las NPs ZnO, además de una amplia banda de absorción.
- Se consiguió una mayor eficiencia de degradación del colorante Azul de Metileno (AM), en comparación con las nanopartículas de ZnO por individual, al agregarle los CQDs y formando un nanocompuesto ZnO/CQDs. Esto debido al ensanchamiento de las bandas de absorción y la posible disminución en la recombinación que presentan las NPs de ZnO.

Referencias Bibliográficas

- [1] troyuk, A. L., Shvalagin, V. V., & Kuchmii, S. Y. (2005). Photochemical synthesis and optical properties of binary and ternary metal–semiconductor composites based on zinc oxide nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173(2), 185–194. doi: 10.1016/j.jphotochem.2005.02.
- [2] McLaren, A., Valdes-Solis, T., Li, G., & Tsang, S. C. (2009). Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity. *Journal of the American Chemical Society*, 131(35), 12540–12541. doi:10.1021/ja9052703.
- [3] Akyol, A., Yatmaz, H. C., & Bayramoglu, M. (2004). Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 54(1), 19–24. doi: 10.1016/j.apcatb.2004.05.021.
- [4] Zhang, Z., Shao, C., Li, X., Zhang, L., Xue, H., Wang, C., & Liu, Y. (2010). Electrospun Nanofibers of ZnO–SnO₂ Heterojunction with High Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7920–7925. doi:10.1021/jp100262q.
- [5] Fu, H., Xu, T., Zhu, S., & Zhu, Y. (2008). Photocorrosion Inhibition and Enhancement of Photocatalytic Activity for ZnO via Hybridization with C60. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 8064–8069. doi:10.1021/es801484x.
- [6] Zhang, H., Zong, R., & Zhu, Y. (2009). Photocorrosion Inhibition and Photoactivity Enhancement for Zinc Oxide via Hybridization with Monolayer Polyaniline. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), 4605–4611. doi:10.1021/jp810748u.
- [7] Mu, J., Shao, C., Guo, Z., Zhang, Z., Zhang, M., Zhang, P., ... Liu, Y. (2011). High Photocatalytic Activity of ZnO–Carbon Nanofiber Heteroarchitectures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(2), 590–596. doi:10.1021/am101171a.
- [8] Yu, H., Zhang, H., Huang, H., Liu, Y., Li, H., Ming, H., & Kang, Z. (2012). ZnO/carbon quantum dots nanocomposites: one-step fabrication and superior photocatalytic ability for toxic gas degradation under visible light at room temperature. *New Journal of Chemistry*, 36(4), 1031. doi:10.1039/c2nj20959d
- [9] Wang, X., Cao, L., Lu, F., Mezziani, M. J., Li, H., Qi, G., ... Sun, Y.-P. (2009). Photoinduced electron transfers with carbon dots. *Chemical Communications*, (25), 3774. doi:10.1039/b906252a
- [10] Liu, X., Zhang, J., Yang, T., Wang, L., Kang, Y., Wang, S., & Wu, S. (2012). Self-assembled hierarchical flowerlike ZnO architectures and their gas-sensing properties. *Powder Technology*, 217, 238–244. doi: 10.1016/j.powtec.2011.10.032
- [11] Li, Y., Zhang, B.-P., Zhao, J.-X., Ge, Z.-H., Zhao, X.-K., & Zou, L. (2013). ZnO/carbon quantum dots heterostructure with enhanced photocatalytic properties. *Applied Surface Science*, 279, 367–373. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.04.114.
- [12] Mehta, V. N., Jha, S., & Kailasa, S. K. (2014). One-pot green synthesis of carbon dots by using *Saccharum officinarum* juice for fluorescent imaging of bacteria (*Escherichia coli*) and yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) cells. *Materials Science and Engineering: C*, 38, 20–27.
- [13] Zhou, J., Booker, C., Li, R., Zhou, X., Sham, T. K., Sun, X., & Ding, Z. (2007). An electrochemical avenue to blue luminescent nanocrystals from multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). *Journal of the American Chemical Society*, 129(4), 744–745.

