



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**Síntesis y purificación de puntos cuánticos de carbono,
para su posible aplicación en celdas solares**

Tesis que presenta

Karla Ivonne Torres Colunga

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias Ambientales

Director de tesis:

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz

San Luis Potosí, S.L.P., 23 de febrero de 2023



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis y purificación de puntos cuánticos de carbono, para su posible aplicación en celdas solares**” presentada para obtener el Grado de Maestra en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Karla Ivonne Torres Colunga** y aprobada el **23 de febrero de 2023** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Director de la tesis

Dra. Mónica Galicia García
Miembro del Comité Tutorial

Dr. José Rene Rangel Méndez
Miembro del Comité Tutorial



Créditos institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Procesos Físicoquímicos de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz.

Durante la realización del trabajo la autora recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología No. 1080089 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C. Además, el proyecto de tesis fue financiado por el proyecto 245467 denominado “Materiales híbridos nanoestructurados y multifuncionales como electrodos para celdas solares” correspondiente a la convocatoria CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA 2014-02

La autora recibió un apoyo económico por parte de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., para la difusión de resultados en un Congreso Nacional.

Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen

Dedicatorias

*Dedico esta tesis de maestría a mis **padres**, Trinidad y Ernesto, por impulsarme siempre a seguir mis sueños e impulsarme incondicionalmente en cada una de las decisiones que tomo. Gracias por sus palabras de motivación que me encontraba insegura por algo y siempre haber confiado en mí. Gracias por enseñarme a ser segura, perseverante con cada cosa que realizo y por cada uno de sus consejos brindados a lo largo de mi vida.*

*A mi **hermana**, Mayela que siempre ha estado junto a mí y es una de las personas que más amo y admiro. Gracias por todo tu cariño, cuidados, compañía incondicional, todos y cada uno de tus consejos y por creer que puedo lograr grandes cosas.*

*A mis **amigos**, Janet, Jessica, Andrea Najath, Jorge, Paco y Chris; que han sido como mis hermanos. Gracias por todo su apoyo a lo largo de este proyecto, por su manera de ver la vida e impulsarme a ser una mejor persona para superarme día tras día. Gracias por su apoyo moral y por todas las veces que cuando me encontraba baja de ánimo o estresada, siempre me confortaron e inclusive me daban críticas constructivas sobre mi trabajo cada que se los enseñaba.*

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el recurso financiero otorgado para concretar mis estudios de posgrado.

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT); en especial, a la División de Ciencias Ambientales por acogerme durante dos años y por la infraestructura facilitada para la realización del presente trabajo de investigación.

Al Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz por abrirme las puertas para formar parte de su grupo de trabajo, por su apoyo y consejos para la comprensión de este proyecto, por su paciencia, guía y motivación para mejorar cada día.

Al Dr. José René Rangel Méndez y a la Dra. Mónica Galicia García por su invaluable apoyo, disposición y sus importantes contribuciones a este trabajo.

Al Dr. Carlos Antonio Pineda Arellano del Centro de Investigaciones en Óptica A.C. por todo su apoyo y asesoría durante la estancia para la realización de los experimentos de celdas solares.

A los técnicos de la División de Ciencias Ambientales: Ing. Ma. del Carmen Rocha, M.C. Guillermo Vidriales, y a la Dra. Elizabeth Isaacs por su apoyo incondicional para la realización de este trabajo y por su disposición, consejos y amistad.

A la L.P. Verónica Zárate Chávez del Laboratorio Nacional de biotecnología agrícola, médica y ambiental (LANBAMA) y a los Dr. Ignacio G. Becerril Juárez y Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), por los recursos facilitados durante la parte experimental de este trabajo; en especial, gracias al Dr. Ignacio G. Becerril Juárez por su apoyo y disposición durante la sesión de espectroscopia Raman.

A todos mis compañeros de electroquímica y de la División de Ciencias Ambientales: Cristopeer Thomas, Andrea Susana, David Ricardo, Casandra Valencia, Miguel Olvera, Jonathan Ruiz, Enoé Rodríguez, Uriel Pedroza y Patricia Olmos, por los conocimientos, consejos y momentos compartidos. por todo su apoyo en el laboratorio y sus consejos tanto académicos como personales cada que estaba con ellos. A ustedes los considero como mis maestros, gracias por compartirme sus anécdotas y sus consejos para siempre dar lo mejor de mi tanto en el laboratorio como en mi forma de explicar los temas.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis.....	ii
Créditos institucionales.....	iii
Dedicatorias	v
Agradecimientos.....	vi
Lista de tablas.....	ix
Lista de figuras.....	x
Abreviaturas	xiii
Resumen	xv
Abstract.....	xvi
1. Introducción	1
2. Antecedentes.....	4
2.1. Nanomateriales: concepto y clasificación.....	4
2.2. Nanomateriales a base de carbono	6
2.2. Puntos cuánticos de carbono (CQD)	7
2.2.1. Propiedades ópticas de los CQD	8
2.2.2. Métodos de síntesis de CQD	11
2.2.3. Síntesis de CQD a partir de residuos orgánicos	16
2.2.4. Purificación de CQD.....	18
2.2.5. Técnicas de caracterización.....	21
2.3. Propiedades electroquímicas de los CQD.....	24
2.4. Energía solar fotovoltaica	25
2.4.1. Teoría de bandas de los semiconductores	25
2.4.2. Celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC)	29
2.4.3. CQD como sensibilizadores de fotoánodo para CQDSSC	31
3. Justificación	33
4. Hipótesis y objetivos	35
4.1. Hipótesis	35
4.2. Objetivo general	35
4.3. Objetivos específicos	35
5. Materiales y métodos	36
5.1. Materiales y sustancias.....	36

5.2. Preparación de la biomasa y caracterización	36
5.2. Síntesis de puntos cuánticos de carbono, utilizando cáscara de naranja como fuente de carbono.....	37
5.3. Purificación de puntos cuánticos de carbono.....	37
5.4. Caracterización fisicoquímica de los puntos cuánticos de carbono.....	38
5.5. Pruebas fotoelectroquímicas de puntos cuánticos de carbono	39
5.5.1. Fabricación de fotoánodos sensibilizados con CQD	39
5.5.2. Ensamblaje de las celdas solares sensibilizadas con CQD	40
5.6. Caracterización	40
5.6.1. Caracterización electroquímica de los electrodos sensibilizados	40
5.6.2. Rendimiento y caracterización de CQD/TiO ₂ en una celda solar sensibilizadas	41
6. Resultados y discusión.....	42
6.1. Caracterización de la cáscara de naranja	42
6.2. Caracterización de los CQD por espectroscopía UV-Vis	46
6.2. Distribución de tamaño y potencial zeta	50
6.3. Caracterización morfológica y estructural	52
6.4. Punto de Carga Cero (PCC) y distribución de pKas	58
6.5. Propiedades fotoelectroquímicas de los puntos cuánticos de carbono	61
6.5.1. Fotoelectroquímica de los electrodos de CQD/TiO ₂	61
6.5.2. Rendimiento y caracterización de la celda CQDSSC	68
7. Conclusiones	74
8. Perspectivas	76
9. Referencias.....	77
ANEXOS.....	88

Lista de tablas

Tabla 2.1. <i>Puntos cuánticos de carbono obtenidos a partir de diferentes fuentes de carbono y sus propiedades.</i>	18
Tabla 6.1. <i>Composición de la biomasa lignocelulósica (cáscara de naranja)</i>	43
Tabla 6.2. <i>CHONS para la cáscara de naranja sin lavar (CN) y lavada (CNL)</i>	45
Tabla 6.3. <i>Diámetro de las partículas, obtenido por análisis de dispersión dinámica de luz (DLS)</i>	51
Tabla 6.4. <i>Banda de energía de los niveles HOMO y LUMO para los electrodos de FTO, TiO₂ (P₂₅) y CQD/TiO₂</i>	68
Tabla 6.5. <i>Parámetros experimentales de CQDSSC ensambladas</i>	71
Tabla 6.6. <i>Parámetros celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de carbono</i>	73

Lista de figuras

Figura 2.1. Representación esquemática de las dimensiones 0D, 1D, 2D y 3D de los nanomateriales carbonosos.....	5
Figura 2.2. Diferentes estructuras alótropas de carbono a escala nanométrica.....	6
Figura 2.3. (A) Muestras de CQD bajo irradiación UV de 365 nm. (B) Espectro de emisión de fotoluminiscencia (PL) correspondiente a las muestras de CQD.....	9
Figura 2.4. Métodos generales de síntesis de CQD.....	12
Figura 2.5. Mecanismo de formación de las partículas de CQD, utilizando cáscara de naranja en polvo como fuente de carbono.....	16
Figura 2.6. Demostración esquemática del mecanismo por exclusión de tamaño mediante ultrafiltración secuencial.	20
Figura 2.7. Mecanismo de filtración empleando membranas de ultrafiltración.....	21
Figura 2.8. Imagen TEM de un Punto de Carbono.....	22
Figura 2.9. Espectro Raman de un punto de carbono.....	23
Figura 2.10. Espectro FT-IR de un punto de carbono.....	23
Figura 2.11. Representación de un átomo conforme al modelo de Bohr.	26
Figura 2.12. Estructura de las bandas de un semiconductor, donde EF: energía de Fermi.	27
Figura 2.13. Tipos de semiconductores: intrínseco, tipo-n y tipo-p. EF: energía de Fermi; EC: energía banda de conducción; EV: energía banda de valencia; ED: energía de nivel de la impureza donadora y EA: energía de nivel de la impureza aceptora.	28
Figura 2.14. Estructura general de una celda solar sensibilizada por colorante (DSSC)...	29
Figura 2.15. Principio de operación de una celda sensibilizada por colorante (DSSC).	30
Figura 2.16. Intervalo de absorción del espectro electromagnético para el TiO ₂ y el TiO ₂ sensibilizado por CQD.....	32
Figura 3. Esquema general de la propuesta de investigación	34
Figura. 5.1. Esquema general de la metodología de síntesis y purificación de CQD	38
Figura. 6.1. Componentes de la estructura de la biomasa lignocelulósica.....	42
Figura 6.2. Caracterización de la cáscara de naranja sin lavar (CN) y lavada a concentración de HCl 0.1M (CNL0.1M) y HCl 1.0M (CNL1.0) mediante ICP-EOS. Muestras secadas a 60°C	44
Figura 6.3. Caracterización de la suspensión obtenida tras la síntesis hidrotermal y filtrada con 0.1 µm y 5 kD. Cáscara de naranja sin lavar (CN) y concentración de HCl 0.1 M (CNL0.1 M) y HCl 1.0 M (CNL1.0 M).....	46

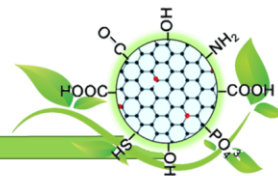
Figura 6.4. (A) Espectro de absorción UV-Visible de la suspensión obtenida tras la síntesis hidrotermal, filtrada con 0.1 μm y con membranas de flujo tangencial (30, 10 y 5 kD), (B) Imágenes de las muestras recolectadas bajo luz ultravioleta y luz diurna.....	47
Figura 6.5. Espectros de emisión de fluorescencia, (A) CQD<0.1 μm , λ_{ex} = 270 nm; (B) CQD<05 kD, λ_{ex} = 270 nm. * Condición experimental: concentración de la muestra de 0.01 mg CQD/mL a pH de 6.0 – 6.5.....	48
Figura 6.6. Espectros de emisión de fluorescencia de las suspensiones CQD<0.1 μm y CQD<5 kD. * Condición experimental: concentración de la muestra de 0.01 mg CQD/mL a pH de 6.0 – 6.5.....	49
Figura 6.7. Esquema de fenómenos luminiscentes.....	49
Figura 6.8. Espectro de FT-IR de la cáscara de naranja, (A) previo al tratamiento (CN) y (B) tras el tratamiento de lavado con HCl 0.1 M (CNL 0.1 M) y HCl 1 M (CNL 1.0 M)	53
Figura 6.9. Espectro de FT-IR de la solución inicial de CQD (CQD<0.1 μm) sintetizados a partir de cáscara de naranja lavada (CNL 1.0M)	54
Figura 6.10. Espectros FT-IR de los CQD tras la purificación mediante filtraciones secuenciales, la liofilización y la extracción con etanol.....	55
Figura 6.11. Espectros Raman de los CQD, (A) Filtrados CQD<05kD y (B) Liofilizados (CQD-L)	56
Figura 6.12. (A) Imagen TEM de los CQD-L a escala de 200 nm; (B) Imagen HRTEM de CQD-L a escala de 20 nm; (C) Espaciado interplanar de red cristalina, d_{100} =0.21 nm	57
Figura 6.13. Dibujo esquemático de la estructura del grafito. La distancia interplanar (d_{002}) corresponde a la distancia que existe entre las láminas gráficas que se encuentran en el plano (002). La distancia de franja de red (d_{100}) corresponde a la longitud de los enlaces entre átomos de carbono vecinos en el plano hexagonal (100).	57
Figura 6.14. Histograma de los diámetros de CQD-L, determinados por análisis de imágenes TEM, n=200.	58
Figura 6.15. (A) Curva de distribución de carga superficial de los CQD-L en función del pH. (B) Distribución de la constante de ionización para la muestra de CQD-L	60
Figura 6.16. Curvas de potencial de circuito abierto (E_{OCP}). E(V) vs. tiempo bajo oscuridad y excitación de 395 nm en solución 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s ⁻¹ para la película de TiO ₂	62
Figura 6.17. Curvas de potencial de circuito abierto (E_{OCP}), E(V) vs. tiempo bajo oscuridad y excitación de 395 nm en solución 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s ⁻¹ para la película de CQD/TiO ₂	63
Figura 6.18. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos en la oscuridad y bajo excitación de 395 nm, en solución de 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s ⁻¹ , para película de TiO ₂	64
Figura 6.19. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos en la oscuridad y bajo excitación de 395 nm, en solución de 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s ⁻¹ , para película de CQD / TiO ₂	64

Figura 6.20. Cronoamperometría en oscuridad y bajo excitación de 395 nm, en solución de 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s ⁻¹ . Curvas de respuesta de fotocorriente de TiO ₂ y CQD / TiO ₂	65
Figura 6.21. Curvas de voltamperometría cíclica en oscuridad en solución de 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s ⁻¹	66
Figura 6.22. Curvas de voltamperometría cíclica bajo excitación de 395 nm, en solución de 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s ⁻¹	67
Figura 6.23. Banda de energía de los niveles HOMO y LUMO de los electrodos de FTO, TiO ₂ (P ₂₅) y CQD/TiO ₂	68
Figura 6.24. Diagrama de funcionamiento de una CQDSSC donde se muestran los estados excitados (CQD*) y oxidado (CQD ⁺) de los puntos cuánticos de carbono, así como el paso de electrones.....	69
Figura 6.25. Curvas J-V del comportamiento de los materiales en celdas solares sensibilizadas ensambladas. Pruebas de Simulador Solar	71

Abreviaturas

°C	Grados centígrados
0D	Nanomateriales de dimensión cero
1D	Nanomateriales uni-dimensionales
2D	Nanomateriales bidimensionales
3D	Nanomateriales tridimensionales
CB	Banda de conducción (por sus siglas en inglés, Conduction Band)
CQD	Puntos Cuánticos de Carbono (por sus siglas en inglés, Carbon Quantum Dots)
CQD/TiO₂	Composito
CQDSSC	Celda solar sensibilizada por puntos cuánticos de carbono (por sus siglas en inglés, Carbon Quantum Dots-Sensitized Solar Cells)
DLS	Dispersión Dinámica de Luz (por sus siglas en inglés, Dynamic Light Scattering)
DSSC	Celda solar sensibilizada por colorante (por sus siglas en inglés, Dye Sensitized Solar Cell)
e⁻	Electrón
E_{bg}	Banda de energía prohibida (por sus siglas en inglés, Band Gap)
e⁻CB/h⁺VB	Par electrón-hueco
eV	Electrón volt
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo Transformada de Fourier
FTO	Óxido de Estaño dopado con Flúor
GEI	Gases de efecto invernadero
h	Hora
h⁺	Hueco
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado (por sus siglas en inglés, Highest Occupied Molecular Orbital=)
HR-TEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
hν	Fotón
ICP-OES	Espectrofotometría de Plasma Inducido
J	Densidad de corriente por unidad de área (mA/cm ²)
KWh	Kilo Watt por hora
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado (por sus siglas en inglés, Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
m²	Metro cuadrado
min	Minuto
NIR	Espectroscopía de Infrarrojo cerno
nm	Nanómetros
PCC	Punto de Carga Cero
pH	Potencial de hidrógeno

PL	Fotoluminiscencia
TEM	Microscopia electrónica de transmisión
TiO₂	Dióxido de Titanio
UV	Ultravioleta
UV 395 nm	Radiación Ultravioleta de 395 nm
UV-vis	Espectroscopía ultravioleta-visible
VB	Banda de valencia (por sus siglas en inglés, Valence Band)
λ	Longitud de onda (nm)

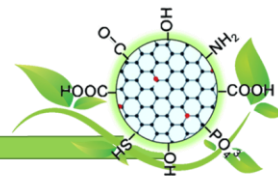


Resumen

Síntesis y purificación de puntos cuánticos de carbono, para su posible aplicación en celdas solares

El interés en los puntos cuánticos de carbono (CQD) ha ido en aumento desde su descubrimiento debido a su potencial para mejorar el rendimiento de las celdas solares. Entre las posibles aplicaciones de estos compuestos se encuentra su implementación en electrodos para celdas solares sensibilizadas que permitan el aprovechamiento de energías limpias como la solar. En este trabajo se propone estudiar la influencia de la conductividad de los CQD como sensibilizadores del TiO_2 (P_{25}) para la elaboración de fotoánodos de celdas solares. Se realizó la síntesis de CQD a partir de un tratamiento hidrotermal asistido por microondas, de cáscaras de naranja (residuo agroindustrial) empleadas como fuente de carbono, el lavado de cáscara de naranja y la purificación de CQD mediante separaciones secuenciales con membranas de flujo tangencial. La biomasa se caracterizó mediante análisis elemental (CHONS), ICP-OES, análisis de Fibras y espectroscopia FT-IR. Los CQD preparados presentaron una fluorescencia verde-azul, un diámetro promedio de partícula de 2.75 ± 0.77 nm y grupos carboxilo superficiales. El semiconductor de TiO_2 se impregnó con CQD y el compuesto resultante presentó un aumento de fotocorriente cuando fue expuesto a la luz UV y una disminución de su band gap (2.14 eV) en contraste con el electrodo de FTO (2.67 eV) y TiO_2 (P_{25}) (2.31 eV). Estos resultados son corroboran el papel de los CQD como fotosensibilizadores del TiO_2 . El compuesto CQD/ TiO_2 fue evaluado como fotoánodo dentro de una celda solar sensibilizada por puntos cuánticos de carbono (CQDSSC) y se probaron diversas metodologías en el ensamblado de la celda. La CQDSSC con mayor eficiencia de conversión (η) fue 0.0297% ($V_{oc} = 0.458$, $J_{sc} = 0.1342$, $FF = 0.3701$) a diferencia de los otros diseños que obtuvieron una menor eficiencia de conversión, $\eta = 0.0061$ ($V_{oc} = 0.426$, $J_{sc} = 0.0409$, $FF = 0.3848$, $R_s = 2,017.56 \Omega$).

PALABRAS CLAVE: Materiales a base de carbono, síntesis asistida por microondas, puntos cuánticos de carbono, filtraciones secuenciales, compuesto CQD/ TiO_2 , celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos de carbono (CQDSSC).

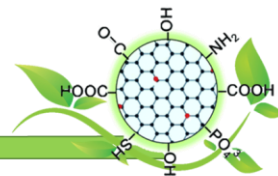


Abstract

Synthesis and purification of carbon quantum dots, for possible application in solar cells

The interest in carbon quantum dots (CQDs) has been increasing since their discovery due to their potential to improve the performance of solar cells. Among the possible applications of these compounds is their implementation in electrodes for sensitized solar cells that allow the use of clean energies such as solar energy. In this work we propose to study the influence of the conductivity of CQDs as sensitizers of TiO_2 (P_{25}) for the elaboration of solar cell photoanodes. CQD synthesis was performed through microwave-assisted hydrothermal treatment of orange peels (agro-industrial waste) used as carbon source, orange peel washing and CQD purification by sequential separations with tangential flow membranes. The biomass was characterized by elemental analysis (CHONS), ICP-OES, Fiber analysis and FT-IR spectroscopy. The prepared CQDs exhibited blue-green fluorescence, an average particle diameter of 2.75 ± 0.77 nm and surface carboxylic groups. The TiO_2 semiconductor was impregnated with CQDs, and the resulting composite presented an increased photocurrent when exposed to UV light and a decrease in its band gap (2.14 eV) in contrast to the FTO (2.67 eV) and TiO_2 (P_{25}) (2.31 eV) electrode. These results corroborate the role of CQDs as photosensitizers of TiO_2 . The CQD/ TiO_2 composite was evaluated as a photoanode within a carbon quantum dot sensitized solar cell (CQDSSC) and various methodologies were tested in the cell assembly. The CQDSSC with the highest conversion efficiency (η) was 0.0297% ($V_{oc} = 0.458$, $J_{sc} = 0.1342$, $FF = 0.3701$) as opposed to the other designs that obtained a lower conversion efficiency, $\eta = 0.0061$ ($V_{oc} = 0.426$, $J_{sc} = 0.0409$, $FF = 0.3848$, $R_s = 2,017.56 \Omega$).

KEYWORDS: Carbon-based materials, microwave-assisted synthesis, carbon quantum dots, sequential filtrations, CQD/ TiO_2 composite, carbon quantum dot sensitized solar cells (CQDSSC).



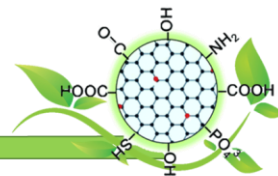
1. Introducción

En los últimos años se han realizado diversos estudios donde se ha evidenciado el aumento de la temperatura superficial promedio de la Tierra, debido al aumento de las concentraciones de Gases de Efecto Invernadero (GEI) presentes en la atmósfera; principalmente por el uso de combustibles fósiles no renovables como el carbón, y el petróleo crudo. Las emisiones antropogénicas de GEI han incrementado desde la etapa pre-industrial, impulsadas por el crecimiento económico y demográfico, propiciando cambios climáticos que tienen impactos en los ecosistemas naturales y en los seres humanos [1].

El último análisis obtenido mediante la red de observación *in situ* de la Vigilancia de la Atmósfera Global (VAG) de la Organización Mundial de la Salud (OMS) reportó que los promedios mundiales de las fracciones molares de dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O) alcanzaron nuevos niveles en 2019, al registrar 410.5 ± 0.2 , 1877 ± 2 y 221.0 ± 0.1 ppm, respectivamente. Estos corresponden al 148, 260 y 123% de los niveles pre-industriales, respectivamente [2] (ver Anexo 1).

Bajo el escenario del incremento poblacional, se estima que para el año 2050 la demanda mundial de energía total se duplicará y, la energía eléctrica se cuadruplicará para dicho año. Esto supone un aumento del 80% de las emisiones de CO_2 [3] por el uso de recursos fósiles para solventar la demanda energética poblacional. Para ello, se ha propuesto la implementación de alternativas como lo son las energías renovables o verdes para disminuir la generación de GEI en la atmósfera. Dentro de estas alternativas se encuentra la implementación de celdas solares, las cuales aprovechan la radiación solar incidente en la Tierra para convertirla en electricidad.

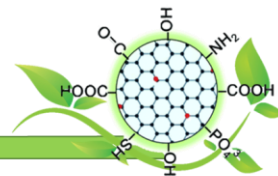
Actualmente, las celdas solares se están convirtiendo en una de las fuentes más importantes de electricidad generada como alternativa verde; además es el tercer método de energía más grande después de la energía hidráulica y la eólica [4]. En ese sentido, el estado de San Luis Potosí recibe radiaciones entre 3.66 – 7.17



kWh/m²/día (ver Anexo 2), lo cual lo hace potencialmente apto para el aprovechamiento de energía solar y la utilización de celdas solares debido a la radiación solar incidente sobre el territorio, la cual influye en el desempeño de estas. Sin embargo, algunas limitantes para su implementación se encuentran relacionadas a los elevados costos de inversión, altos costos de materiales y de mantenimiento.

Las celdas solares de tercera generación suelen emplear puntos cuánticos semiconductores inorgánicos, que contienen metales pesados, pequeñas moléculas orgánicas que necesitan disolventes peligrosos para su procesamiento o sensibilizadores de colorantes que se basan en complejos moleculares que contienen metales pesados [5]. Con el fin de hacer la energía solar un recurso más accesible en costos y trabajarla como una alternativa sostenible, se ha propuesto el uso de puntos cuánticos de carbono (CQD) obtenidos a partir del aprovechamiento de desechos de biomasa empleados como fuente de carbono.

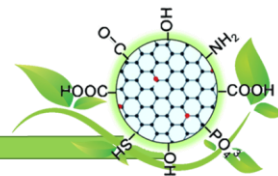
El crecimiento poblacional no sólo influye en la demanda de energía, sino también ha aumentado la demanda de alimentos, lo que da lugar a la acumulación de biomasa lignocelulósica generada a través de las prácticas agrícolas. Lamentablemente gran parte de la biomasa lignocelulósica a menudo es eliminada mediante la quema [6], es enterrada o se usa como alimento para algunos animales, lo que conduce a la contaminación ambiental y al no aprovechamiento de los recursos, como lo son los desechos agrícolas [7]. Recientemente, debido al agotamiento de los recursos no renovables y la problemática ambiental, las biomásas lignocelulósicas han ganado un interés creciente en la investigación al representar un recurso económico, renovable y abundante. Por lo tanto, la aplicación de la economía circular o bioeconomía (cuando se habla de recursos biológicos), ha ido en aumento en los últimos años y, la identificación de vías estratégicas son importantes para impulsar el desarrollo científico y tecnológico para la valorización y la gestión de los residuos agroindustriales [8]. Las enormes cantidades de biomasa lignocelulósica pueden aprovecharse como materia prima



para fines de valor agregado, como la generación de nanomateriales carbonosos para su aplicación en fuentes de energía renovable.

Este trabajo contribuye en la valorización económica de residuos lignocelulósicos, propiciando el minimizar su volumen, evitar alteraciones o contaminación en el ambiente en el que serían depositados y reducir los espacios de rellenos sanitarios y sitios de confinamiento. Además, emplear una fuente de carbono derivada de biomasa lignocelulósica, representa una novedosa estrategia de aprovechamiento de residuos para su posible utilización para la generación de nuevos materiales que puedan servir como componentes de tecnologías limpias.

En los siguientes capítulos nos introduciremos en los conceptos de nanomateriales, sus clasificaciones y obtención de estos, en particular nos enfocaremos en los puntos cuánticos de carbono (CQD), los cuales se caracterizan por tener tamaño nanométrico y han generado un gran interés en investigación científica; se han estudiado diversas de sus aplicaciones, entre las que se encuentra su aplicación en dispositivos para la conversión de la energía solar en eléctrica.



2. Antecedentes

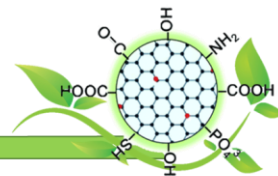
2.1. Nanomateriales: concepto y clasificación

Un nanomaterial es todo aquel material cuyo tamaño unitario oscila entre 1 y 100 nm; pueden ser de origen natural o sintetizados química, mecánica, física o biológicamente, adquiriendo diversas estructuras[9]. Además, poseen una amplia gama de aplicaciones debido a sus tamaños, formas, química superficial y su elevada área superficial. A nivel nanométrico, presentan propiedades como la fluorescencia, conductividad eléctrica y una reactividad química en función del tamaño de las partículas [10].

Los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro tipos [10–12]: nanomateriales inorgánicos, orgánicos, carbonosos, y aquellos basados en compuestos. Generalmente, los nanomateriales inorgánicos incluyen compuesto y/u óxidos metálicos. Ejemplos de nanomateriales inorgánicos son ZnO, CuO, TiO₂, SiO₂ y MgAl₂O₄. Los nanomateriales orgánicos se forman a partir de materiales orgánicos como, por ejemplo, las macromoléculas orgánicas. Entre los nanomateriales a base de carbono se encuentran los que tienen morfología de esferas, elipsoides o tubos huecos. En esta clasificación se encuentran los fullerenos, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, grafeno y las nanocebollas. Los nanomateriales compuestos son cualquier combinación de nanomateriales a base de metales, óxidos de metales, carbono y/o de base orgánica.

La clasificación de los nanomateriales se realiza principalmente en función de sus dimensiones estructurales. Según la geometría de las nanopartículas, pueden ser clasificados en dimensión cero (0D), unidimensionales (1D), bidimensionales (2D) o tridimensionales (3D) (Figura 2.1) [13]:

- Los nanomateriales de dimensión cero (0D) poseen un tamaño de nanoescala en todas las dimensiones (x,y,z). La representación más común de los nanomateriales 0D son las nanopartículas esféricas, las cuales pueden ser amorfas, monocristalinas o policristalinas. Las moléculas de tipo fullerenos



(C₆₀), puntos cuánticos de carbono (CQD) y nanocebollas (CNO), se consideran en esta clase.

- Los nanomateriales uni-dimensionales (1D) poseen un tamaño nanométrico en dos direcciones, mientras que la tercera tiene una longitud mayor a los 100 nm. Los nanotubos de carbono (CNT), los nanocables de metales u óxidos metálicos, las nanofibras de carbono y los materiales híbridos son los representantes habituales de esta categoría.
- Los nanomateriales bidimensionales (2D) son láminas de materiales atómicamente delgadas con una dimensión en la nanoescala, y las otras dos dimensiones tienen una longitud mayor que 100 nm. Las representaciones comunes de nanomateriales 2D que exhiben formas similares a placas son: nanopelículas, nanocapas de grafeno y óxido de grafeno.
- Los nanomateriales tridimensionales (3D) son materiales que no se limitan a la nanoescala en ninguna de sus dimensiones. Poseen tres dimensiones superiores a 100 nm. Suelen tener una estructura nanocristalina o cuentan con características a nanoescala. Algunos nanomateriales de este tipo son el grafito, estructuras orgánicas metálicas, aerogeles, nanodiamantes.

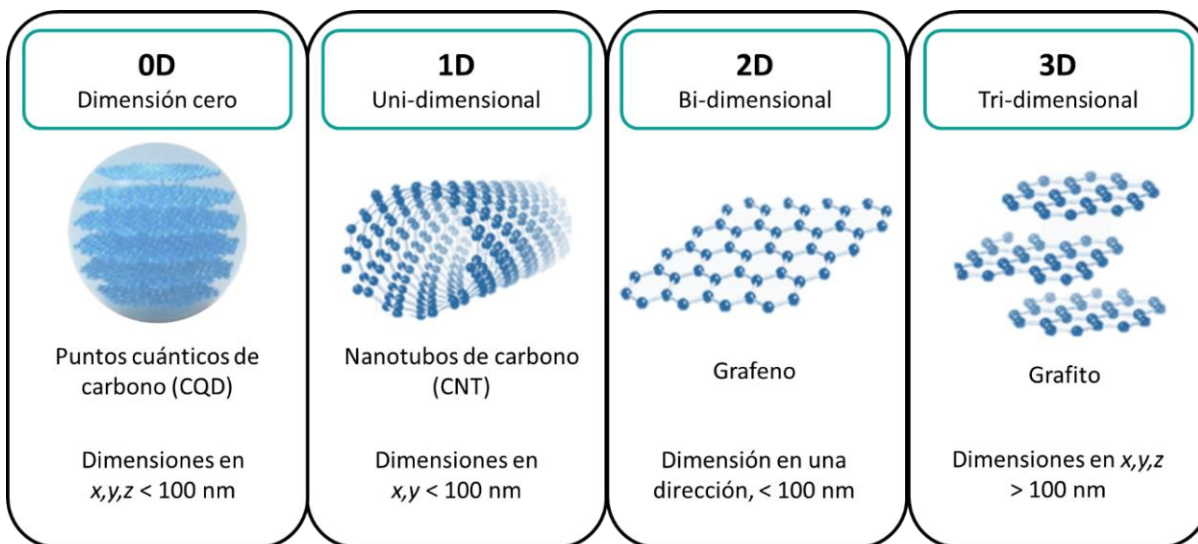
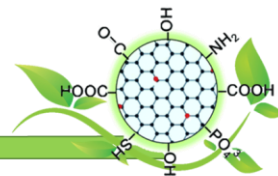


Figura 2.1. Representación esquemática de las dimensiones 0D, 1D, 2D y 3D de los nanomateriales carbonosos.



2.2. Nanomateriales a base de carbono

Entre los diversos elementos químicos, el carbono juega un papel muy importante debido a que proporciona la base para la vida en la naturaleza y muestra diferentes hibridaciones de sus orbitales atómicos [14]. Debido a sus 4 electrones de valencia puede organizarse en hibridaciones de tipo sp , sp^2 , sp^3 , lo que conduce a la formación de enlaces covalentes fuertes tipo σ y débiles de tipo π - π con diferentes orientaciones. Esto le permite organizar sus cuatro electrones de valencia y la formación de una variedad de estructuras [14]. Cuando el tamaño de los materiales carbonosos disminuye a la escala nanométrica en una o más dimensiones, estos presentan nuevas propiedades ópticas, fisicoquímicas, mecánicas y magnéticas. Las diferentes hibridaciones permiten a los átomos de carbono organizarse en diversas formas alótropas (Figura 2.2), entre las cuales las más conocidas son: nanocebollas, fullerenos, nanotubos de carbono, grafeno y nanodiamantes. Muchas de ellas han sido utilizadas para diversas aplicaciones en dispositivos eléctricos como sensores, supercondensadores, transistores, dispositivos de memoria, dispositivos fotovoltaicos, etc. [15].

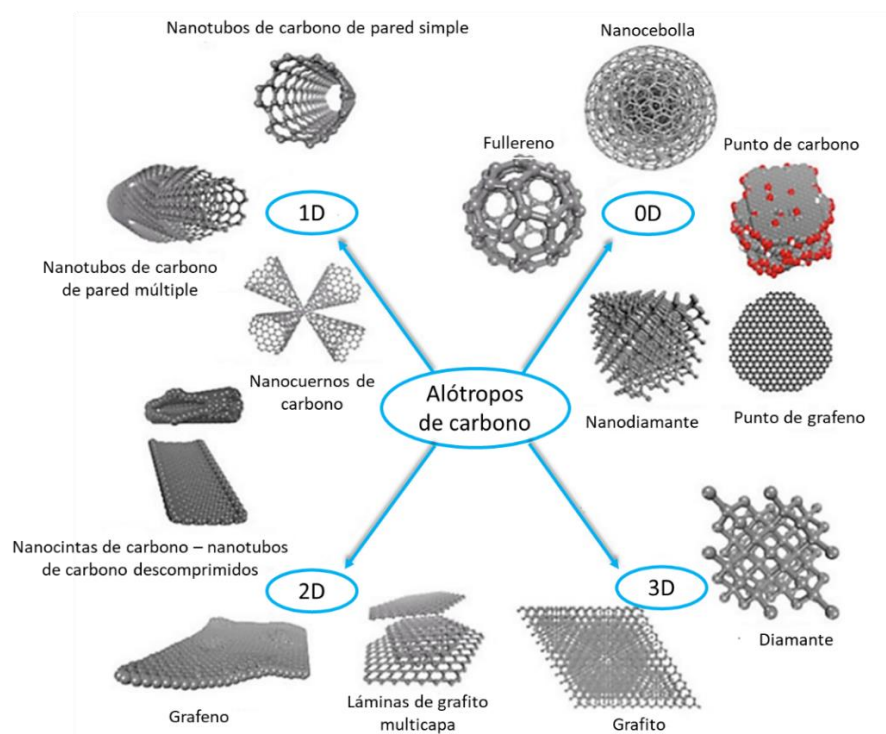
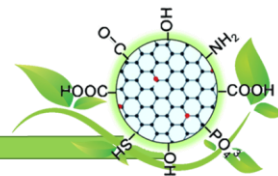


Figura 2.2. Diferentes estructuras alótropas de carbono a escala nanométrica. Modificada de la referencia [16]

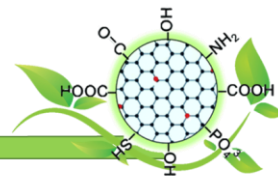


Recientemente fueron descubiertos otro tipo de nanomateriales a base de carbono, los puntos cuánticos de carbono (CQD), con diversas propiedades fisicoquímicas que los hacen aptos para su aplicación en una variedad de dispositivos. En el siguiente apartado se profundizará más con respecto a estas nanopartículas.

2.2. Puntos cuánticos de carbono (CQD)

Los puntos cuánticos de carbono (CQD, por sus siglas en inglés: Carbon Quantum Dots) fueron reportados por primera vez por Xu *et al.*, [17] en el año 2004 como nanopartículas fluorescentes que se obtuvieron durante la purificación de nanotubos de carbono mediante separación con geles de electroforesis. Dos años después, fueron sintetizados por Sun *et al.* mediante ablación láser de polvo de grafito y recibieron el nombre que hoy en día se les confiere [18], [19]. Los CQD son nanopartículas de carbono con forma cuasi esférica cuyo diámetro oscila entre 2 y 10 nm, consisten principalmente en átomos de carbono con hibridaciones sp^2/sp^3 o con dominios sp^2 incrustados en estructuras amorfas. Generalmente tienen varios grupos funcionales superficiales, tales como hidroxilo, epoxi/éter, carbonilo y carboxílicos [20], que los hace ser hidrófilos y estables en medios acuosos, y que además facilitan la funcionalización de su superficie [21]. Los electrones que son parte de los puntos cuánticos se encuentran confinados en las tres dimensiones porque se trata de nanomateriales de dimensión cero (0D), lo cual genera el fenómeno de confinamiento cuántico [22].

Han recibido un gran interés debido a los diversos atributos que poseen, como lo son el confinamiento cuántico, alta estabilidad en agua y facilidad de funcionalización química [23]. Además, presentan propiedades ópticas como la fluorescencia que los hacen similares a los puntos cuánticos de semiconductores metálicos y por consiguiente aptos para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos; y con la ventaja de poseer una baja toxicidad y buena biocompatibilidad. Adicionalmente, también poseen una elevada área superficial que favorece la presencia de sitios activos, alta conductividad eléctrica y buena capacidad de



transferencia de carga [5, 23]. La presencia de grupos funcionales superficiales presentes en los CQD brindan una disponibilidad de sitios para la funcionalización. Además, estos pueden ser dopados con heteroátomos como el N, P, S, B, etc. Estos agentes dopantes juegan un papel importante en las reacciones electroquímicas, debido a que su presencia puede modular las propiedades electrónicas de los átomos de carbono a través de la transferencia de carga intramolecular [24, 25]. Sus propiedades ópticas se pueden ajustar mediante el control del tamaño, el dopaje químico y la funcionalización, lo cual depende de las aplicaciones requeridas [24]. Una de sus propiedades ópticas más relevantes es la fluorescencia, lo cual surge de los defectos existentes en la superficie carbonosa, es decir, de los grupos funcionales superficiales, y en conjunto con los dominios con hibridación sp^3 y los dominios sp^2 . Esta propiedad se explicará más a fondo en el apartado de las propiedades de los CQD.

2.2.1. Propiedades ópticas de los CQD

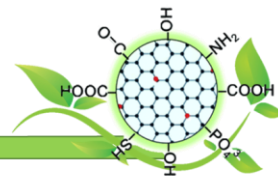
Los CQD presentan una serie de propiedades fotofísicas que dependen de la metodología de síntesis que se emplea para la obtención de los CQD o mediante la ingeniería de materiales, lo cual se explicará en la siguiente sección. Enseguida se describen las propiedades:

2.2.2.1. Espectroscopia de absorción (UV-vis).

Estos materiales presentan un máximo de absorción en la región ultravioleta (UV) entre 250 y 350 nm. Específicamente, en un espectro UV se manifiestan dos picos de absorción en 240 nm y 340 nm debido a la transición electrónica $\pi - \pi^*$ de los enlaces C=C y a la transición electrónica $n - \pi^*$ de los enlaces C=O, respectivamente [19,21].

2.2.2.2. Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL).

La fotoluminiscencia es una de las propiedades ópticas más relevantes de los CQD. Es un proceso en el cual una molécula absorbe un fotón en la región visible, propiciando la excitación de uno de sus electrones a un estado



electrónico superior y luego, cuando el electrón regresa a su estado de menor energía se irradia un fotón [26]. El término de PL a menudo se usa como sinónimo de fluorescencia a menos que se especifique explícitamente [27]. La máxima fotoluminiscencia para los CQD se encuentra comúnmente en la región azul y verde de los espectros y la intensidad de los picos fotoluminiscentes depende de las longitudes de onda de excitación [19]. La PL de los CQD puede emitir diferentes colores dentro del espectro electromagnético; que va desde la región UV hasta el NIR (infrarrojo cercano) (Figura 2.3) dependiendo del enfoque de síntesis y los precursores empleados, ya que como se mencionó anteriormente, los CQD preparados muestran composiciones y estructuras químicas variadas [28].

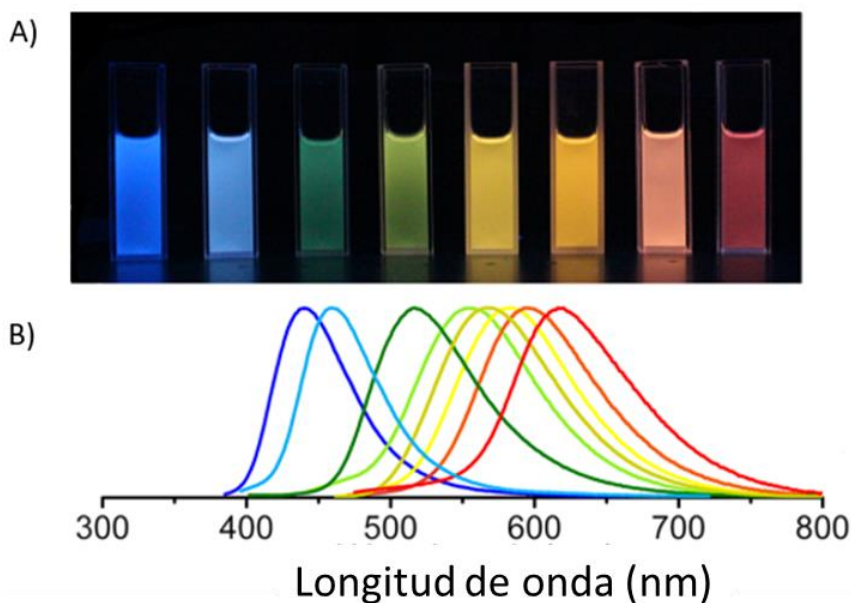
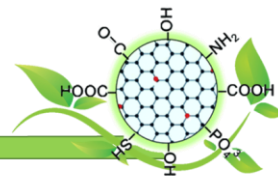


Figura 2.3. (A) Muestras de CQD bajo irradiación UV de 365 nm. (B) Espectro de emisión de fotoluminiscencia (PL) correspondiente a las muestras de CQD. Modificado de las referencias [29, 30]

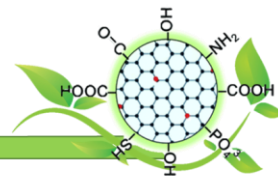
Los mecanismos del efecto de la PL de los CQD no se comprenden completamente y, por lo tanto, es un tema que se continúa investigando. Por lo general, se considera que la PL puede provenir del efecto del confinamiento cuántico, los defectos y estados superficiales, grupos funcionales superficiales,



pasivación superficial y los estados moleculares [28,31]. Hasta el momento, se considera que existen tres teorías para la explicación del mecanismo del efecto de la PL. Una teoría propuesta con respecto al mecanismo es el confinamiento cuántico, también definido como efecto del tamaño [28]. Cuando el tamaño de un material es más pequeño que su radio de excitón, exhibirían un comportamiento de PL dependiente del tamaño de partícula, que esencialmente se origina en la transición de banda prohibida de energía de los dominios π conjugados en el núcleo construido con carbono sp^2 [27]. Otra teoría atribuye la PL a los defectos superficiales [32], los cuales se denominan sitios que no tienen un dominio sp^2 perfecto y actúan como trampas de energía en la superficie [33]. Se generan principalmente por la oxidación de la superficie la cual depende del tipo de grupos funcionales oxigenados superficiales presentes (-COOH, -OH, C-O-C, etc.), los cuales, pueden actuar como puntos de captura de los excitones, lo que resulta en la fluorescencia del estado del defecto de la superficie [32]. La tercera teoría, es la sinergia de las anteriores dos, es decir, el efecto del confinamiento cuántico y los estados superficiales [34]. Cuanto mayor sea el grado de oxidación de la superficie o el sistema π -electrón, existirá una menor brecha energética de los estados superficiales; es decir, el aumento del tamaño de la partícula o del grado de oxidación superficial conduce a un desplazamiento hacia el rojo de la longitud de onda de emisión de los CD [35]. Recientemente, se ha descubierto que el estado molecular también influye en el mecanismo de PL [27,34,35]. De acuerdo con esta teoría, durante la síntesis ascendente (Bottom-up) se forman varios “fragmentos moleculares fluorescentes” que están sueltos o adheridos en la superficie del material; contribuyendo en la emisión de la muestras [27,35].