- [14]Park, S. Y., Lee, H. U., Park, E. S., Lee, S. C., Lee, J. W., Jeong, S. W., ... & Lee, J. (2014). Photoluminescent green carbon nanodots from food-waste-derived sources: large-scale synthesis, properties, and biomedical applications. *ACS applied materials & interfaces*, 6(5), 3365-3370.
- [15]Wang, W., Ni, Y., & Xu, Z. (2015). One-step uniformly hybrid carbon quantum dots with highreactive TiO₂ for photocatalytic application. *Journal of Alloys and Compounds*, 622, 303-308.
- [16]Mendoza Uribe, G., & Rodríguez-López, J. L. (2007). La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso. *Perfiles latinoamericanos*, 14(29), 161-186.
- [17]Ramsden, J. (2005). Chapter 1. What is Nanotechnology? *Nanotechnology Perceptions*, 1, 3-17. doi:10.4024/N03RA05/01.01
- [18]Menezes, G. A., Menez, P. S., & Meneze, C. (2011). Nanoscience in diagnostics: A short review. *Internet Journal of Medical Update-EJOURNAL*, 6(1).
- [19]Bhushan, B. (2017). Introduction to nanotechnology. In *Springer handbook of nanotechnology* (pp. 1-19). Springer, Berlin, Heidelberg
- [20]A, A. (2011). Chapter - INTRODUCTION TO NANOMATERIALS. In (pp. 76).
- [21]Kolahalam, L. A., Viswanath, I. K., Diwakar, B. S., Govindh, B., Reddy, V., & Murthy, Y. L. N. (2019). Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings*, 18, 2182-2190.
- [22]Roco, M. C. (1999). Nanoparticles and nanotechnology research. *Journal of Nanoparticle Research*, 1(1), 1.
- [23]Varghese, R. J., Parani, S., Thomas, S., Oluwafemi, O. S., & Wu, J. (2019). Introduction to nanomaterials: synthesis and applications. In *Nanomaterials for solar cell applications* (pp. 75-95). Elsevier.
- [24]Feng, S., & Xu, R. (2001). New Materials in Hydrothermal Synthesis. *Accounts of Chemical Research*, 34(3), 239–247. doi:10.1021/ar0000105.
- [25]Wang, Y., & Hu, A. (2014). Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(34), 6921. doi:10.1039/c4tc00988f
- [26]Vollath, D. (2008). Nanomaterials an introduction to synthesis, properties and application. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7(6), 865-870.
- [27]Omanović-Miklićanin, E., Badnjević, A., Kazlagić, A., & Hajlovac, M. (2020). Nanocomposites: A brief review. *Health and Technology*, 10(1), 51-59.
- [28]Juárez, B. (2011). Nanopartículas semiconductoras coloidales y aplicaciones. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (No. 3, pp. 229-236). Real Sociedad Española de Química.
- [29]Seara Martínez, M. (2019). Escalado de la producción de nanomateriales de grafeno/óxidos metálicos para su uso como electrodos en supercondensadores.
- [30]Wang, R., Lu, K. Q., Tang, Z. R., & Xu, Y. J. (2017). Recent progress in carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(8), 3717-3734.
- [31]Zhang, Z., Zheng, T., Li, X., Xu, J., & Zeng, H. (2016). Progress of carbon quantum dots in photocatalysis applications. *Particle & Particle Systems Characterization*, 33(8), 457-472.
- [32]Heng, Z. W., Chong, W. C., Pang, Y. L., & Koo, C. H. (2021). An overview of the recent advances of carbon quantum dots/metal oxides in the application of heterogeneous photocatalysis in

- photodegradation of pollutants towards visible-light and solar energy exploitation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(3), 105199. doi: 10.1016/j.jece.2021.105199
- [33] Sharma, S., Mehta, S. K., & Kansal, S. K. (2017). N doped ZnO/C-dots nanoflowers as visible light driven photocatalyst for the degradation of malachite green dye in aqueous phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 699, 323-333.
- [34] Lee, K. M., Lai, C. W., Ngai, K. S., & Juan, J. C. (2016). Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water research*, 88, 428-448.
- [35] You, J., Guo, Y., Guo, R., & Liu, X. (2019). A review of visible light-active photocatalysts for water disinfection: features and prospects. *Chemical engineering journal*, 373, 624-641.
- [36] Rathnasamy, R., Thangasamy, P., Thangamuthu, R., Sampath, S., & Alagan, V. (2017). Green synthesis of ZnO nanoparticles using Carica papaya leaf extracts for photocatalytic and photovoltaic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(14), 10374–10381. doi:10.1007/s10854-017-6807-8.
- [37] Talam, S., Karumuri, S. R., & Gunnam, N. (2012). Synthesis, characterization, and spectroscopic properties of ZnO nanoparticles. *International Scholarly Research Notices*, 2012.
- [38] Duraimurugan, J., Shanavas, S., Ramesh, R., Acevedo, R., Anbarasan, P. M., & Maadeswaran, P. (2020). Hydrothermal assisted phytofabrication of zinc oxide nanoparticles with different nanoscale characteristics for the photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Optik*, 202, 163607.
- [39] Lim, H., Liu, Y., Kim, H. Y., & Son, D. I. (2018). Facile synthesis and characterization of carbon quantum dots and photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 660, 672–677. doi: 10.1016/j.tsf.2018.04.019.
- [40] Arumugham, T., Alagumuthu, M., Amimodu, R. G., Munusamy, S., & Iyer, S. K. (2020). A sustainable synthesis of green carbon quantum dot (CQDS) from Catharanthus roseus (white flowering plant) leaves and investigation of its dual fluorescence responsive behavior in multi-ion detection and biological applications. *Sustainable Materials and Technologies*, 23, e00138. doi: 10.1016/j.susmat. 2019.e00138
- [41] Surendran, P., Lakshmanan, A., Vinitha, G., Ramalingam, G., & Rameshkumar, P. (2019). Facile preparation of high fluorescent carbon quantum dots from orange waste peels for nonlinear optical applications. *Luminescence*.
- [42] Bozetine, H., Wang, Q., Barras, A., Li, M., Hadersi, T., Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2016). Green chemistry approach for the synthesis of ZnO–carbon dots nanocomposites with good photocatalytic properties under visible light. *Journal of Colloid and Interface Science*, 465, 286–294. doi: 10.1016/j.jcis.2015.12.001
- [43] Alarfaj, N. A., El-Tohamy, M. F., & Oraby, H. F. (2020). New immunosensing-fluorescence detection of tumor marker cytokeratin-19 fragment (CYFRA 21-1) via carbon quantum dots/zinc oxide nanocomposite. *Nanoscale research letters*, 15(1), 1-14.
- [44] Gao, D., Zhao, P., Lyu, B., Li, Y., Hou, Y., & Ma, J. (2020). Carbon quantum dots decorated on ZnO nanoparticles: An efficient visible-light responsive antibacterial agents. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(8), e5665.
- [45] Bharathi, D., Krishna, R. H., Singh, V., Kottam, N., & Siddlingeshwar, B. (2017). One pot synthesis of C-dots and study on its interaction with nano ZnO through fluorescence quenching. *Journal of Luminescence*, 190, 328-334.