2.2.2.3. Rendimiento cuántico (QY).

Se refiere a la eficiencia de convertir la luz absorbida en luz emitida, que puede ser en forma de fluorescencia; es decir, es una relación entre el número de fotones emitidos por una molécula y el número de fotones absorbidos por la



misma. Este parámetro permite determinar si es posible la aplicación del material en fotodispositivos [19].

En este trabajo, el rendimiento cuántico de los CQD sintetizados no se calculó como parte de los análisis debido a la falta del reactivo requerido para la realización de los cálculos.

2.2.2. Métodos de síntesis de CQD

Desde el descubrimiento de los puntos de carbono, ha aumentado el interés por su preparación y aplicación. Durante su síntesis, se pueden incorporar grupos funcionales de tipo amina, epoxi, éter, carbonilo, carboxilo, hidroxilo, etc. [20,21], dependiendo de la fuente de carbón utilizada y el método de síntesis empleado. Se pueden emplear diversas fuentes de carbono para sintetizar CQD; por ejemplo, biomasa, jugo de frutas, desechos de alimentos, etc. [36]. En la siguiente sección, 2.2.3, se hará una descripción más amplia de los antecedentes de la obtención de CQD a partir de residuos orgánicos.

La síntesis de CQD, que cuenten con diversas funcionalidades y propiedades fotofísicas, se puede lograr mediante varios métodos [37]. En general, estos métodos se dividen en dos grupos, es decir mediante estrategias de arriba hacia abajo (Top-down) o estrategias de abajo hacia arriba (Bottom-up) (Figura 2.4).

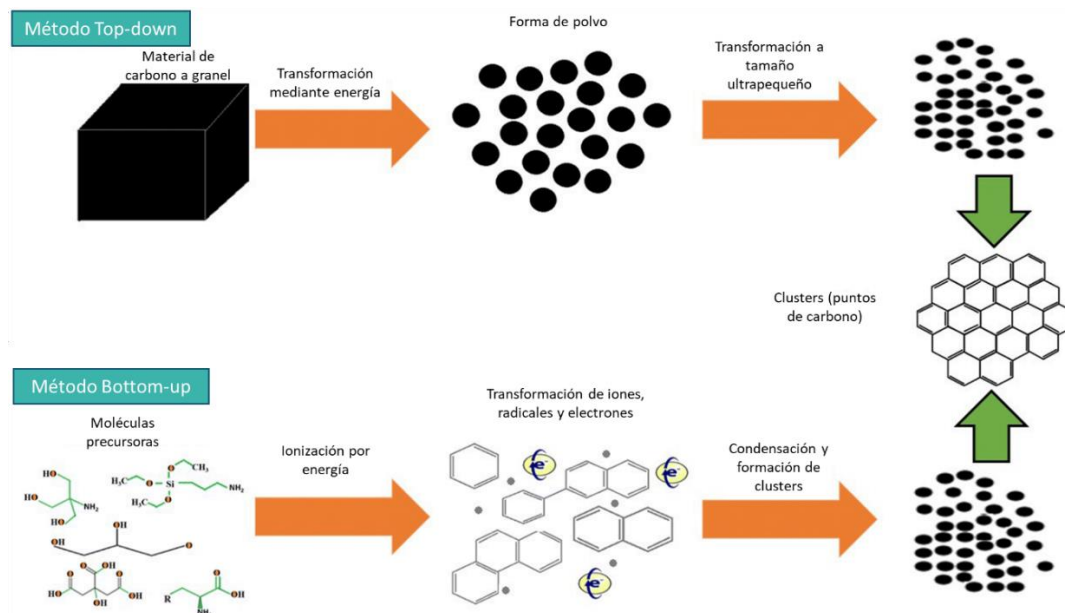
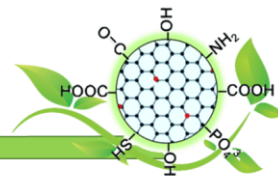
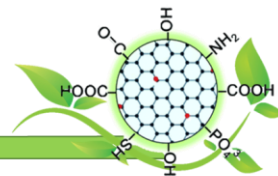


Figura 2.4. Métodos generales de síntesis de CQD. Enfoque de abajo hacia arriba: los CQD se sintetizan a partir de unidades de carbono más pequeñas (pequeñas moléculas orgánicas) mediante la aplicación de energía (electroquímica/química, térmica, láser, etc.). Las moléculas de origen se ionizan, disocian, evaporan o subliman y luego se condensan para formar CQD. Enfoque de arriba hacia abajo: los CQD se sintetizan mediante la transformación de estructuras de carbono más grandes en fragmentos ultrapequeños mediante la aplicación de energía (térmica, mecánica, química, ultrasónica, etc.). Modificado de la referencia [38]

En el enfoque top-down, los materiales carbonosos grandes, incluido el carbón activado, los CNT y el grafito [21], son desnaturalizados y convertidos en CQD mediante métodos físicos o químicos en condiciones adversas, como descarga de arco eléctrico, ablación láser, oxidación electroquímica [39]. Sin embargo, los inconvenientes de este enfoque incluyen el requisito de materiales costosos, un tiempo de reacción prolongado y elevadas condiciones de reacción tales como la alta acidez del medio, alto valor de potencial eléctrico aplicado y elevadas energías [21], [38]. Entre los métodos de síntesis top-down se encuentran los siguientes:

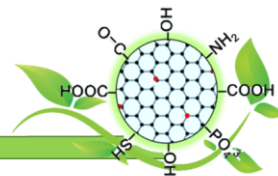
- *Descarga por arco eléctrico:* Este enfoque puede ser implementado para preparar CQD a partir de CNT, aunque se considera que los CQD obtenidos a través de este tratamiento podrían exhibir QY bajos [21], buena estabilidad



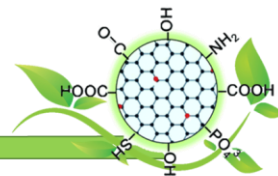
en agua y en general, poseen una distribución grande de tamaño de partícula [37]. Este método se originó cuando en el año 2004, Xu *et al.*, [17] obtuvo tres tipos de nanopartículas de carbono con diferentes propiedades de fluorescencia, como subproducto al preparar nanotubos de carbono de pared simple. Los CQD aislados emitieron fluorescencia azul-verde, amarilla y naranja a 365 nm [17,37].

- *Oxidación electroquímica*: Se utiliza para sintetizar puntos de carbono ultrapuros a partir de materiales carbonosos de mayor tamaño como nanotubos de carbono, grafito y fibra de carbono [19], mediante reacciones redox que ocurren dentro de una celda electroquímica bajo la influencia de un voltaje impuesto entre dos electrodos inmersos en un electrolito [40]. La oxidación electroquímica es una ruta que presenta ventajas como el alto rendimiento, alta pureza y altos valores de QY, económica, repetible y de fácil control de tamaño de las nanopartículas [21,38,41].
- *Ablación laser*: Este método utiliza un pulso de láser de alta energía para irradiar la superficie del objetivo a un estado termodinámico donde se producen altas presiones y temperaturas. Esto da como resultado un aumento de calor y generación de plasma por evaporación. Finalmente, el vapor se cristaliza y se forman nanopartículas [18,21]. La ablación con láser es un método eficaz para preparar CQD con distribución de tamaño estrecha, da lugar a una buena suspensión en agua y características de fluorescencia; sin embargo, el complicado funcionamiento del método y elevado coste limitan su aplicación [37].

Por otro lado, el método bottom-up se basa principalmente en la síntesis y carbonización de CQD a partir de una serie de moléculas orgánicas pequeñas como carbohidratos, ácidos orgánicos y aminas o bien, precursores poliméricos en condiciones relativamente simples, como tratamiento hidrotermal, irradiación por microondas y pirólisis asistida [37,39]. Entre los métodos de síntesis bottom-up se encuentran los siguientes:



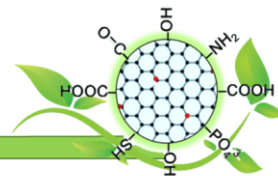
- *Pirólisis*: Es un proceso donde los materiales orgánicos sufren una reacción de descomposición térmica a altas temperaturas y tiene lugar en una atmósfera inerte. Implica cambios físicos y químicos en materiales orgánicos que dan como resultado residuos sólidos que contienen carbono [38]. Es un método fácil para sintetizar CQD a partir de compuestos orgánicos mediante reacciones químicas simples, las cuales generalmente tienen lugar a muy altas temperaturas, bajo presión controlada y en presencia de un ácido o base fuerte [19,38]
- *Hidrotermal/solvotermal*: Es utilizado como una ruta económica, ecológica y de bajo costo para sintetizar CQD a partir de sacáridos, aminas, ácidos orgánicos y sus derivados[38]. En esta ruta de síntesis, las moléculas orgánicas pequeñas y/o los polímeros se suspenden en agua o en un disolvente orgánico para formar el precursor de la reacción, que luego se transfiere a un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón [19,37,38]. Las moléculas orgánicas y/o los polímeros se fusionan a una temperatura relativamente alta para formar núcleos de siembra de carbono y luego se convierten en CQD con un tamaño de partícula de menos de 10 nm [37].
- *Irradiación por microondas*: Las metodologías de síntesis asistidas por microondas, recientemente han recibido una atención significativa debido al ahorro de tiempo que ofrecen, eficiencia energética y amigable con el ambiente, mejora de la reproducibilidad a través del control de temperatura, presión y potencia de microondas, la agitación de la solución, la potencia de irradiación de microondas homogénea en el medio de reacción, una mayor seguridad, así como una programación conveniente y gestión de datos [19], [20]. En esta metodología, la carbonización de pequeñas moléculas orgánicas se produce mediante calentamiento por microondas en un período de tiempo muy corto [19]. Esto es debido a que los microondas contienen una amplia gama de ondas electromagnéticas, que van desde 1 mm hasta 1 m, lo cual proporciona energías aceleradas para la descomposición de los enlaces químicos existentes en las moléculas precursoras [21]. Usando el enfoque de síntesis asistida por microondas de un solo paso, Olmos-Moya,



et al., [20], produjo CQD con un tamaño de partícula promedio de $1.16 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$ a partir de cáscara de naranja, como fuente de carbono. Los CQD preparados presentaron una fotoluminiscencia de brillo azul y presentaron grupos de tipo carboxílicos y amina superficiales junto con algunos dopantes que provienen del bioprecursor.

Los enfoques top-down facilitan la fabricación de CQD con alta cristalinidad y una estructura relativamente intacta, mientras que los enfoques bottom-up tienden a producir CQD que contienen núcleos de carbono amorfo con abundantes sitios de dopaje y estructuras con grupos funcionales [39]. Adicionalmente en los enfoques bottom-up se evita el uso de sustancias químicas como los ácidos/bases fuertes, disolventes orgánicos, agentes oxidantes/reductores fuertes; las cuales pueden representar una cuestión no ecológica durante la síntesis. Debido a eso, en este trabajo de maestría nos basamos en nanopartículas de carbono (puntos cuánticos de carbono, CQD) sintetizadas a partir de residuos lignocelulósicos (cáscara de naranja) mediante un método hidrotermal asistido por microondas. En la próxima sección se abordará más a detalle la relevancia del uso de residuos orgánicos para la obtención de CQD.

El mecanismo de formación de CQD sintetizados mediante un proceso hidrotermal simple asistido por microondas ha sido reportado previamente por Olmos-Moya *et al.*, [20]. Dicho mecanismo comienza cuando los componentes principales de la cáscara de naranja en polvo (celulosa, la hemicelulosa y las proteínas crudas) se hidrolizan en glucosa y aminoácidos, y se integran con otros compuestos solubles como la fructosa, ácido ascórbico y fenoles. Posteriormente, la síntesis “bottom-up” asistida con microondas se lleva a cabo mediante la descomposición de estas pequeñas moléculas orgánicas que pueden convertirse en CQDs en cuatro etapas: (i) Hidrólisis de la celulosa; (ii) condensación, como la amidación; (iii) autopolimerización y carbonización; (iv) funcionalización y/o pasivación de superficies. Como resultado de la funcionalización de la superficie, los grupos funcionales más abundantes son los oxigenados como $-\text{OH}$ y $-\text{COOH}$,



los cuales provienen de compuestos de fibras naturales de la cáscara de naranja, como la celulosa, hemicelulosa, considerándolos como bioprecusores en la síntesis de CQD [20] (Figura 2.5).

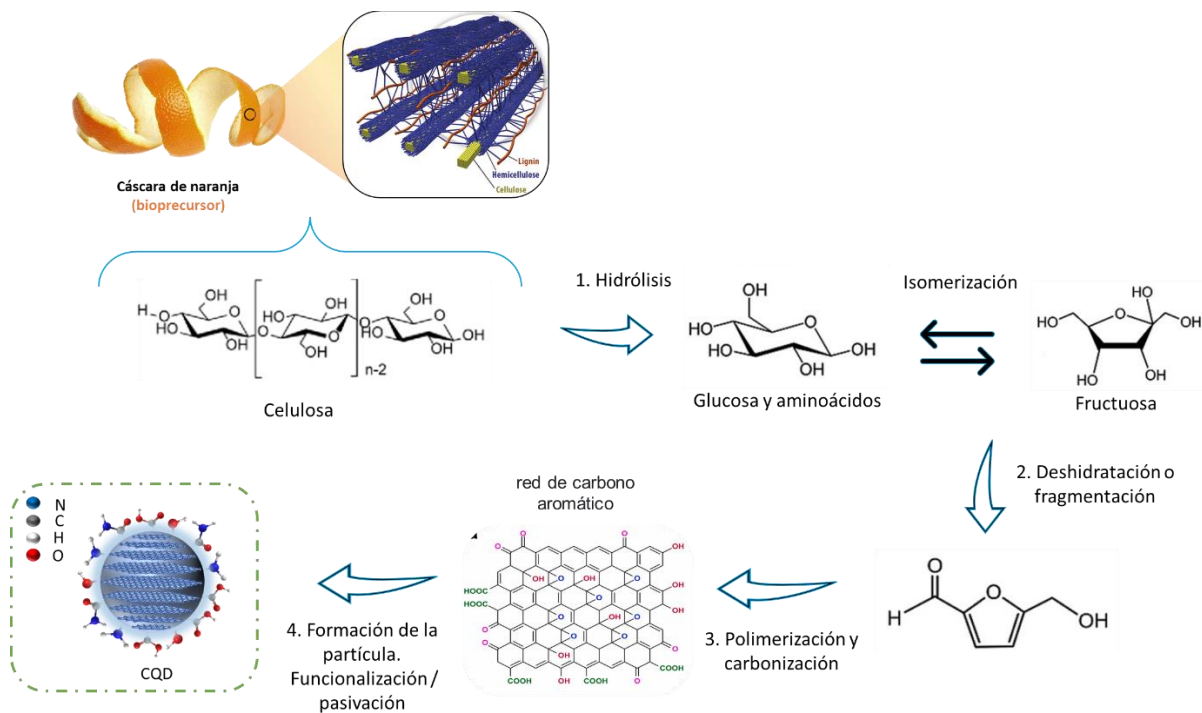
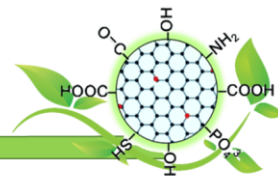


Figura 2.5. Mecanismo de formación de las partículas de CQD, utilizando cáscara de naranja en polvo como fuente de carbono. Adaptación de la referencia [20]

2.2.3. Síntesis de CQD a partir de residuos orgánicos

En los métodos bottom-up se emplean precursores provenientes de residuos orgánicos para la realización de una síntesis verde [42], obteniendo de esta manera un fácil control del estado de la superficie y de la distribución de tamaño [43]. Por lo tanto, se considera que los métodos bottom-up están más asociados a algunos de los 12 principios de la química verde, pudiéndose mencionar los siguientes 5: prevención o reducción de desechos; mitigación del uso de derivados; uso de solventes más seguros (sin el uso de compuestos ácido-base, oxidantes o solventes orgánicos); utilización de materias primas renovables y; la mitigación de contaminación ambiental [20,44].



Actualmente se ha buscado el desarrollo de métodos de síntesis más sustentables mediante la utilización de precursores que contienen carbono, principalmente a partir de fuentes naturales (síntesis verde). Con este fin, se considera a la biomasa lignocelulósica como una fuente de carbono prometedora para la síntesis rentable de CQD debido a que es económica, renovable y rica en carbono al contener hasta un 50% de sus componentes totales en forma de carbono [45,46]; además no solo tiene como ventajas su variedad y amplia distribución, sino que también tiene una mejor biodegradabilidad y regeneración [47]. Los principales componentes de la biomasa lignocelulósica son celulosa (30-50%), hemicelulosa (19-45%) y lignina (15-35%) con una composición porcentual variable en peso [48].

Se han sintetizado CQD provenientes de fuentes de carbono como algas, lignina, zumo de uva, zumo de plátano, melaza de caña de azúcar; principalmente, a través de métodos hidrotermales. También se han utilizado cáscaras de naranja [20] y membrillo [49] para la síntesis de CQD mediante métodos asistidos por microondas. La cáscara de naranja es una buena fuente de heteroátomos como N, Si, P y B para la síntesis de CQD con núcleo gráfico. También permite la co-funcionalización con grupos carboxilo y amino debido a la presencia de compuestos solubles como la glucosa, fructuosa, ácido cítrico, flavonoides, carotenoides y minerales [20,50]; por lo que resulta una excelente candidata como precursor en la formación de CQD. Previamente, en el grupo de investigación al que pertenezco, Olmos-Moya *et al.*, sintetizaron CQD a partir de cáscara de naranja mediante una síntesis hidrotermal asistida por microondas, debido a que presenta como ventajas la reproducibilidad, control de la temperatura, la potencia del microondas y la agitación de la solución. Las nanopartículas que se obtuvieron mediante esta metodología presentaron un tamaño de $1.16 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$ y grupos funcionales superficiales, como los de tipo carboxilo (-COOH), amino (-NH₂), carbonilos (-CO) e hidroxilos (-OH) [20]. La Tabla 2.1 resume algunas de las propiedades de los CQD producidos a partir de diversos residuos orgánicos a través del método hidrotermal e hidrotermal asistido por microondas.

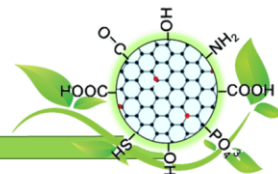


Tabla 2.1. Puntos cuánticos de carbono obtenidos a partir de diferentes fuentes de carbono y sus propiedades.

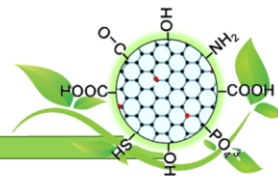
Fuente de carbono	Método	Tamaño [nm]	QY [%]	Color de emisión	Referencias
Cáscaras de naranja	Hidrotermal	2.9 ± 0.5	11.3	Azul	Surendrán <i>et al.</i> , (2019)
Jugo de naranja	Hidrotermal	2.5	26	Verde	Sahu <i>et al.</i> , (2012)
Agua de coco	Hidrotermal-microondas	1 - 6	54	Azul y verde	Purbia <i>et al.</i> , (2016)
Cáscara de limón	Hidrotermal	1 - 3	14	Verde y rojo	Tyagi <i>et al.</i> , (2016)
Cáscara de naranja	Hidrotermal-microondas	1.16 ± 0.1	NR	azul	Olmos-Moya <i>et al.</i> , (2022)
Cáscara de arroz	Hidrotermal	3.7 ± 1.4	15	Multicolor	Wongso <i>et al.</i> , (2021)
Jugo de limon	Hidrotermal	3.1	10	Azul-verde	He <i>et al.</i> , (2018)
Caparazón de cangrejo	Hidrotermal-microondas	4.0 ± 0.7	19.84	Azul	Yao <i>et al.</i> , (2017)

NR: No reportado

No obstante, la mayoría de las fuentes naturales de carbono no tienen la suficiente homogeneidad, ni pureza necesaria para la obtención de CQD monodispersos, debido a lo cual el control de calidad sigue siendo un desafío clave que requiere atención, para la eliminación de impurezas. Los subproductos formados durante la síntesis de CQD pueden influir en sus propiedades ópticas, al cambiar sus propiedades de emisión fluorescente [51]. Por lo tanto, la separación de estos productos es fundamental para la obtención de CQD de alta pureza.

2.2.4. Purificación de CQD

Los CQD sintetizados se pueden purificar a través de métodos de postratamiento como la filtración, centrifugación, diálisis, cromatografía en columna y electroforesis en gel [51,52]. La filtración convencional y la centrifugación sólo permiten la eliminación de agregados o partículas grandes [53], [54] y no pueden proporcionar una muestra realmente pura ya que no consiguen eliminar eficazmente los precursores que no han reaccionado ni los subproductos



de la reacción [51]. Los métodos de purificación mediante diálisis, cromatografía y electroforesis no pueden adaptar una cantidad escalable, además de ser costosos y lentos. La extracción con solvente (líquido-líquido) es una forma rápida empleada para la purificación de los CQD, mediante la eliminación del disolvente de reacción y las partículas provenientes de los precursores que no han reaccionado [52]. Por su parte, la separación con membranas de ultrafiltración impulsada por presión es una alternativa. Aunque la investigación sobre este método es limitada [55–57], tiene potencial como técnica de purificación mediante el mecanismo de exclusión por tamaño; pudiéndose considerar más eficiente que la diálisis ya que reduce el tiempo de procesamiento y permite purificar y concentrar a gran escala los CQD.

De manera similar a la diálisis, la ultrafiltración utiliza membranas semipermeables con diferente MWCO (límite de peso molecular) para el fraccionamiento de nanopartículas. Dependiendo del tamaño de poro de la membrana, se pueden obtener tamaños de nanopartículas definidos durante la filtración [55]. Sobre la base del principio de exclusión por tamaño, se pueden realizar ultrafiltraciones secuenciales donde la solución inicial (o suspensión) que contiene los CQD pasa primero a través de un filtro de mayor diámetro de poro (por ejemplo, MWCO de 50 kD) para eliminar las partículas amorfas o de mayor tamaño. Después de eso, el efluente pasa por un segundo filtro cuyo diámetro de poro sea menor (por ejemplo, MWCO de 30 kD) para eliminar las partículas pequeñas y así consecutivamente. Finalmente, las nanopartículas con el tamaño deseado pueden ser recolectadas (Figura 2.6) [57].

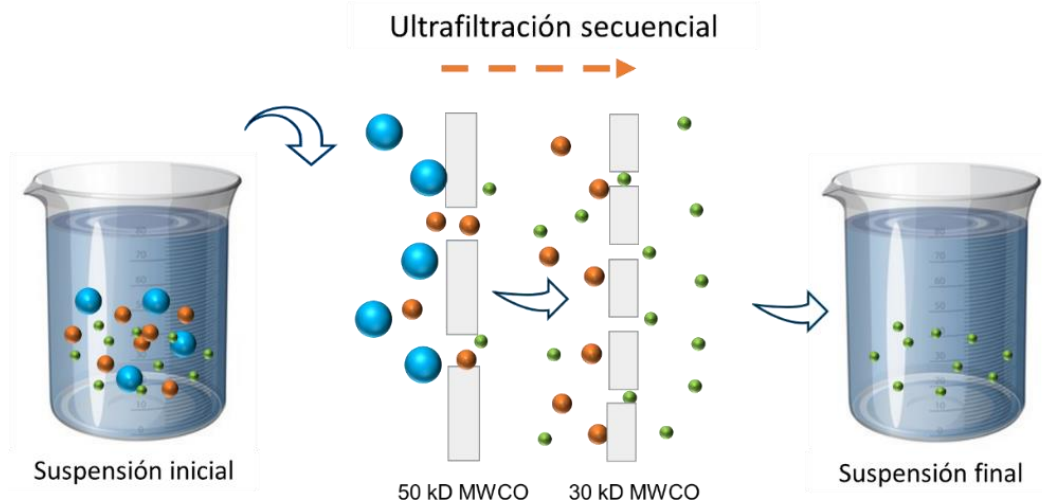
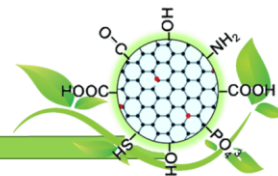


Figura 2.6. Demostración esquemática del mecanismo por exclusión de tamaño mediante ultrafiltración secuencial. Adaptación de la referencia [57]

La ultrafiltración secuencial puede realizarse mediante un sistema de membranas de filtración de flujo tangencial, impulsado por la presión que se ejerce sobre la membrana de manera paralela para eliminar las impurezas dentro de la solución (o suspensión). La Figura 2.7 representa un proceso de filtración de flujo tangencial. Durante la filtración, la suspensión inicial (alimentación) pasa tangencialmente a lo largo de la superficie de la membrana y mediante un gradiente de presión, los componentes más pequeños que el diámetro de los poros pasan a través de la membrana (permeado o efluente tratado); mientras que los elementos más grandes que no atraviesan la membrana (concentrado) son barridos a lo largo de la superficie de la membrana con el flujo cruzado del fluido [52]. Como la membrana se encuentra constantemente bajo la fuerza del flujo paralelo, se puede minimizar la posible obstrucción de la membrana [57].

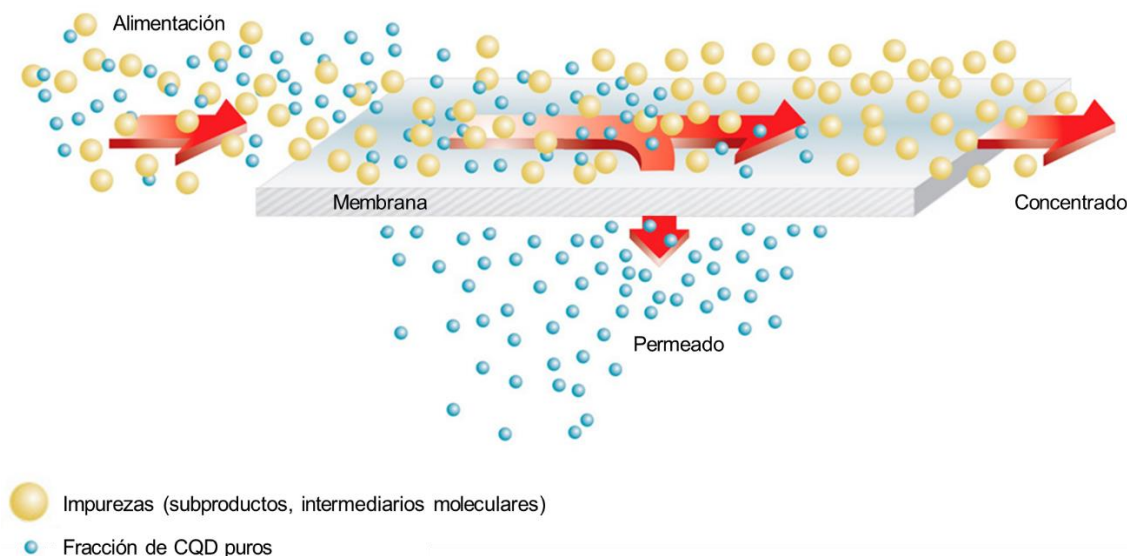
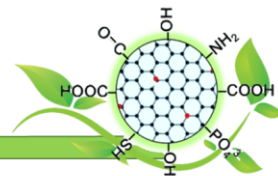
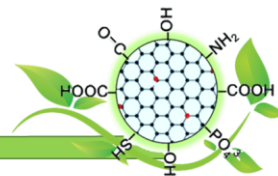


Figura 2.7. Mecanismo de filtración empleando membranas de ultrafiltración. Modificado <https://arfilter.com.ar/productos/membranas-uf/>

2.2.5. Técnicas de caracterización

La caracterización de una nanopartícula es un paso fundamental tanto en la ciencia como en la ingeniería de materiales. Existen diversos métodos analíticos empleados para la caracterización de los CQD y sus propiedades físicas, permitiendo sondear el tipo y la abundancia de las unidades funcionales presentes en la superficie de los CQD [58]. Herramientas analíticas como la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) son fundamentales para reconocer la formación de CQD [36]. **La microscopía electrónica de transmisión (TEM)** es una de las técnicas principales para la visualización de los CQD, ya que proporciona información importante sobre la morfología de las partículas, la distribución del tamaño y la organización cristalina [58]. Puede ser empleada para identificar la estructura de muestras porque posee una alta resolución de 0.1 a 0.2 nm [59]. También se pueden aplicar experimentos TEM de alta resolución (HRTEM) para confirmar la periodicidad del núcleo gráfico, lo que refleja su naturaleza cristalina. La Figura 2.8 presenta una imagen HRTEM de CQD, con los planos de la distancia



interplanar de grafito del núcleo de carbono [58], [59]; usualmente el valor reportado de distancia interplanar para los CQD es de 0.21 nm y 0.24 nm [59–61]. Esta técnica también se utiliza para investigar la aglomeración o dispersión de partículas [36].

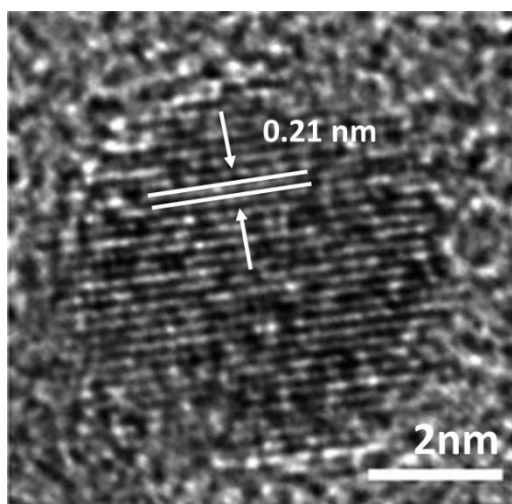


Figura 2.8. Imagen TEM de un Punto de Carbono. Modificada de referencia [58]

La espectroscopía Raman revela las características estructurales de los átomos de carbono dentro de los CQD. La Figura 2.9 muestra un espectro Raman típico de CQD con dos picos correspondientes a las bandas D y G, respectivamente. La banda D alrededor de 1350 cm^{-1} se atribuye a carbonos con hibridación sp^2 desordenados, mientras que la banda G alrededor de 1600 cm^{-1} surge del modo de vibración de estiramiento en plano E_{2g} de carbonos de grafito cristalino. La relación de las intensidades (I_D/I_G) de las bandas características de Raman se pueden utilizar para estudiar las propiedades estructurales del marco de carbono, en particular el grado de cristalinidad y abundancia relativa de los átomos de carbono del núcleo frente a los átomos de la superficie [58]; por lo común valores aproximados de relación $I_D/I_G = 0.65$ indican que los CQD presentan un alto de grado de grafitización.

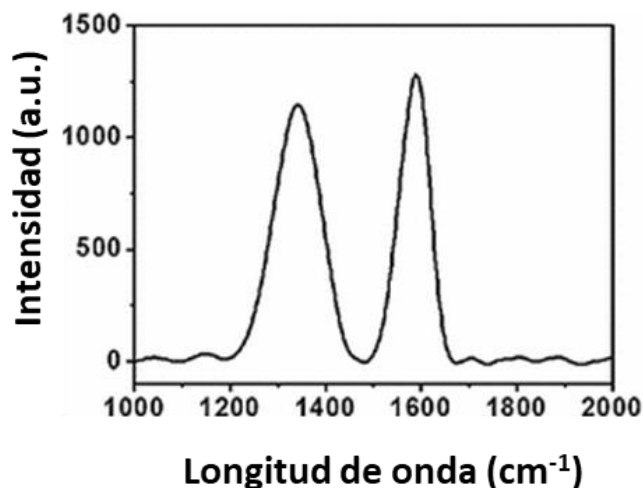
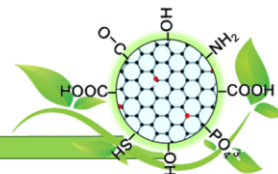


Figura 2.9. Espectro Raman de un punto de carbono. Tomada de referencia [58]

Transformada de Fourier infrarroja (FT-IR) generalmente complementa a un análisis de XPS. Esta técnica permite la visualización de los grupos funcionales superficiales distintos de CQD a través de la manifestación de las bandas típicas de vibración de los grupos (Figura 2.10) [58].

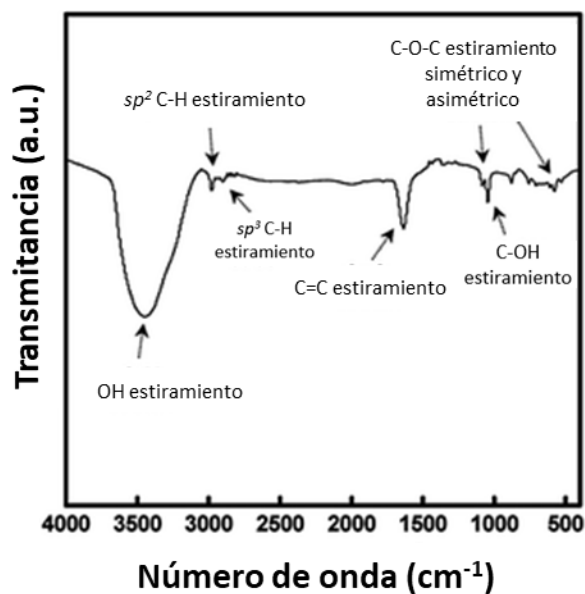
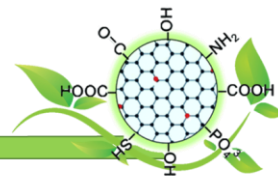


Figura 2.10. Espectro FT-IR de un punto de carbono. Tomada de referencia [58]

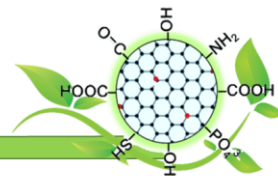


Los CQD están compuestos principalmente de oxígeno, carbono e hidrógeno. Debido a su generación por oxidación parcial de un precursor de carbono, los grupos carboxilo o ácido carboxílico, grupos hidroxilo y éter/epoxi son abundantes en la superficie de los CQD y, por lo tanto, para la identificación de estos grupos que contienen oxígeno, FT-IR es una técnica útil [59].

2.3. Propiedades electroquímicas de los CQD

Además de las propiedades ya mencionadas de los CQD, estos también cuentan con otras que hacen que sean de especial interés en el campo de la electrocatálisis, debido a que la presencia de grupos funcionales (-OH, -NH₂, -COOH, etc.) puede propiciar sitios para la construcción de electrocatalizadores altamente activos y que la presencia de un heteroátomo dopante (N,P,S,B, etc.) en la matriz carbonosa de los CQD influye en las propiedades electrónica de los átomos de carbono a través de la transferencia de carga intramolecular [21]; por ejemplo, se ha estudiado que la presencia del nitrógeno en la superficie de CQD tiene un efecto positivo en el rendimiento cuántico del material [35]. Todas estas propiedades son favorables para promover el rendimiento electrocatalítico de componentes a base de CQD, convirtiéndolos en electrocatalizadores prometedores.

Los CQD pueden funcionar como aceptores y donadores de electrones, dando como resultado la separación de electrones y huecos. Por lo tanto, pueden ser utilizados como fotosensibilizadores, mediadores de electrones, convertidores espectrales y también como fotocatalizadores únicos en el diseño de un sistema fotocatalizador [33]. También se pueden aplicar como etiquetas de señal o modificadores de la superficie del electrodo para producir biosensores electroquímicos [24], en la detección de explosivos, de sustancias químicas y de sustancias tóxicas en los alimentos; en la entrega de medicamentos, bioimagen y biosensores; diodos emisores de luz (LED) y para la conversión de energía solar fotovoltaica [19,37]. También como sensibilizadores en el fotoánodo o como contraelectrodo de la celda solar. Su aplicación para el aprovechamiento de la energía solar será descrita en el siguiente apartado a fin de conocer los mecanismos de conversión en los dispositivos empleando CQD.



2.4. Energía solar fotovoltaica

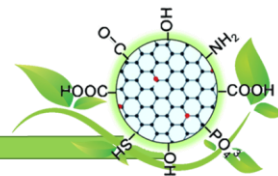
La energía solar fotovoltaica emplea paneles fotovoltaicos interconectados entre sí para la conversión de energía solar en electricidad. Se emplean materiales semiconductores para generar energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico, el cual es un proceso mediante el cual una celda produce electricidad al momento de capturar la energía solar en la superficie del semiconductor (celdas referencia). La energía fotónica absorbida por los nanomateriales se transfiere a los electrones de los átomos.

Las celdas solares generalmente se clasifican en tres generaciones según el tiempo y las categorías de materiales que se utilizan para su fabricación [62], [63]:

- Primera generación, son las más usuales en el mercado y están fabricadas de silicio cristalino y monocristalino.
- Segunda generación, introducidas como alternativa a las de primera generación debido a los costos del silicio; tienen un menor espesor en comparación a las de primera generación y se componen por dos capas semiconductoras.
- Tercera generación, se buscan mayores conversiones y disminuir los costos de diseño. En esta generación se incluyen celdas solares orgánicas e inorgánicas, celdas fotoquímicas, celdas ultradelgadas de Perovskita, celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, Dye-Sensitized Solar Cells) y celdas de puntos cuánticos (QD, Quantum Dots). Esta tesis se enfoca en estas últimas.

2.4.1. Teoría de bandas de los semiconductores

Para comprender el funcionamiento de los materiales semiconductores se necesita visualizar la organización de un átomo, el cual se encuentra conformado por un núcleo (neutrones y protones) y electrones distribuidos entre los orbitales, también conocidos como niveles energéticos. El orbital más externo ocupado es conocido como el nivel de valencia (Figura 2.11) del átomo y los electrones



presentes en él son capaces de participar en la formación de enlaces con otros átomos cercanos [64]. Esta formación de enlaces permite el rápido moviendo de los electrones entre una molécula y otra para favorecer la movilidad de carga de un semiconductor.

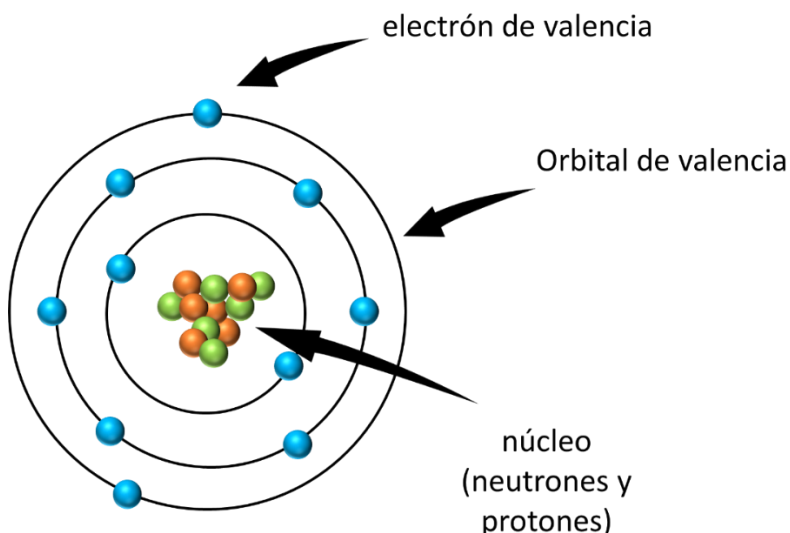
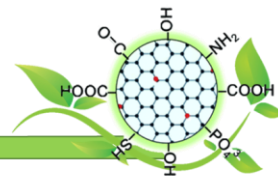


Figura 2.11. Representación de un átomo conforme al modelo de Bohr. Adaptada de referencia [64]

En los semiconductores, los electrones se encuentran distribuidos entre los estados energéticos conocidos como banda de conducción y banda de valencia (Figura 2.12). El orbital molecular más alto ocupado (HOMO, por sus siglas en inglés: Highest Occupied Molecular Orbital) se encuentra generalmente lleno y posee la energía electrónica más alta, también llamada como banda de valencia (VB, por sus siglas en inglés: Valence Band). Por su parte, el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO, por sus siglas en inglés: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) es la banda de energía vacía más alta, también llamada como banda de conducción (CB, por sus siglas en inglés: Conduction Band) [65,66]. En el sentido estricto del término, LUMO y HOMO deben indicar los niveles fronterizos desocupados y ocupados de la molécula en estado fundamental neutral, respectivamente[67] y, la diferencia energética entre estas dos bandas recibe el nombre de banda de energía prohibida (E_{bg} , por sus siglas en inglés: Band Gap).



Cuanto menor sea la distancia entre los niveles HOMO y LUMO, se tendrá un menor band gap (E_{bg}) y se favorecerá la movilidad e inyección de los electrones en las uniones metal/semiconductor y semiconductor/semiconductor [67].

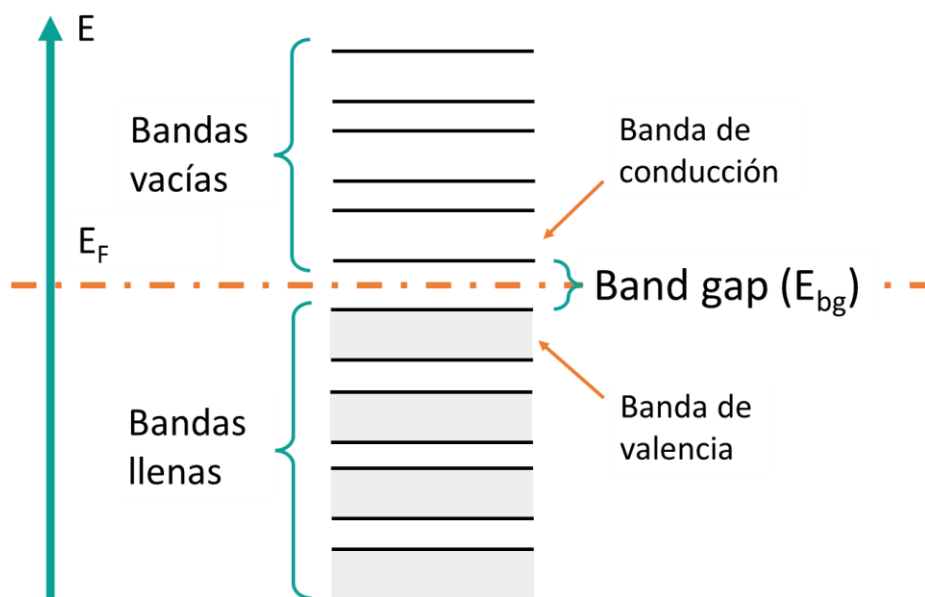
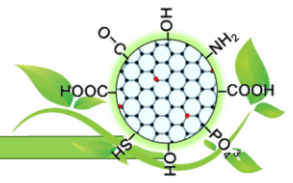


Figura 2.12. Estructura de las bandas de un semiconductor, donde E_F : energía de Fermi. Modificada de la referencia [66].

En función al nivel de Fermi, pueden existir diferentes tipos de semiconductores: siendo el intrínseco, tipo-p y tipo-n (Figura 2.13). El nivel de Fermi es el potencial electroquímico de los electrones del material [65] a temperaturas cercanas al cero absoluto. Generalmente se encuentra en el centro de las bandas de conducción y de valencia. Cuando la temperatura se eleva por encima del cero absoluto los electrones (e^-) de valencia son promovidos (ya sea por activación térmica o lumínica) y comienzan a ocupar los estados por encima del nivel de Fermi; es decir, se traspasan a la banda de conducción dejando vacancias electrónicas o huecos con carga positiva (h^+) en la banda de valencia. Cuando ocurre la recombinación de los pares electrón-hueco (e^-_{CB}/h^+_{VB}) existe una liberación de energía la cual es responsable de la emisión de luz de los materiales.



Los semiconductores intrínsecos, también conocidos como ideales o puros, generalmente tienen el nivel de Fermi a la mitad de su banda de valencia y conducción; adicionalmente, poseen la misma cantidad de huecos y electrones. Los semiconductores tipo-n son dopados con átomos donadores de electrones (N, P, As, Sb) y su nivel de Fermi se encuentra cerca de la banda de conducción. Por su parte, los semiconductores tipo-p son dopados con átomos aceptores de electrones (B, Al, Ga, In) y su nivel de Fermi se encuentra cercano a su banda de valencia.

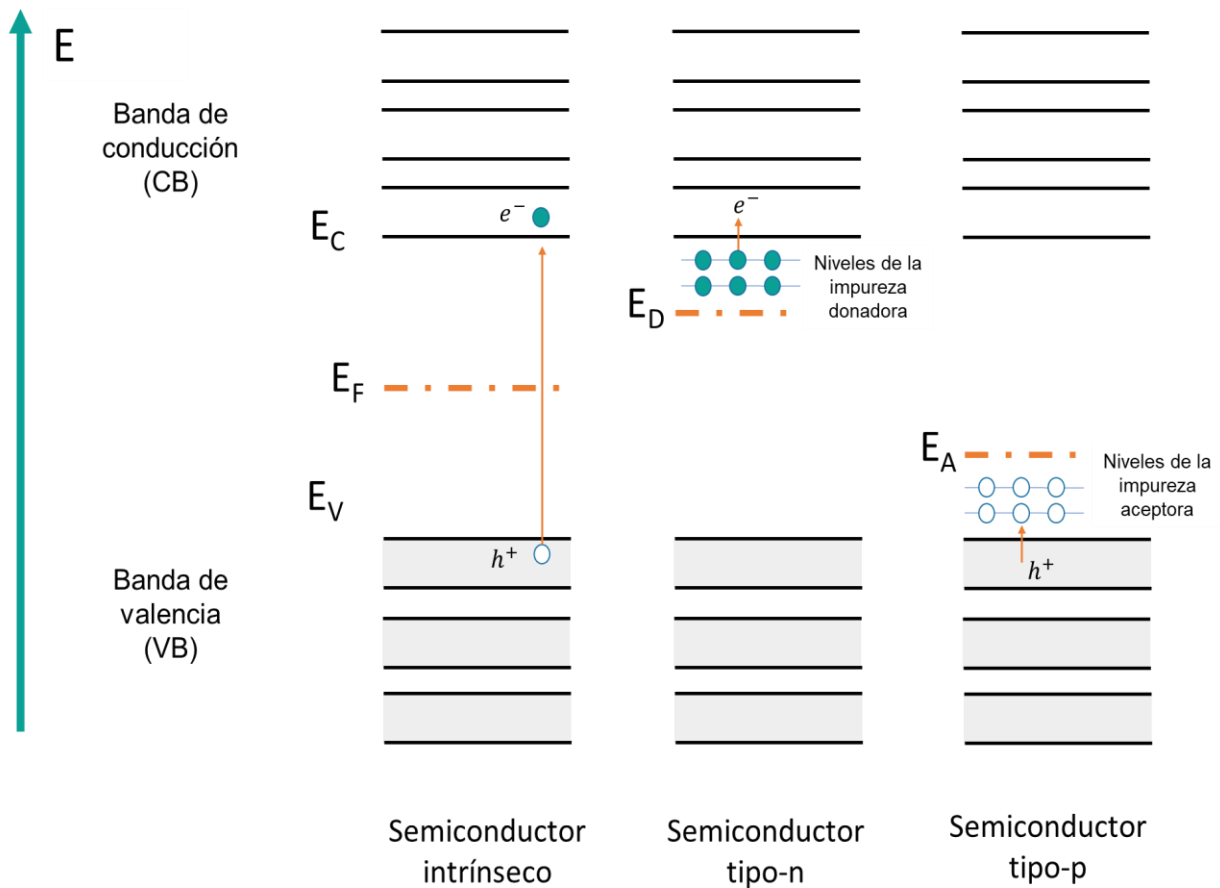
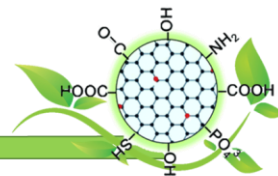


Figura 2.13. Tipos de semiconductores: intrínseco, tipo-n y tipo-p. E_F : energía de Fermi; E_C : energía banda de conducción; E_V : energía banda de valencia; E_D : energía de nivel de la impureza donadora y E_A : energía de nivel de la impureza aceptora. Modificada de la referencia [65]



2.4.2. Celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC)

Las celdas sensibilizadas iniciaron con los trabajos de Brian O'Regan y Michael Grätzel, los cuales son dispositivos capaces de convertir la energía solar en electricidad a través de un sistema de transferencia de carga [68]. En las últimas décadas, las DSSC se han considerado una alternativa novedosa a la energía fotovoltaica basada en silicio (Si) debido a su bajo costo y su eficiencia de conversión relativamente alta [69]. Estos dispositivos normalmente tienen una configuración tipo sándwich (Figura 2.14). Consta de cuatro partes:

- Colorante/tinte orgánico sensibilizador de la luz (D);
- Electrolito soporte (usualmente I_3^- / I^-);
- El electrodo de trabajo o fotoánodo es un material semiconductor (TiO_2 o ZnO) depositado sobre un sustrato transparente (ITO o FTO) y;
- Contra electrodo (CE) que generalmente es una película delgada Pt o material de carbono de tipo grafito.

Generalmente los sensibilizadores empleados en las DSSC ofrecen un gran rendimiento, pero requieren rutas de síntesis de varios pasos porque se basan en un centro de rutenio, que es escaso y costoso, y de ligantes que le brinden estabilidad al compuesto. Actualmente, se sugiere que este tipo de compuesto de coordinación sea reemplazado por alternativas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente [5], [68].

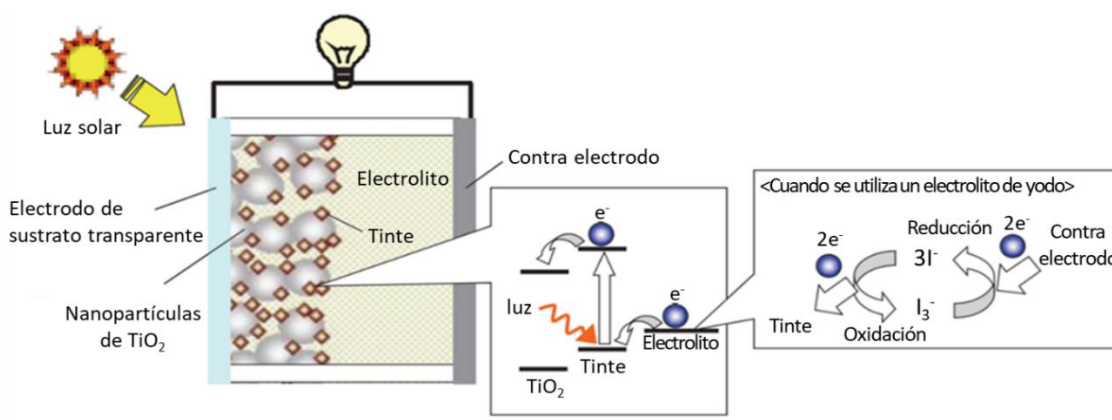
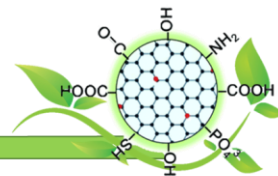


Figura 2.14. Estructura general de una celda solar sensibilizada por colorante (DSSC). Modificada de la referencia [70].



El funcionamiento de un dispositivo fotovoltaico de tipo DSSC (Figura 2.15) consta de diferentes etapas. Por medio de la iluminación con luz o la aplicación de un voltaje, ocurre una fotoexcitación (1) que propicia la generación del par electrón-hueco; debido a la absorción de un fotón ($h\nu$), los electrones son promovidos de su nivel HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Más Alta Energía) a su nivel LUMO (Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía) del colorante (D/D^+), lo que permite que se inyecte el electrón excitado en la banda de conducción (CB) del semiconductor (2). Luego el electrón es transferido al sustrato conductor transparente, sobre el cual está depositado, y transportado al contraelectrodo (CE) a través de un circuito eléctrico externo (3). Finalmente, un electrón es donado desde el CE para que mediante la reducción del electrolito a $3I^-$ (4), este pueda regenerar el colorante oxidado, y dar lugar al inicio del ciclo (5). La especie oxidada del electrolito (I_3) regresa a la superficie del cátodo para reducirse de nuevo. Una vez que ha sido regenerado el colorante puede volver a absorber otro fotón para comenzar el ciclo de nuevo [68,71].

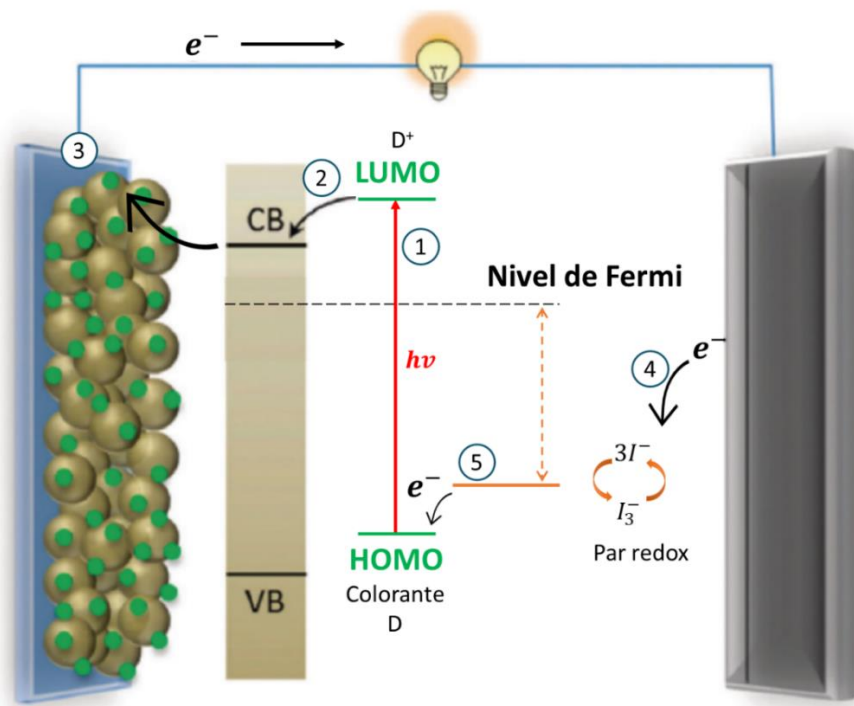
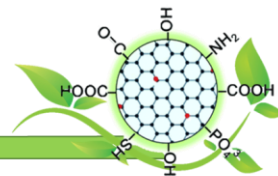


Figura 2.15. Principio de operación de una celda sensibilizada por colorante (DSSC). Adaptada de referencia

[68]



2.4.3. CQD como sensibilizadores de fotoánodo para CQDSSC

Los CQD han llamado la atención debido a sus propiedades semiconductoras naturales, especialmente la buena capacidad de transferencia de electrones fotoinducida y la gran sección transversal de absorción de dos fotones [69]. Los CQD conformados por carbón gráfico con átomos con hibridación sp^2 pueden mejorar el contacto y el transporte de carga entre las nanopartículas de TiO_2 [72]. Además, los CQD pueden mostrar una alta absorción óptica en un amplio intervalo de la región de luz visible (Figura 2.16), debido a esto, se considera que son alternativas a los sensibilizadores de fotoánodos y componentes de CE [73].

Las CQDSSC son similares a las celdas solares de tipo Grätzel, la diferencia es que en vez de emplear un colorante como sensibilizador en el fotoánodo, utilizan puntos cuánticos que se encuentran incorporados al semiconductor. Cuando se incorporan al fotoánodo, los grupos funcionales carboxílicos presentes en los CQD permiten el anclaje sobre la superficie del TiO_2 ; aunado a esto, existe la posibilidad de ajustar los niveles energéticos de los CQD, lo cual permite la inyección de electrones fotogenerados en la banda de conducción del TiO_2 . Cuando los CQD son empleados como CE, pueden funcionar como materiales conductores dopados debido a sus propiedades electrónicas, como son su alta capacidad de transferencia de carga, y su comportamiento como aceptor/donador de electrones, pudiendo remplazar el Pt en CE [5].

Briscoe *et al.*, [74], en 2015 propusieron el uso de CQDs derivados de biomasa (quitina, quitosano y glucosa) como sensibilizadores para celdas solares basadas en electrodos de nanorods de ZnO para sustituir los colorantes a base de Ru. Shi *et al.* [72], en 2016 incorporaron CQDs en un fotoánodo de TiO_2 sensibilizados con colorante de rutenio N719 como medio de transporte de electrones.

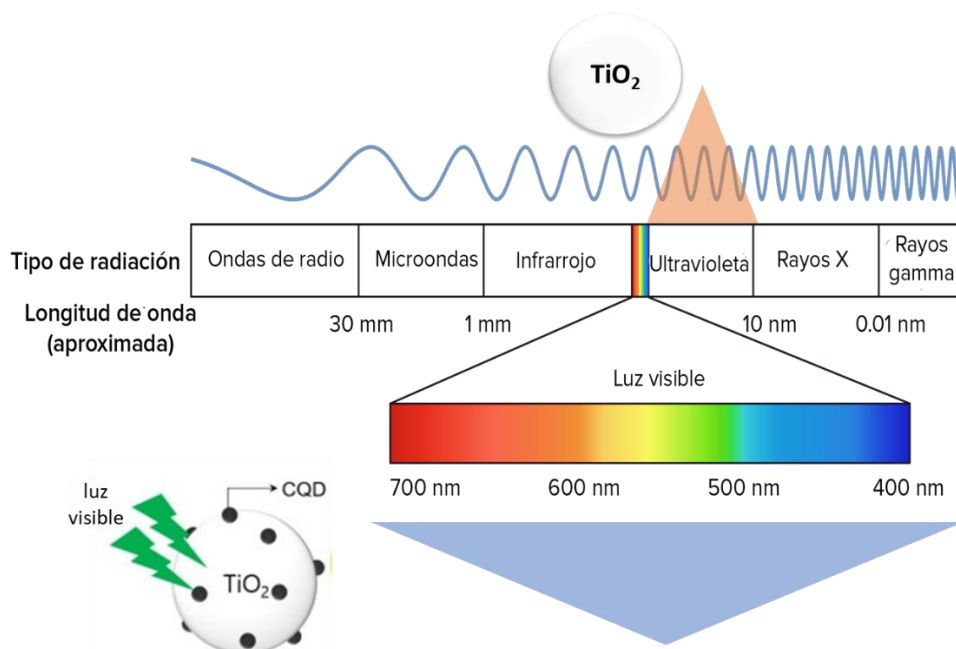
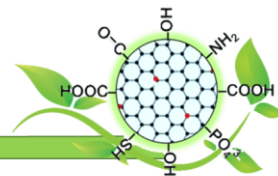
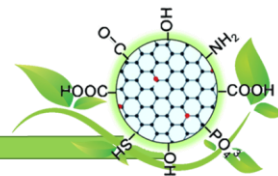


Figura 2.16. Intervalo de absorción del espectro electromagnético para el TiO_2 y el TiO_2 sensibilizado por CQD

Un aspecto relevante para el uso de CQD como sensibilizadores, es la posibilidad de modular las propiedades de fotoluminiscencia, la brecha de banda y sus niveles de energía, a fin de favorecer el flujo direccional deseado de los portadores de carga dentro del diseño estructural del dispositivo fotovoltaico en el que se encuentran [5]. Olmos-Moya *et al.*, [20] realizó estudios sobre el TiO_2 impregnado con CQD a diversas concentraciones. Estos composites fueron depositados sobre un sustrato de vidrio de FTO. Los compuestos o composites resultantes (CQD/TiO_2) presentaron un desplazamiento hacia el rojo en el valor de band-gap (E_{bg}), es decir, con valores de 1.6 eV a 0.9 eV, dependiente de la concentración de puntos cuánticos que se empleó para los composites, los cuales fueron valores más bajos que los del semiconductor de TiO_2 desnudo, cuyo valor fue de 1.9 eV. Estos valores permiten demostrar que los CQD se pueden emplear como sensibilizadores en fotoánodos para celdas solares sensibilizadas porque pueden inyectar electrones a través de la interfase sensibilizador/semiconductor en el TiO_2 , [5].



3. Justificación

En los últimos años, se han presentado desafíos energéticos y ambientales en todo el mundo, que requieren el desarrollo de protocolos ambientalmente sostenibles. Por otro lado, teniendo en cuenta la creciente inquietud por la degradación ambiental y el cambio climático debido al aumento de las emisiones de GEI como resultado de la creciente utilización de combustibles fósiles y energías no renovables; ha surgido el interés para buscar tecnologías de energías renovables, las cuales sean estables, ecológicas y eficientes. Una de las alternativas es el empleo de celdas solares fotovoltaicas permitiendo el aprovechamiento la radiación solar incidente sobre la Tierra para su posterior conversión en energía eléctrica.

Hoy día se ha puesto un gran interés en la generación de nanomateriales a partir de biomasa proveniente de residuos agroindustriales con la finalidad de implementarlos en tecnologías sostenibles. Un ejemplo de lo anteriormente mencionado es la implementación de CQD para la elaboración de electrodos de celdas solares cuyo prototipo más representativo es la celda solar de tipo Grätzel que emplea colorante como sensibilizador (DSSC). Debido a las propiedades semiconductoras naturales de los CQD, especialmente la buena capacidad de transferencia de electrones fotoinducida y la absorción de fotones[69] se considera que son alternativas a los sensibilizadores de tipo colorante de fotoánodos. Por ello, en el presente trabajo se propone el estudio de las propiedades electroquímicas de los CQD sintetizados a partir de cáscaras de naranja para su posible aplicación en electrodos de celdas solares sensibilizadas por puntos cuánticos de carbono (CQDSSC). En la Figura 3 se presenta el resumen gráfico de la propuesta de investigación de este trabajo.

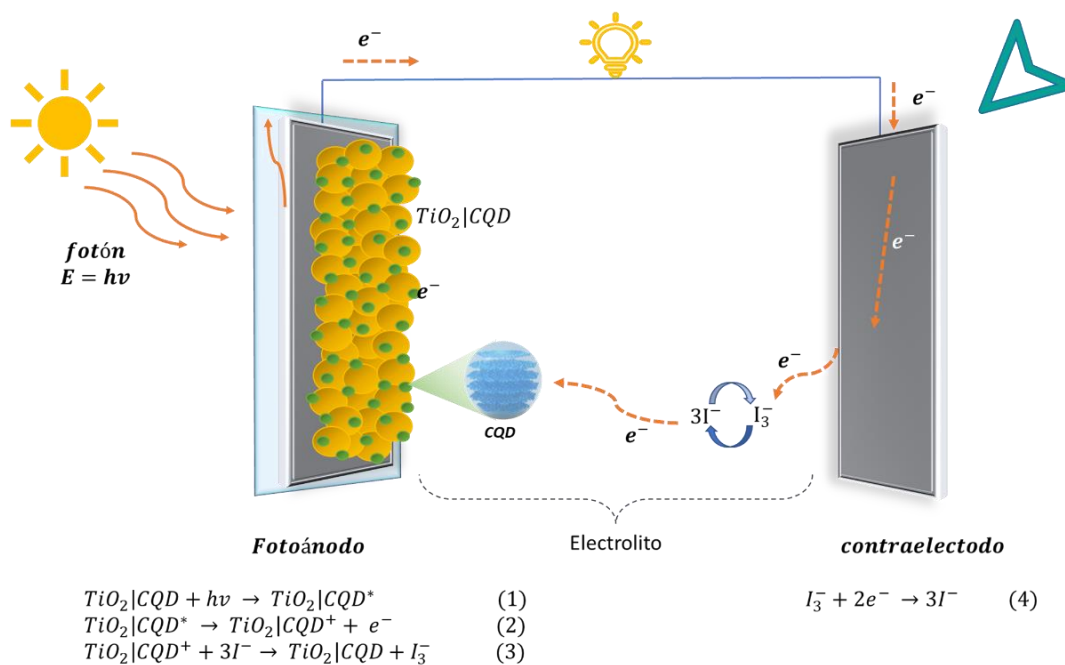
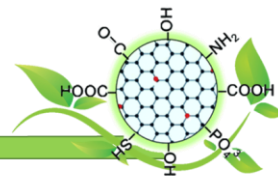
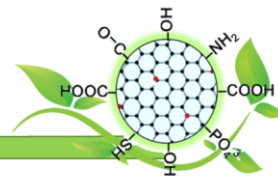


Figura 3. Esquema general de la propuesta de investigación



4. Hipótesis y objetivos

4.1. Hipótesis

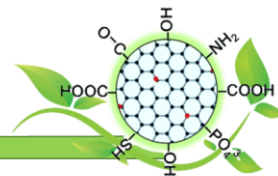
Los Puntos Cuánticos de Carbono (CQD) sintetizados a partir de biomasa lignocelulósica de la cáscara de naranja y purificados mediante separaciones secuenciales con membranas de flujo tangencial pueden ser empleados como sensibilizadores de TiO_2 , para disminuir su energía de banda prohibida. La purificación favorecerá la respuesta fotoelectroquímica de los compositos (CQD/TiO_2), lo cual permitiría aprovechar la energía de la región visible del espectro electromagnético dentro de una celda solar de tercera generación.

4.2. Objetivo general

Aprovechar la influencia de la conductividad y confinamiento de electrones del Punto Cuántico de Carbono como sensibilizador del TiO_2 para la elaboración y evaluación de las propiedades fotoeléctricas de los compositos de CQD/TiO_2 , en fotoánodos de celdas solares.

4.3. Objetivos específicos

- i. Evaluar la influencia del tamaño del poro de la membrana de separación en la calidad del CQD y en la optimización del rendimiento de obtención.
- ii. Estudiar la influencia de los puntos cuánticos de carbono como sensibilizadores de TiO_2 .
- iii. Evaluar la influencia de los puntos cuánticos de carbono en el desempeño de las celdas solares.



5. Materiales y métodos

5.1. Materiales y sustancias

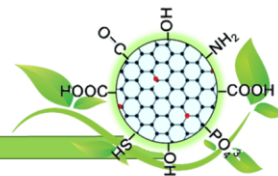
El ácido clorhídrico, hidróxido de sodio y cloruro de sodio, se adquirieron de Sigma-Aldrich. Las naranjas se compraron en un mercado local durante el 2020; sus cáscaras se lavaron y se secaron a temperatura ambiente y posteriormente se llevaron al horno a 80 °C durante 48 h. Las membranas de flujo tangencial de MWCO 30, 10 y 5 kD se adquirieron de Spectrum® MicroKros. Toda la síntesis y caracterización, se realizó utilizando agua desionizada (18 MΩ).

Se utilizó la sal KCl en la preparación de la solución electrolítica, la sal fue de grado analítico de Fermont y se utilizó tal y como se recibió. Las suspensiones se prepararon utilizando agua desionizada (18 MΩ). Se utilizaron soluciones estándar de HCl o NaOH 0.1 M de J.T. Baker para ajustar el pH de las soluciones y suspensiones acuosas utilizadas en este trabajo.

5.2. Preparación de la biomasa y caracterización

La cáscara de naranja que se empleó como fuente principal de carbono se lavó con HCl 1 M como pretratamiento, con la finalidad de remover la mayor cantidad posible de elementos inorgánicos, para ello se colocó 1 g de cáscara de naranja en 10 ml de HCl 1 M bajo agitación constante por 24 horas. Posteriormente, el material se centrifugó a 3,000 rpm durante 5 minutos, para enseguida retirar el sobrenadante y lavar la cáscara restante con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 4. La cáscara de naranja lavada fue colocada en bandejas de aluminio y secada a 60 °C en la estufa. Una vez seca, se pulverizó y se almacenó en el desecador para su posterior uso en la síntesis de CQD (Punto 1 en la Figura 5.1)

La cuantificación de los elementos inorgánicos presentes en la cáscara de naranja lavada (CNL) se realizó mediante espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). El análisis se llevó a cabo empleando un espectrofotómetro Modelo 738 ES Marca Varían. Para el cálculo de contenido



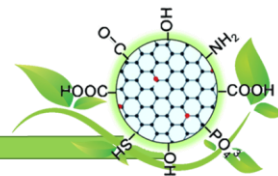
de carbono, nitrógeno e hidrógeno en la CNL se empleó un analizador elemental de COSTECH. Con base a los resultados obtenidos se estimó la cantidad de oxígeno presente en la muestra.

5.2. Síntesis de puntos cuánticos de carbono, utilizando cáscara de naranja como fuente de carbono

La síntesis de CQD se realizó utilizando la cáscara de naranja lavada (CNL) y luego se empleó en un método bottom-up reportado por Olmos-Moya *et al.*, 2022[20]. Este consiste en una síntesis hidrotermal asistida por microondas, para lo cual se empleó un reactor de microondas modelo *Nanoware 400* de la marca *Anton Paar GmbH*. En un vial *Glass G30* se colocaron 0.1 g de polvo de CNL en 15 ml de agua desionizada. El vial fue sellado herméticamente y colocado en el microondas a 220 °C durante 30 minutos bajo agitación constante a 1,000 rpm con la finalidad de evitar la ebullición. Posteriormente, el producto de la síntesis se dejó enfriar a temperatura ambiente y se centrifugó a 3,000 rpm durante 20 minutos. Tras la centrifugación, el sobrenadante se hizo pasar por un filtro con un diámetro de poro de 0.22 μm y posteriormente por uno de 0.1 μm (Punto 2 en la Figura 5.1).

5.3. Purificación de puntos cuánticos de carbono

Teniendo en consideración la complejidad de la suspensión de compuestos carbonosos que se obtuvo de la síntesis hidrotermal asistida por microondas, dado que se empleó una biomasa agroindustrial como fuente de carbono, la purificación adecuada de los CQD es un punto fundamental en este proyecto de investigación. Por lo tanto, tras el uso de un filtro de 0.1 μm (Punto 2a en la Figura 5.3.1) de diámetro de poro, es de esperarse una mezcla de material amorfo junto con los CQD. El fraccionamiento de tamaño de CQD dispersos en agua se realizó con un sistema de ultrafiltración secuencial con membranas de Poliétersulfona modificado (mPES) de flujo tangencial de MWCO 30, 10 y 5 kD (Spectrum® MicroKros) (Punto 3 en la Figura 5.1) para remover las partículas amorfas de mayor tamaño. Las



membranas se humedecieron previamente con etanol de grado analítico durante 10 min y posteriormente con agua desionizada antes de su montaje. Posterior a la filtración con la membrana de 5 kD, la suspensión de CQD fue liofilizada y almacenada en el desecador para su posterior uso (Puntos 3a y 3b en la Figura 5.1).

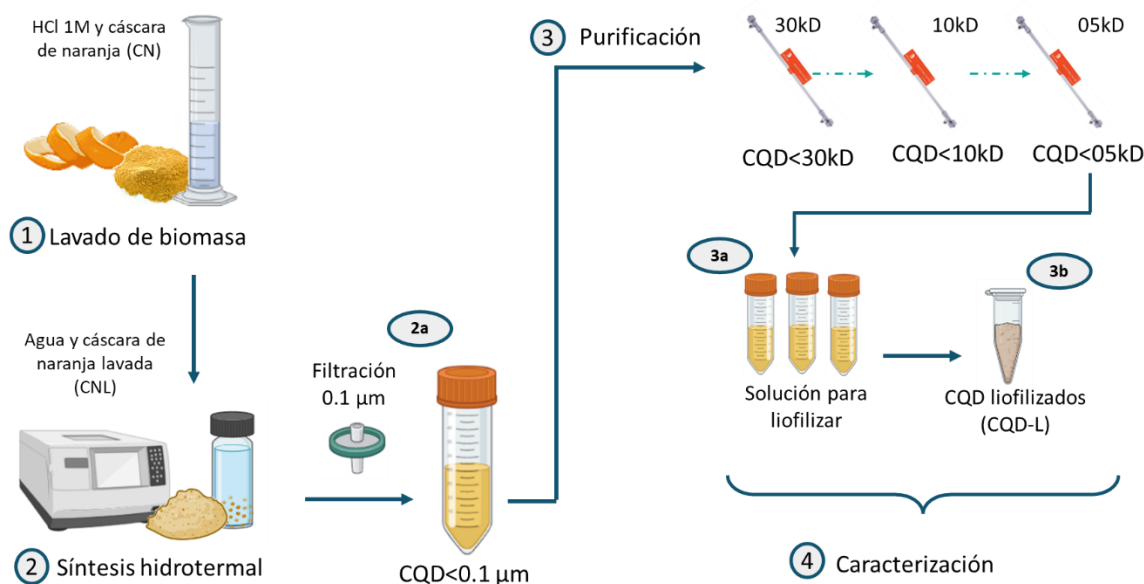
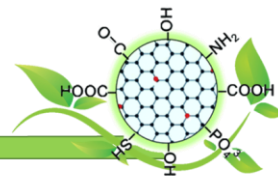


Figura. 5.1. Esquema general de la metodología de síntesis y purificación de CQD de acuerdo con las siguientes etapas: (1) lavado de la biomasa para eliminar los materiales inorgánicos; (2) síntesis bottom-up asistida por microondas; (2a) filtración con 0.1 µm obteniendo una solución de CQD < 0.1 µm; (3) Purificación secuencial de CQD empleando membranas de flujo tangencial de 30 kD (CQD < 30 kD), 10 kD (CQD < 10 kD) y 5 kD (CQD < 5 kD); (3a) solución CQD < 5 kD almacenada y caracterizada; (3b) solución CQD < 5 kD liofilizada; (4) caracterización fisicoquímica de la solución CQD < 5 kD y el liofilizado obtenido a partir de ella.

5.4. Caracterización fisicoquímica de los puntos cuánticos de carbono

Las suspensiones de CQD fueron analizadas mediante un potenciómetro para la determinación de su pH. Las propiedades ópticas de los CQD se estudiaron mediante espectros de absorción UV-Visible (*Orion AquaMate 8000*) utilizando suspensiones de CQD con 10 ml de agua desionizada que se prepararon con un factor de dilución de 1:75 (v/v) contenidas en una celda de cuarzo y, los espectros



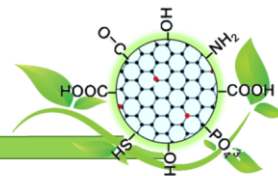
de fluorescencia se caracterizaron por un espectrómetro de fluorescencia Agilent Cary Eclipse a temperatura ambiente, utilizando diluciones de 1:100 (v/v) contenidas en una celda de cuarzo transparente. La distribución de tamaño de partícula, en suspensiones acuosas, se estimó mediante análisis de dispersión dinámica de luz (DLS) empleando el equipo *Nanotracs Wave II de Microtrac*; las mediciones se realizaron a pH 5-6 (empleando NaOH 1 M para el ajuste). El estudio de espectroscopía FT-IR se realizó en un equipo *Nicolet 6700 FT-IR* de la marca *Thermo Scientific*. La distribución de carga y el punto de carga cero (PCC) de los CQD se determinó mediante la siguiente metodología: se colocaron 0.015 g de CQD en un vaso de 100 ml para tituladora, se adicionaron 30 ml de NaCl 0.1 M y se mantuvo en agitación durante 12 horas. Transcurrido el tiempo de agitación, se ajustó el pH a 3.4 con HCl 0.1 M utilizando la tituladora *Mettler Toledo (T 70)*. Adicionalmente, la distribución de pKa's se realizó con ayuda del software *SAEIUS-pK dist program*©1994 Kacek Jagiello. La espectroscopía Raman se realizó en un espectrofotómetro *InVia MicroRaman: Renishaw*, empleando un láser de 532 nm. El análisis morfológico de los CQD se realizó mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) en un equipo TECNAI F30 (300 kV) Tipo FEG marca FEI.

5.5. Pruebas fotoelectroquímicas de puntos cuánticos de carbono

5.5.1. Fabricación de fotoánodos sensibilizados con CQD

El fotoánodo se elaboró utilizando sustratos de vidrio FTO (7 Ω) como colectores de fotocorriente. Sobre él se depositaron 8 capas de TiO₂ comercial (P₂₅) mediante el método de serigrafía. Posteriormente el fotoánodo se llevó a la mufla a 450 °C/ 3 h para alcanzar la fase anatasa del TiO₂. La impregnación de CQD sobre el TiO₂ se realizó mediante los métodos de spin coating e inmersión.

- Para impregnar los electrodos de TiO₂ mediante el método de inmersión, estos se sumergieron en una suspensión que contenía 1.0 mg mL⁻¹ de CQD en etanol absoluto (suspensión llamada de ahora en adelante CQDEtOH) durante 24 h para obtener los fotoánodos de TiO₂ sensibilizados. Un segundo lote se impregnó empleando suspensiones diluidas de CQD en



agua desionizada a pH 6.5 durante 24 h. El área del fotoánodo resultante fue de 1.5 cm x 2.0 cm.

- La impregnación de CQD mediante el método spin coating, se realizó en un equipo los *VTC-50A Spin Coater* para formar la película uniforme de CQD en etanol absoluto (CQDEtOH) y CQD diluidos en agua desionizada a pH 6.5. El área del fotoánodo resultante fue de 0.5 cm x 1.0 cm.

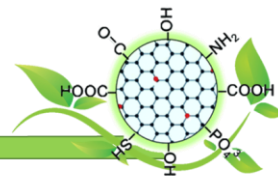
5.5.2. Ensamblaje de las celdas solares sensibilizadas con CQD

Para el ensamblaje de las celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de carbono, se utilizó un marco de polímero Surlyn 1720 entre el fotoánodo y el contraelectrodo que se recubrió previamente con una película de platino. Se utilizaron los fotoánodos impregnados mediante la técnica de spin coating. A continuación, se mantuvo unido todo el conjunto y se inyectó el electrolito a base del par I^-/I_3^- (Iodolito HI-30 de Solaronix) y luego se añadió un contacto de tintura conductora de plata.

5.6. Caracterización

5.6.1. Caracterización electroquímica de los electrodos sensibilizados

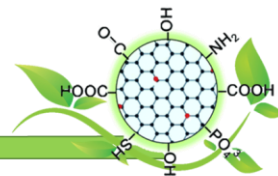
Las medidas electroquímicas y fotoelectroquímicas se realizaron con un potenciostato/galvanostato modelo VSP SAS Bio-Logic controlado por el software EC-Lab V 10.23. Se utilizó una celda de configuración de tres electrodos: un fotoánodo CQD/TiO₂ como electrodo de trabajo, una malla de platino como contraelectrodo y un sistema de Ag|AgCl|NaCl 3 M como electrodo de referencia. Los fotoánodos sensibilizados se colocaron apropiadamente hacia el lado de la celda en el que la irradiación de luz era total. La iluminación se realizó con un sistema simulador con arreglo de lámpara de luz UV con una emisión de 395 nm. La solución de KCl 0.1 M se preparó a temperatura ambiente utilizando agua Milli-Q (18.2 MΩ ·cm) y antes de cada prueba, la solución se burbujeó con argón durante 10 minutos. Para detectar la respuesta de fotocorriente de TiO₂ y CQD/TiO₂ se emplearon las técnicas electroquímicas de potencial de circuito



abierto (E_{ocp}), voltamperometría lineal, cronoamperometría, espectroscopia de impedancia electroquímica y voltamperometría cíclica. Todas las pruebas voltamperométricas se realizaron a una velocidad de barrido potencial de 20 mV s^{-1} . El barrido de potencial durante la voltamperometría cíclica (CV) comenzó en el potencial de circuito abierto en dirección catódica hasta un potencial de inversión de $E_{\lambda} = -1.2 \text{ a } -1.5 \text{ V}$, luego en dirección anódica hasta un potencial de inversión de $E_{\lambda} = 1.5 \text{ V}$, hasta regresar el potencial de circuito abierto. La voltamperometría lineal (LSV) se llevó a cabo entre 0.0 V y 1.0 V (vs. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{NaCl } 3\text{M}$) en dirección anódica. La cronoamperometría (CA) se realizó a un potencial constante de 0.35 V durante 20 minutos.

5.6.2. Rendimiento y caracterización de CQD/TiO_2 en una celda solar sensibilizadas

Para la obtención de las curvas I-V se utilizó un simulador solar SciSun-300 de la marca *SCIENCETECH* de lámpara de arco corto de Xenon UXL-150S0 en condiciones de masa de aire AM 1.5 (1000 W/m^2) en conjunto con una fuente-Keithley Modelo Medidor de voltaje-corriente 2400 para obtener los datos de corriente y voltaje. La medición del desempeño de los fotoánodos de CQD/TiO_2 se realizó ensamblando celdas solares fotosensibilizadas y analizando su curva I-V a fin de obtener los valores de voltaje de circuito abierto (VOC), potencia máxima ($W_{\max}$), eficiencia de conversión (η) y la corriente de cortocircuito multiplicada por el área de la celda que se presentará como densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}). Se evaluaron los mismos parámetros para los fotoánodos de CQDEtOH y CQD acuosos a pH 6.5 (ver sección 5.5.1. Fabricación de fotoánodos sensibilizados con CQD).



6. Resultados y discusión

6.1. Caracterización de la cáscara de naranja

Dado que en el estudio previo de Olmos-Moya *et al.*, [20] donde se utilizó cáscara de naranja como fuente de carbono no se realizaron lavados de cáscara de naranja, en este estudio se decidió realizar un lavado ácido como pretratamiento con la finalidad de ver el efecto de la disminución en la concentración de compuestos inorgánicos presentes en la cáscara de naranja y, aumentar la accesibilidad de la celulosa [75] para su posterior aprovechamiento mediante el tratamiento hidrotermal asistido por microondas (ver Figura 2.5. Mecanismo de formación de las partículas de CQD; sección 2.2.2. Métodos de síntesis de CQD).

La biomasa lignocelulósica se compone principalmente de carbohidratos poliméricos (celulosa y hemicelulosa) y lignina (Figura 6.1). La hemicelulosa está presente como una matriz que rodea el esqueleto de la celulosa, mientras que la lignina está presente como material incrustante y sirve como capa protectora[76]. Por lo tanto, el propósito del pretratamiento es eliminar la resistencia de las estructuras que hacen que la biomasa sea recalcitrante; mejorando de esta manera la hidrólisis enzimática lignocelulósica [77,78] al eliminar el material no celulósico (hemicelulosa, lignina, cenizas, etc.) [48] y aumentar la porosidad de los materiales, haciéndola más accesible [75,79].

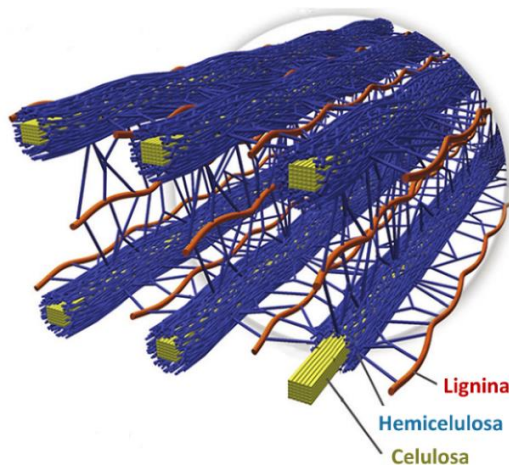
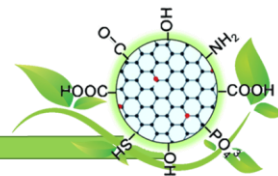


Figura. 6.1. Componentes de la estructura de la biomasa lignocelulósica



Para determinar el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en la cáscara de naranja antes y después del pretratamiento, se aplicó un análisis de fibras mediante el método propuesto por Van Soest reportado por Keys *et al.*, [80] en 1969. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6.1, los cuales se comparan con los reportados en el estudio previo realizado por Olmos-Moya *et al.*, [20]. La diferencia de los componentes estructuras (celulosa, hemicelulosa y lignina) de la cáscara de naranja utilizada en el estudio previo y este, se puede atribuir al tiempo en el que fueron cosechadas, su ubicación geográfica y su fuente de origen, obteniéndose de esta manera diferentes lotes.

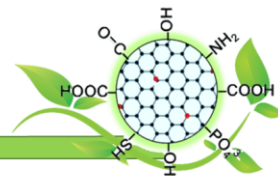
Tabla 6.1. Composición de la biomasa lignocelulósica (cáscara de naranja)

	Olmos-Moya <i>et al.</i> , 2022	Este estudio	
	CN (sin pretratamiento)	CN (sin pretratamiento)	CNL 1M (después de pretratamiento, lavado con HCl 1M)
Celulosa (%)	6.91 ± 0.013	19.5 ± 1.54	59.897 ± 0.050
Hemicelulosa (%)	4.92 ± 0.005		
Lignina ácida soluble (%)	11.01 ± 0.081	4.62 ± 0.4	14.841 ± 1.32
Lignina ácida insoluble (%)		4.95 ± 0.06	5.039 ± 0.12
Componentes solubles (extraíbles) (%)	37.12 ± 0.098	44.71	ND
Cenizas (%)	2.18 ± 0.002	7.56 ± 0.05	0.66

ND: No determinado

Después del pretratamiento ácido, el contenido de celulosa disponible en la biomasa aumentó de 19.5% a 59.897%. Este aumento fue esperado debido a que como se mencionó anteriormente, durante el pretratamiento se rompe la capa de lignina que protege a la celulosa y hemicelulosa para que se incremente el área superficial accesible de la celulosa [75,79,81].

Mediante un análisis ICP-EOS de la cáscara de naranja sin lavar (CN) y lavada (CNL) con soluciones ácidas con dos concentraciones distintas de HCl 0.1 y 1 M se determinó que los principales elementos inorgánicos presentes en el bioprecursor fueron Ca, K y Mn, y en concentraciones menores se tiene Na, P, S, Si y Sr (Figura 6.2). De acuerdo con el análisis ICP-EOS se corrobora que los lavados ácidos, sobre todo el de mayor concentración, permitieron eliminar gran



parte de los compuestos inorgánicos contenidos en la CN. Las cáscaras con menor contenido de impurezas por elementos inorgánicos se emplearon en la síntesis de los CQD. Un aspecto por considerar es el tratamiento de secado que se realizó posterior al lavado ácido y los enjuagues con agua desionizada (ver sección 5.2. Preparación de la biomasa y caracterización). Posterior a los enjuagues, se colocó la biomasa resultante en bandejas de aluminio elaboradas a mano para su posterior tratamiento de secado a 60°C. Debido a lo anterior, como se observa en la Figura 6.2, se atribuye la presencia de aluminio (Al) en la CNL1.0 M al tratamiento de secado de la biomasa ya que tras secarse la biomasa y desprenderla de la bandeja, se considera quedó adherido un fragmento de aluminio a la biomasa, el cual se detectó mediante el análisis ICP-OES.

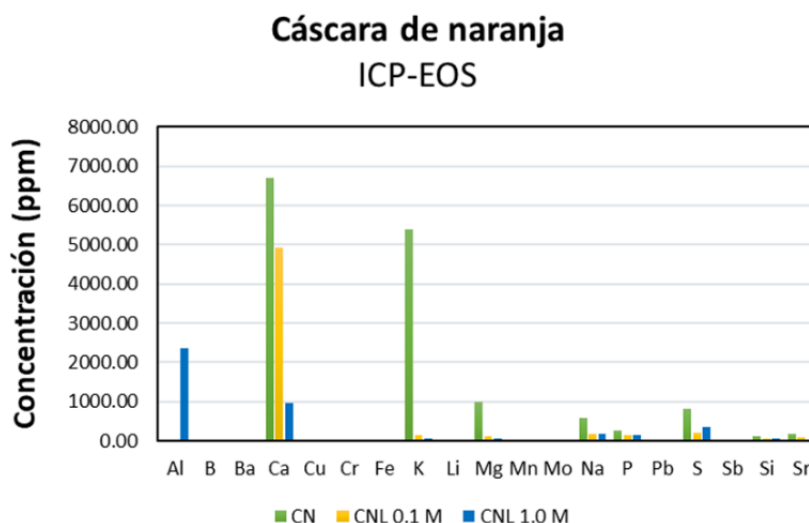
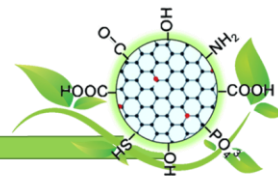


Figura 6.2. Caracterización de la cáscara de naranja sin lavar (CN) y lavada a concentración de HCl 0.1M (CNL0.1M) y HCl 1.0M (CNL1.0) mediante ICP-EOS. Muestras secadas a 60°C

La Tabla 6.2 muestra el carbono total (C), hidrógeno total (H), nitrógeno (N), azufre (S) y el contenido de ceniza de las muestras analizadas antes y después del pretratamiento, CN y CNL con HCl 1 M, respectivamente. Las muestras analizadas presentaron un moderado contenido de carbono (27% -30.9%) y altos contenidos de oxígeno, por lo tanto, se considera un material útil para la síntesis de CQD funcionalizados con grupos oxigenados. Se pudo observar una disminución en el contenido de C, N, H, S y cenizas para el caso de la cáscara de naranja lavada



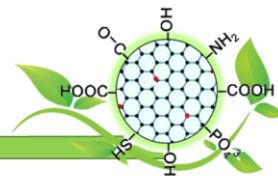
(CNL) en comparación con la cáscara sin lavar (CN), lo cual es atribuido al pretratamiento con ácido que propicia la eliminación del material no celulósico [48] y por lo tanto, la remoción de hemicelulosa y lignina presentes en la biomasa. No hay información certera sobre los porcentajes mínimos de carbono que debe contener una biomasa para ser empleada como fuente de carbono; sin embargo, se considera que la biomasa lignocelulósica suele contener hasta un 50% de sus compuestos totales en forma de carbono [46]. Los resultados de la caracterización de la cáscara de naranja (biomasa) sin pretratamiento difieren de la reportada por otros autores [20,82,83] en el contenido carbonoso, reportándose en un intervalo de 38.7 a 49.59%, mientras que la caracterización de la biomasa analizada en este estudio posee un 30.9% de contenido carbonoso. Estas diferencias considerables se atribuyen a los diferentes lotes de cáscara de naranja empleados en cada estudio debido a que, pese a ser cáscara de naranja, cuentan con características intrínsecas que las diferencian, como las localidades donde fueron recolectadas, temporadas de recolección, tratamientos, entre otros aspectos.

Tabla 6.2. CHONS para la cáscara de naranja sin lavar (CN) y lavada (CNL)

	C%	N%	H%	S%	Ceniza%	O% *
CN	30.9	0.91	11.67	0.082	7.56	48.88
CNL	27	0.52	10.21	0.035	0.66	61.57

*Calculado por diferencia: Contenido de oxígeno (% en peso) = 100 – (C + H + N + S + cenizas)

Las suspensiones con los CQD sintetizados y el liofilizado de la suspensión que fue purificada a partir de la filtración secuencial se analizaron mediante ICP-EOS para monitorear la concentración de los elementos inorgánicos tras la síntesis hidrotermal y el tratamiento de purificación, mediante separación por membranas de flujo tangencial (Figura 6.3). Se observó una disminución de los elementos inorgánicos, manteniéndose pequeñas concentraciones de los iones calcio (Ca), potasio (K), silicio (Si); sin embargo, se observó un aumento en la concentración de



sodio (Na) lo cual es atribuido al lavado inicial de las membranas de flujo tangencial con NaOH 0.1 M para limpiarlas.

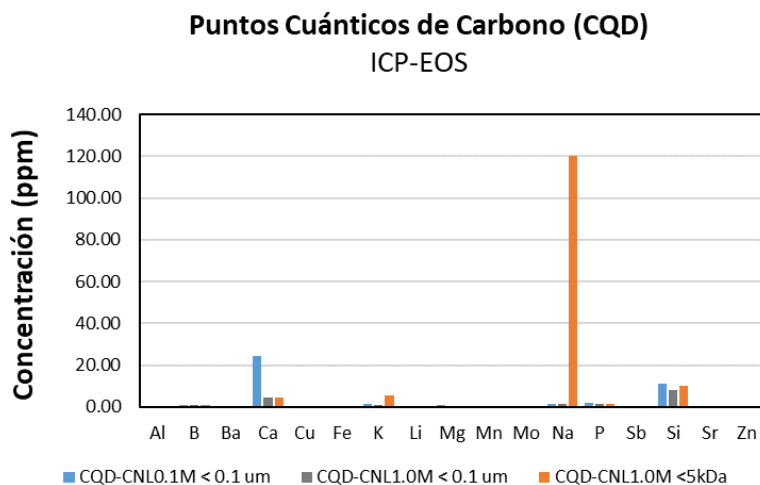
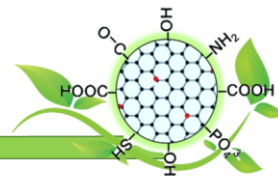


Figura 6.3. Caracterización de la suspensión obtenida tras la síntesis hidrotérmica y filtrada con 0.1 μm y 5 kD. Cáscara de naranja sin lavar (CN) y concentración de HCl 0.1 M (CN0.1 M) y HCl 1.0M (CN1.0 M)

6.2. Caracterización de los CQD por espectroscopía UV-Vis

Las propiedades ópticas de los CQD se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Visible. La Figura 6.4A muestra los espectros de absorción UV-vis de las suspensiones filtradas secuencialmente mediante membranas de flujo tangencial. A medida que se realizaron las filtraciones secuenciales, la intensidad de la absorbancia de cada espectro disminuyó gradualmente, asumiéndose que hay una menor concentración de CQD presentes en las muestras. Se ha reportado que el espectro de absorción UV-vis de los CQD presenta bandas que generalmente se encuentran entre 230 y 340 nm, con una cola que se extiende hacia la región visible e incluso hasta la región NIR [84]. Las bandas de absorción UV-vis de los CQD ubicadas entre 230 y 290 nm se atribuyen a las transiciones $\pi-\pi^*$ que involucran carbonos con hibridación sp^2 , es decir, de tipo aromáticos (enlaces $\text{C}=\text{C}$), mientras que la banda de absorción entre 300 y 340 nm, generalmente se debe a la transición $\text{n}-\pi^*$ de los grupos superficiales de tipo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ [20,84–86].

En todos los espectros de absorción UV-vis de los CQD reportados en este estudio, se muestra una banda intensa en la región UV ~ 280 nm que corresponde



a la transición de borde $n-\pi^*$ de los grupos funcionales de tipo carbonilo [20]; es decir, se representa la transición de los electrones desde el orbital n del grupo funcional superficial al orbital π^* del dominio con átomos de carbono sp^2 [87]. Además, la suspensión inicialmente obtenida (filtrada con $0.1 \mu m$) presentó una fluorescencia verde brillante y al filtrarla con las membranas tangenciales, la fluorescencia cambió a una coloración intensa verde-azul, bajo la incidencia de luz ultravioleta de una longitud de onda de 395 nm (Figura 6.4B). Hu *et al.*, [88], sintetizaron CQD con fluorescencia de emisión en el verde ($\lambda_{emisión} = \sim 520$ nm) a partir de cáscara de naranja, los cuales presentaron un diámetro entre 3 y 5 nm. Por su parte Surendran *et al.*, [89], sintetizaron CQD a partir de cáscara de naranja, obteniendo CQD dispersos cuyo tamaño medio fue de 2.9 nm y exhibieron una fluorescencia azul brillante ($\lambda_{emisión} = \sim 426$ nm). Lo que sugiere que los CQD sintetizados en este estudio pueden rondar en un tamaño promedio de 2 y 5 nm aproximadamente.

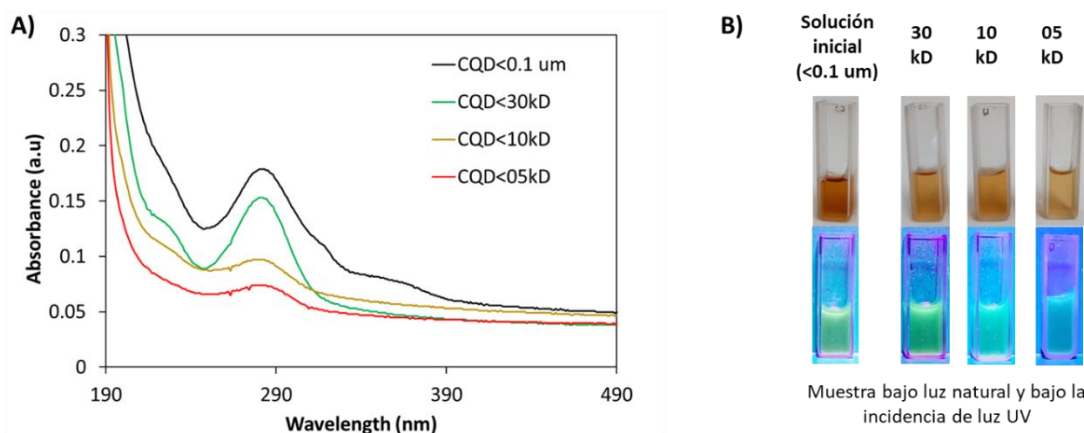
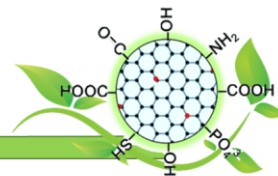


Figura 6.4. (A) Espectro de absorción UV-Visible de la suspensión obtenida tras la síntesis hidrotermal, filtrada con $0.1 \mu m$ y con membranas de flujo tangencial (30, 10 y 5 kD), (B) Imágenes de las muestras recolectadas bajo luz ultravioleta y luz diurna.

Conforme se realizaron las filtraciones la coloración en las fracciones de CQD cambió, pasando de un color marrón a ser ligeramente incolora la suspensión resultante tras la filtración con la membrana de 5 kD (Figura 6.4B); lo anterior podría corroborar la eliminación de partículas de mayor tamaño que influyen en la fluorescencia de las suspensiones.



Los espectros de emisión fluorescente se evaluaron bajo una longitud de onda de excitación de 270 nm para las muestras de CQD filtrados con un filtro de 0.1 μm (CQD<0.1 μm) y con 5 kD (CQD<5 kD). En ambos casos se encontró que los espectros poseían una fuerte fluorescencia verde-azul con picos de emisión en longitudes de onda de 426 nm y 431 nm respectivamente (Figura 6.5). Beiraghi *et al.*, [90] sintetizaron CQD mediante pirólisis térmica de ácido cítrico los cuales presentaron fluorescencias de color azul ($\lambda_{\text{emisión}} = 410 \text{ nm}$) y verde ($\lambda_{\text{emisión}} = 435 \text{ nm}$). Pese a que los fenómenos de fluorescencia en los CQD no han sido del todo explicados hasta el momento, debido a su comportamiento complejo, se considera que el desplazamiento hacia el rojo en el espectro electromagnético puede verse influenciado por la presencia de grupos funcionales superficiales, ya que cuanto mayor sea la cantidad de grupos, mayor será el número de estados de superficie [86,90].

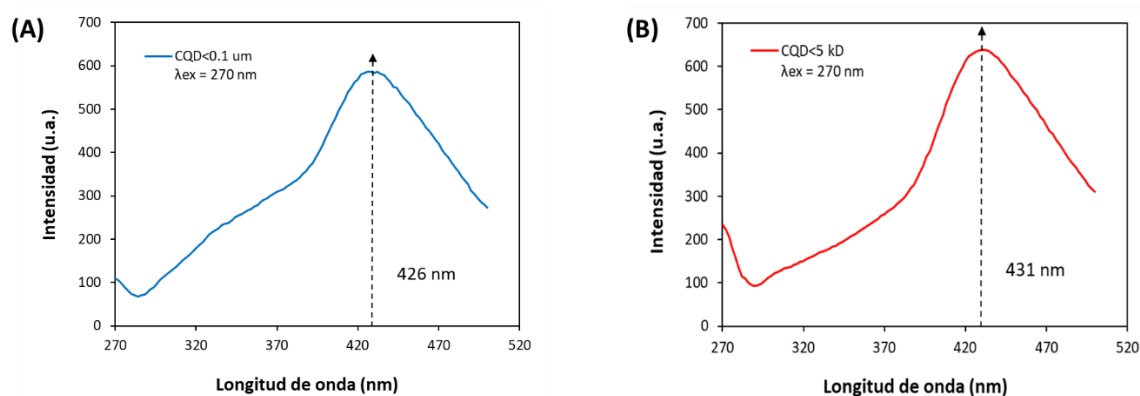
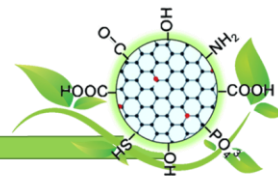


Figura 6.5. Espectros de emisión de fluorescencia, (A) CQD<0.1 μm , $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$; (B) CQD<5 kD, $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$. * Condición experimental: concentración de la muestra de 0.01 mg CQD/mL a pH de 6.0 – 6.5

En los espectros de la Figura 6.6 se aprecia la existencia de un hombro de fluorescencia entre las longitudes de $\sim 320 \text{ nm}$ y $\sim 378 \text{ nm}$, el cual se atribuye a una posible contaminación dentro de la muestra debido a la existencia de una población de elementos o compuestos remanentes que fluorescen en dichas longitudes de onda de emisión. La fluorescencia de la muestra de CQD<05 kD fue ligeramente mayor, lo cual también se atribuye a la eliminación de las partículas de mayor



tamaño ya que, de igual manera, se observa una disminución en el hombro atribuido a posible contaminación de la muestra.

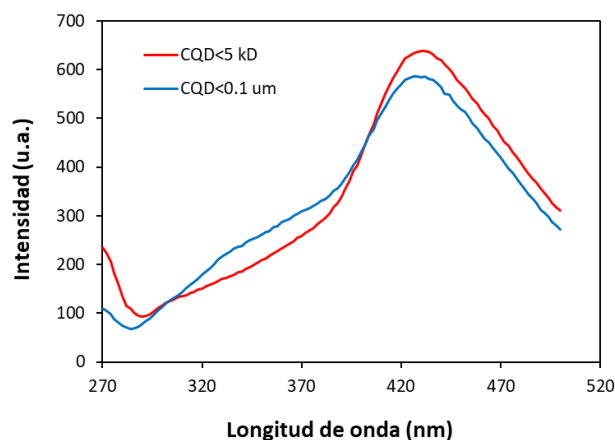


Figura 6.6. Espectros de emisión de fluorescencia de las suspensiones CQD < 0.1 μm y CQD < 5 kD.
* Condición experimental: concentración de la muestra de 0.01 mg CQD/mL a pH de 6.0 – 6.5

Es posible describir los procesos luminiscentes que se observan en los CQD mediante un diagrama de Jablonski (Figura 6.7); en el cual se representan los procesos que tienen lugar entre la absorción y la emisión de la luz. En la figura se ilustran los niveles de energía del estado fundamental y excitado, así como los saltos entre ellos indicados por flechas. Los estados de niveles de energía se representan con S_0 , S_1 y S_2 ; siendo S_0 el estado electrónico fundamental.

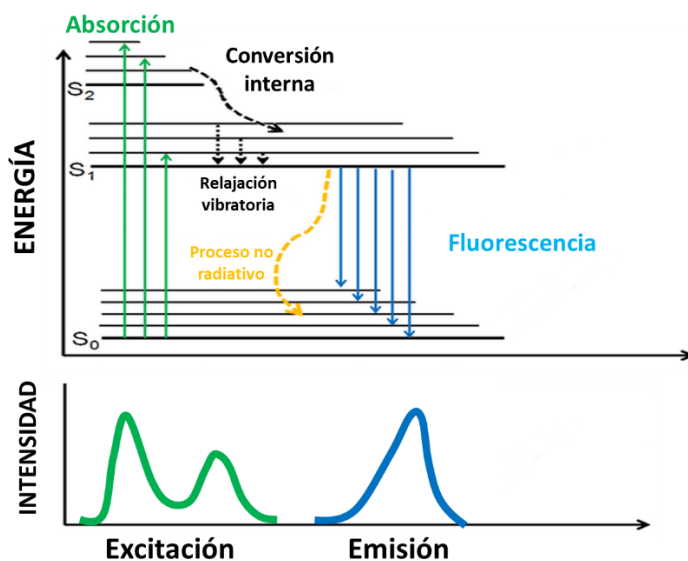
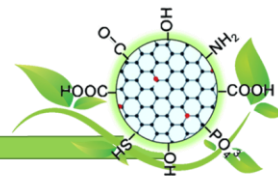


Figura 6.7. Esquema de fenómenos luminiscentes. Modificado de las referencias [91]



La primera transición que se observa en los diagramas de Jablonski es la absorción de un fotón (flechas verdes). Cuando una molécula absorbe un fotón, la energía del fotón es transferida a un electrón propiciando su excitación desde su estado fundamental (S_0) hacia un estado electrónico excitado (S_1 , $S_2...$).

Posterior a la excitación, la molécula puede regresar al estado fundamental ($S_1 \rightarrow S_0$) de forma no radiativa o de forma radiativa. Una vez que ha sido excitado el electrón, puede ocurrir una pérdida de energía a través de procesos no radiativos, es decir, sin la emisión de un fotón. Uno de los procesos es la relajación vibratoria, la cual es una pérdida de energía entre los niveles vibratorios; mientras que el otro proceso de dispersión de energía es la conversión interna, en la cual un electrón se mueve de un estado excitado de mayor energía (S_2) a un estado excitado de menor energía (S_1). Por su parte, la fluorescencia (flechas azules) es un proceso radiativo mediante el cual el electrón excitado se relaja hasta su estado fundamental (S_0) y la energía absorbida es emitida en forma de fotón (emisión). Debido a la disipación de energía, el nivel de energía de fluorescencia S_1 está por debajo del nivel de energía de excitación [91,92].

6.2. Distribución de tamaño y potencial zeta

La distribución de tamaño de los CQD mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés Dynamic Light Scattering) permitió corroborar la purificación de la muestra con respecto a las filtraciones realizadas. Las muestras analizadas fueron obtenidas a partir de alícuotas recabadas durante cada etapa del tratamiento de purificación mediante las filtraciones secuenciales. Inicialmente el diámetro promedio del CQD fue de 378 nm y, al llegar a las soluciones filtradas con 5 kD, el valor promedio fue de 3.48 nm respectivamente (ver Tabla 6.3). Cabe mencionar que solamente para la muestra de “Filtración 5 kD” fue posible determinar la cantidad de material en la suspensión.

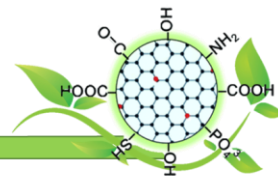
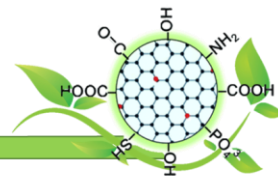


Tabla 6.3. Diámetro de las partículas, obtenido por análisis de dispersión dinámica de luz (DLS)

Muestra de nanopartículas de CQD	Diámetro DLS (nm)		Diámetro promedio (nm)	Potencial zeta (mV)
	Valor mínimo	Valor máximo		
Filtración 0.1 μm	36.1	1,635	378	-40
Filtración 30 kD	15.19	1,375	94	-31.5
Filtración 10 kD	15.19	687	26.99	-86.2
Filtración 5 kD*	2.26	15.19	3.48	-58.7

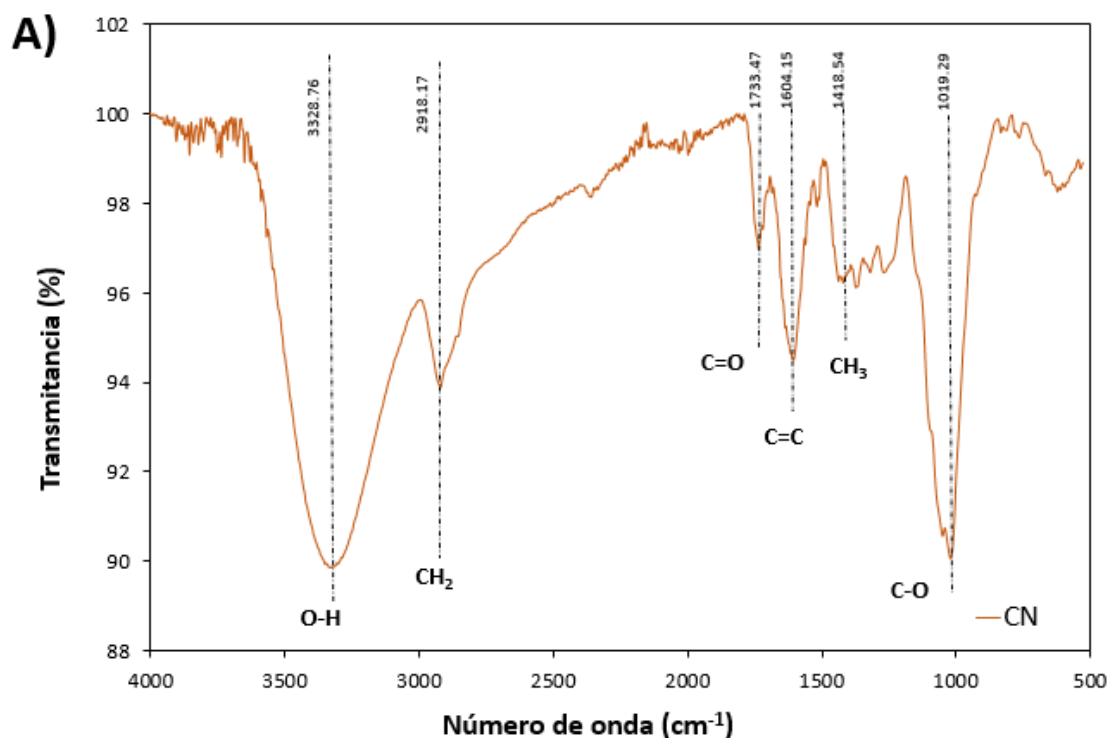
* Condición experimental: concentración de la muestra de 0.01 mg CQD/mL a pH de 6.0 – 6.5

Se ha reportado que los grupos funcionales, el apilamiento π - π entre los CQD y las fuerzas de Van der Waals pueden favorecer la formación de aglomerados [93,94], aumentando el tamaño de la nanopartícula y disminuyendo su área superficial. Debido a ello, el ajuste de pH hacia valores cercanos a pH neutro ($\sim$ pH 6 – 6.5) permitió realizar las mediciones de mejor manera ya que al trabajar con pH ácidos, cercanos al valor inicial de la suspensión que se obtiene de la síntesis de CQD ($\sim$ pH 3.23), el equipo no fue capaz de detectar ninguna partícula, por lo que dichos resultados resultaron poco confiables en el análisis. Tras el aumento de pH las repulsiones electrostáticas aumentan y la dispersión de CQD ocurre cuando la repulsión domina las fuerzas de Van der Waals y las interacciones π - π [95], favoreciendo de esta manera el análisis de tamaño de partícula mediante DLS al tener una mejor dispersión de CQD en la muestra. Es importante considerar que el método DLS mide el diámetro hidrodinámico de la partícula en el solvente, el cual puede variar en función de la carga superficial [86], [96] y, por lo tanto, ser mayor en comparación al diámetro al vacío. El potencial zeta obtenido bajo estas condiciones y tras la filtración con la membrana tangencial de 5 kD fue de -58.7 mV. El signo negativo del potencial zeta indica la presencia de residuos cargados negativamente y que son esenciales para una buena estabilidad de dispersión de los CQD[20], [86], ya que a este valor de pH en la suspensión es factible que se ionizen los grupos ácidos carboxílicos (-COOH) dado su valor de pKa de aproximadamente 5, quedando en su forma de carboxilato (-COO⁻).



6.3. Caracterización morfológica y estructural

Los grupos funcionales de la cáscara de naranja y los CQD se evaluaron mediante espectroscopía de FT-IR. El espectro FT-IR de la cáscara de naranja (Figura 6.8A) concuerda con lo reportado por Zapata *et al.*, [82] en 2009. El espectro presentó una banda bien definida a 3328.76 cm^{-1} que se puede atribuir a vibraciones de estiramiento -OH pertenecientes a los enlaces de celulosa, pectina, agua absorbida, hemicelulosa y lignina. La banda alrededor de 2918.17 cm^{-1} está relacionada con la presencia de vibraciones de los enlaces -CH₂ junto con vibraciones de flexión alrededor de 1418.54 cm^{-1} de los enlaces -CH₃. Las bandas alrededor de 1733.47 , 1604.15 , y 1019.29 cm^{-1} están relacionadas con la presencia de carboxilo/carbonilo C=O, C=C, y C-O respectivamente correspondientes a la hemicelulosa y lignina [20,82,84,97,98]. Por su parte, la cáscara de naranja lavada (Figura 6.8B) no presentó las bandas entre 1750 y 1400 cm^{-1} ; sin embargo, se logró apreciar una banda definida a 2359 cm^{-1} correspondiente al estiramiento de los enlaces C=O. La desaparición de algunas bandas del espectro tras el tratamiento de la cáscara de naranja puede atribuirse a la destrucción de las capas de hemicelulosa y lignina, como se discutió anteriormente.



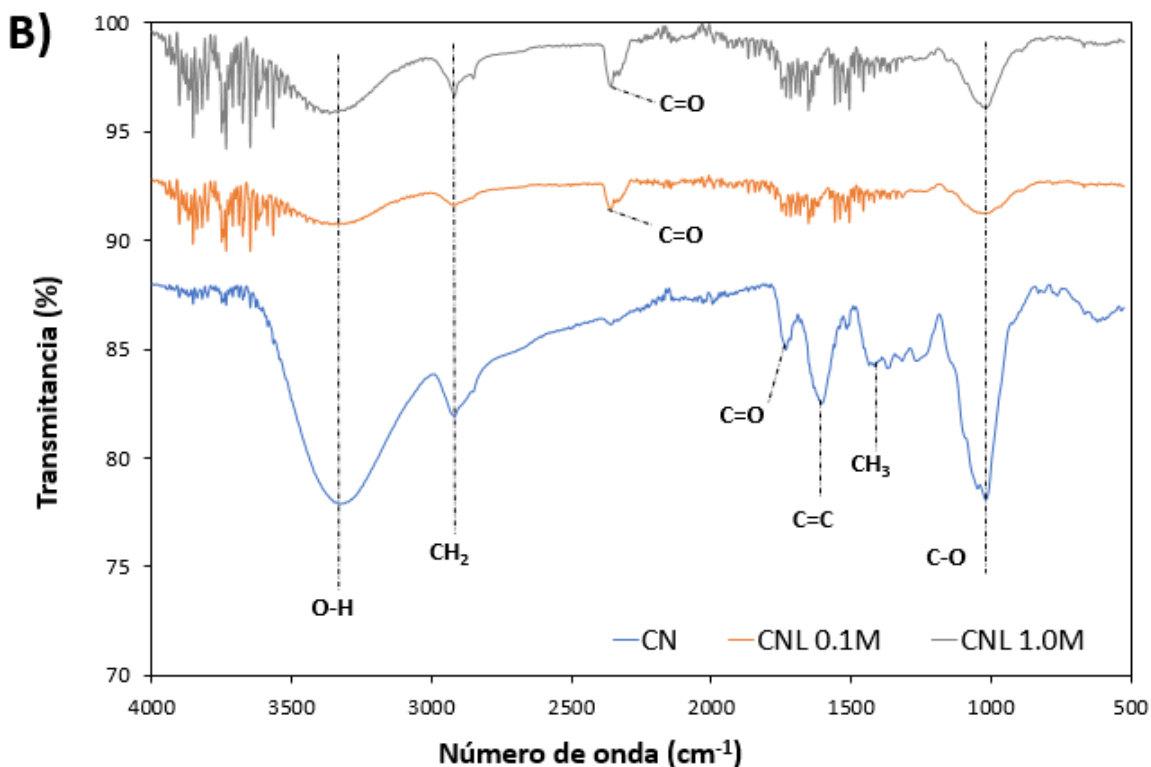
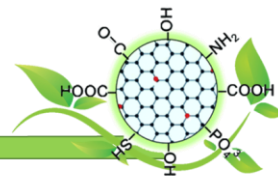
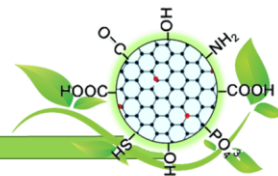


Figura 6.8. Espectro de FT-IR de la cáscara de naranja, (A) previo al tratamiento (CN) y (B) tras el tratamiento de lavado con HCl 0.1 M (CNL 0.1 M) y HCl 1 M (CNL 1.0 M)

La cáscara de naranja contiene compuestos orgánicos, como lo son el ácido ascórbico, proteínas y polifenoles, los cuales inferen en la presencia de ácidos carboxílicos y grupos amina en la superficie de los CQD [20]. Los espectros FT-IR de los CQD suelen presentar bandas significativas que pueden atribuirse a estiramientos -OH, enlaces C=C, C=O y flexión C-H [99]. La Figura 6.9 muestra el espectro de la suspensión inicial de CQD ($CQD < 0.1 \mu m$) donde se observan dos bandas centradas entre 3307.21 y 2932.29 cm^{-1} atribuidas a vibraciones de estiramiento -OH y CH_2 respectivamente, también puede atribuirse a la presencia de humedad en la muestra. La banda a 1662.54 cm^{-1} se relaciona con el estiramiento de los enlaces C=O (carboxilo/carbonilo); mientras que la banda a 1396.45 cm^{-1} indica la presencia de enlaces CH_3 y el enlace -OH se atribuye a la banda ubicada en 1584.11 cm^{-1} . Las bandas que aparecen entre 1200 y 600 cm^{-1} se atribuyen a la presencia de óxidos metálicos provenientes de los compuestos inorgánicos de la cáscara de naranja asociados a las bandas -OH. Los grupos



carboxilo presentes, permiten que los CQD tengan cargas negativas debido a la ionización de $-\text{COOH}$, favoreciendo la buena dispersión de los CQD en agua [97]. Esta característica concuerda con el valor negativo de potencial zeta (-58.7 mV) a pH 6.

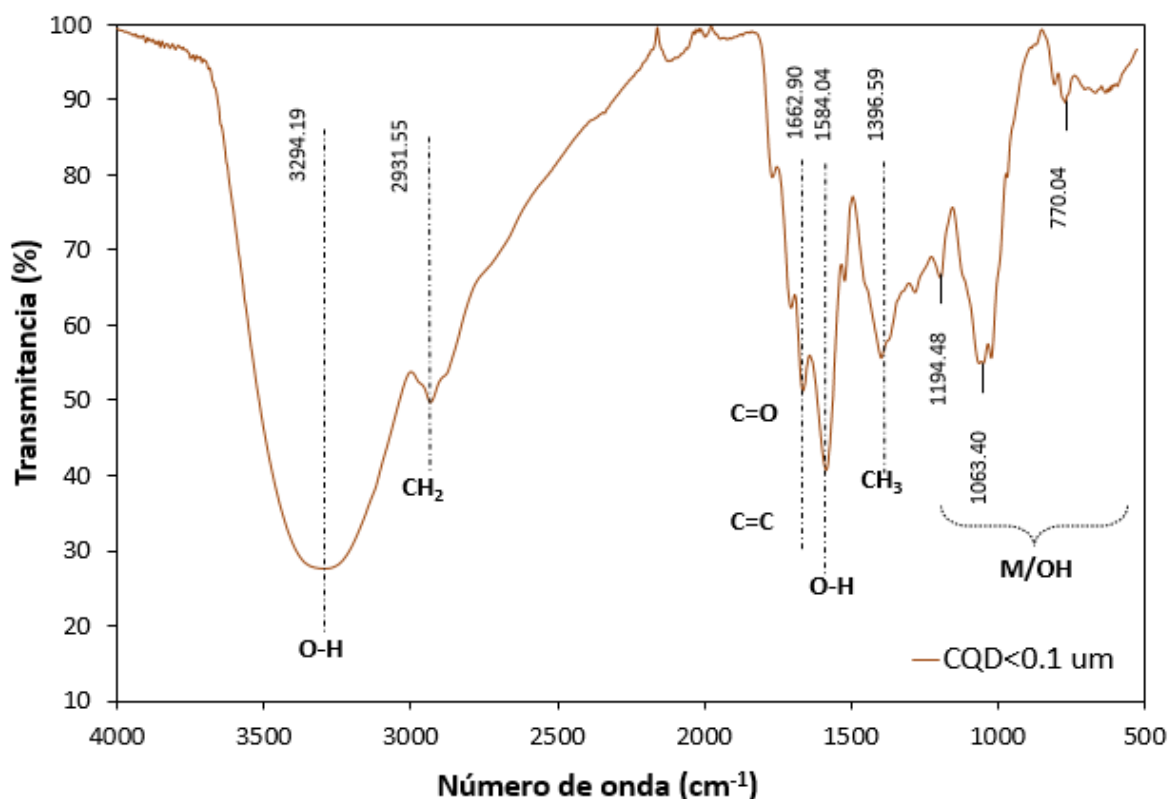


Figura 6.9. Espectro de FT-IR de la solución inicial de CQD (CQD < 0.1 μm) sintetizados a partir de cáscara de naranja lavada (CNL 1.0M)

El espectro FT-IR de la suspensión obtenida tras las filtraciones empleando membranas de flujo tangencial de 5 kD (CQD < 5 kD) (Figura 6.10) no presentó variaciones en comparación con el reportado en la Figura 6.9, ya que se conservan las bandas correspondientes a los enlaces O-H, C-H, C=O y se corrobora que no hay una pérdida de los grupos funcionales de los CQD conforme se realiza el tratamiento de purificación. Las bandas de los espectros del sólido liofilizado (CQD-L) se encuentran más definidas a comparación de la suspensión inicial de CQD (CQD < 0.1 μm) y se conservan las bandas típicas.

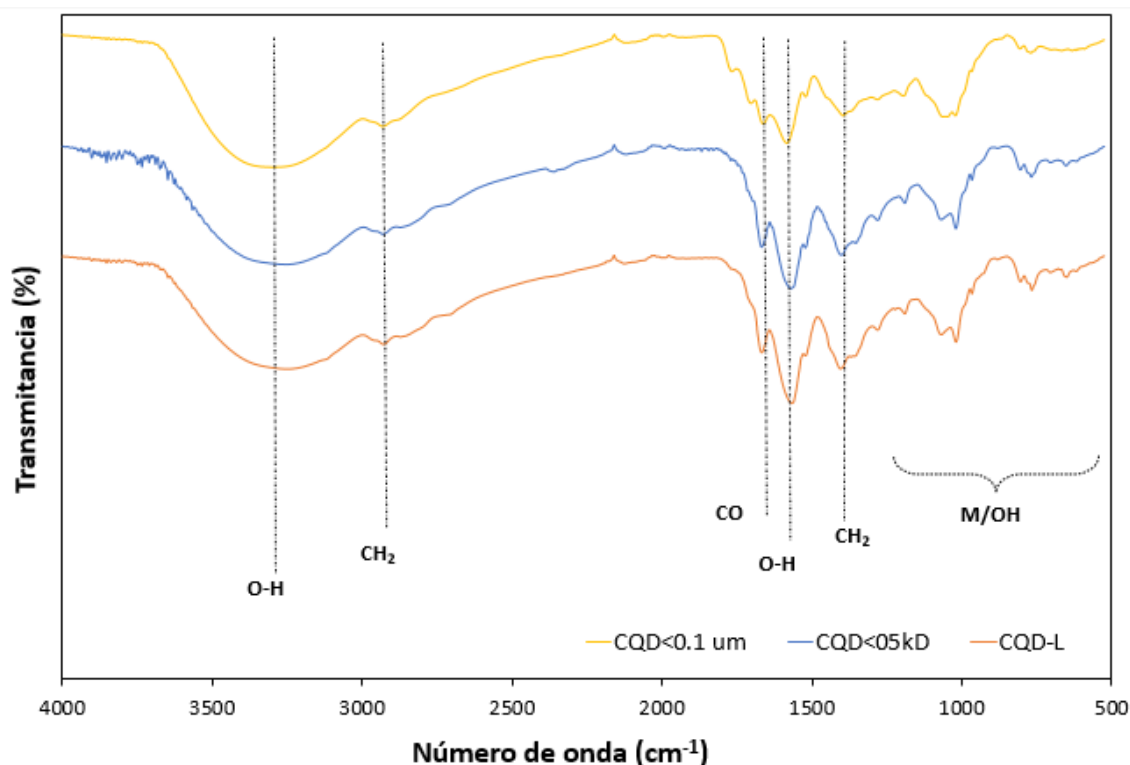
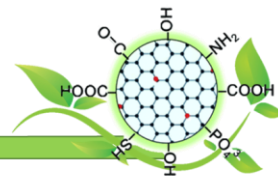


Figura 6.10. Espectros FT-IR de los CQD tras la purificación mediante filtraciones secuenciales, la liofilización y la extracción con etanol.

En la Figura 6.11 se presentan los espectros Raman de dos muestras que presentaron las dos bandas características de los alótropos de carbono: D ubicada en $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ y G ubicada en $\sim 1589 \text{ cm}^{-1}$. Dichas bandas son indicativas de una estructura carbonosa basada en grafeno. La banda D está relacionada con los defectos superficiales (sp^3) y con dominios de átomos de carbono con hibridación sp^2 desordenado; mientras que la banda G (banda gráfica) se atribuye al orden gráfico o la vibración de los átomos de carbono con hibridación sp^2 en una red hexagonal 2D de un material a base de carbono [45]. Como se puede ver en la Figura 6.10, las muestras analizadas presentaron las dos bandas características de los alótropos de carbono. En ambos los casos, la banda G presentó una mayor intensidad en comparación con la banda D, lo cual respalda la cristalinidad de los CQD sintetizados. Los resultados muestran una relación I_D/I_G de 0.416, 0.376 para la muestra de CQD filtrados y liofilizados respectivamente, lo que demuestra una mayor cristalinidad en los CQD filtrados.

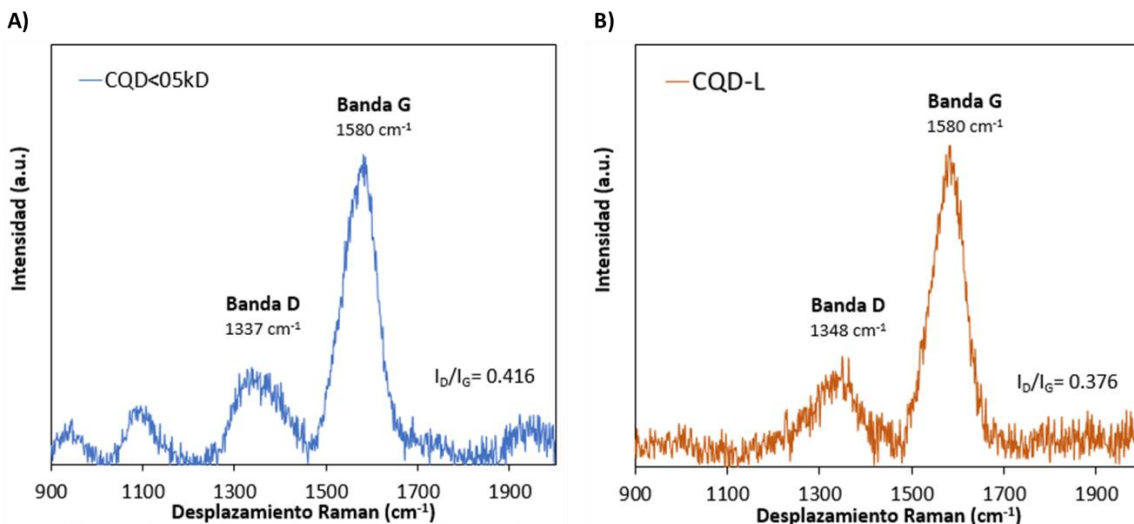
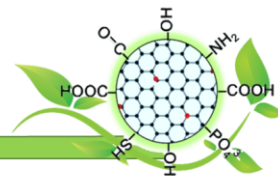
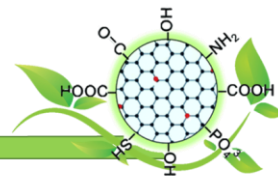


Figura 6.11. Espectros Raman de los CQD, (A) Filtrados CQD<05kD y (B) Liofilizados (CQD-L)

Para revelar la estructura interna de los CQD de este proyecto, se caracterizó su morfología y microestructura mediante TEM, como se muestra en la Figura 6.12. La Figura 6.12A muestra algunas partículas de CQD encerradas en un círculo amarillo para su mejor visualización; no se logra apreciar una aglomeración en la muestra analizada por lo cual se confirma que los CQD tienen una buena monodispersión y un tamaño cuasi-esférico. Por medio de la imagen HRTEM se lograron observar las franjas de red (lattice fringes) y el arreglo cristalino, utilizando el software ImageJ para calcular el espacio interplanar del CQD (Figura 6.12B). Las imágenes HRTEM de los CQD (Figura 6.12C) presentaron una distancia interplanar, lo que indica un grado de grafitización alto [100]. Los CQD tuvieron espaciados de franjas (d) de red cristalina de 0.21 nm, los cuales han sido atribuidos al plano (100) de la estructura cristalina del grafito [60,61,101]; confirmando que los CQD son de naturaleza gráfica como se muestra en las Figuras 6.12B y 6.12C. El espacio entre las capas de láminas gráficas es 0.335 nm [102], las cuales se atribuyen al plano (002) del grafito (Figura 6.13). La presencia de heteroátomos en el nanomaterial puede provocar un cambio en la distancia interplanar del plano 002 (d_{002}). Bourlinos *et al.*, [103] sintetizaron puntos de carbono dopados con boro (B-CD) cuyo núcleo cristalino tuvo un valor de d_{002} = 0.31 nm, el cual es menor al espaciado interplanar de láminas gráficas (0.335 nm). El espaciado d_{002} se atribuyó al boro incorporado,



el cual pudo cambiar las propiedades electrónicas al disminuir la densidad de los electrones π entre los planos de grafito, lo que dio como resultado la disminución de distancia entre capas.

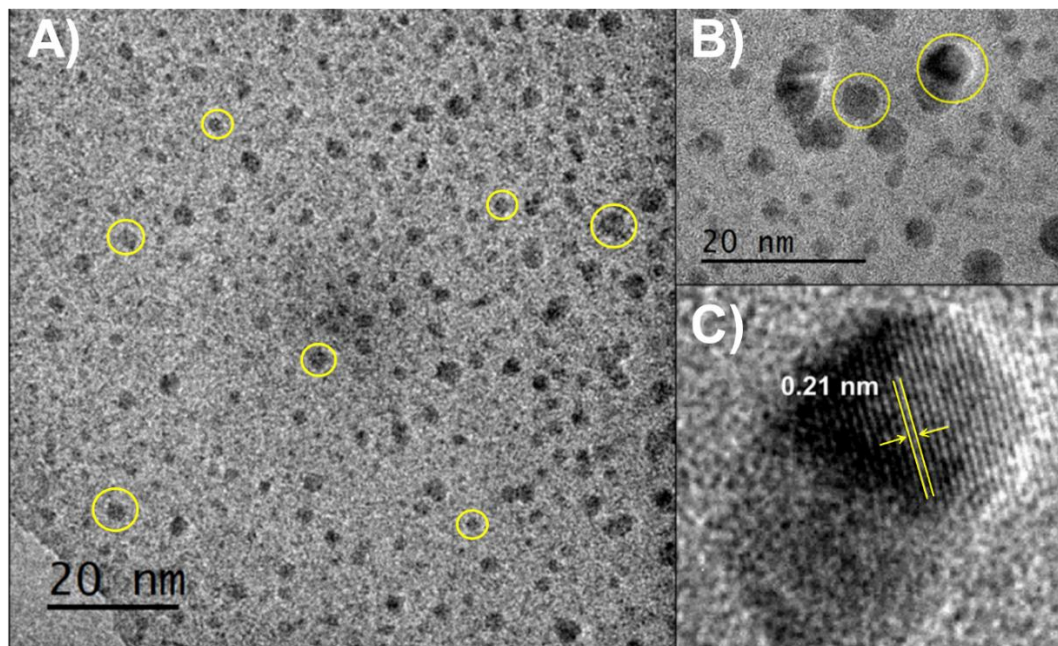


Figura 6.12. (A) Imagen TEM de los CQD-L a escala de 200 nm; (B) Imagen HRTEM de CQD-L a escala de 20 nm; (C) Espaciado interplanar de red cristalina, $d_{100}=0.21$ nm

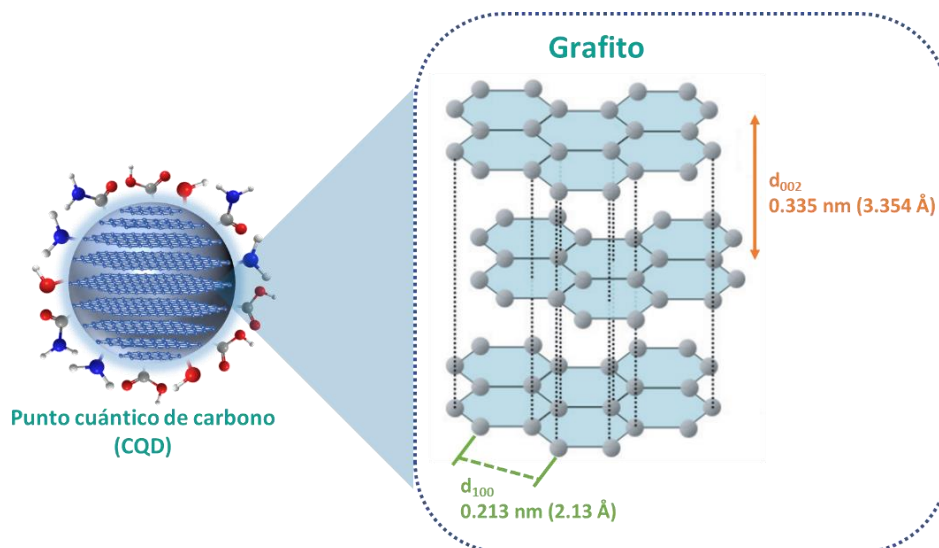
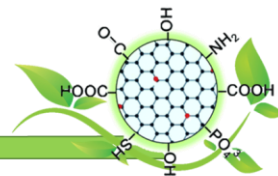


Figura 6.13. Dibujo esquemático de la estructura del grafito. La distancia interplanar (d_{002}) corresponde a la distancia que existe entre las láminas gráficas que se encuentran en el plano (002). La distancia de franja de red (d_{100}) corresponde a la longitud de los enlaces entre átomos de carbono vecinos en el plano hexagonal (100).



El tamaño de los CQD también se calculó con el software ImageJ, mostrando una distribución uniforme (1.0 – 5.0 nm) con un diámetro promedio de los CQD liofilizados (CQD-L) de 2.75 ± 0.77 nm (Figura 6.14), de acuerdo con un comportamiento gaussiano en el histograma de distribución de longitud de los diámetros. Estos resultados son similares a los reportados por Wei *et al.*, [100] quienes sintetizaron CQD a partir de m-fenilendiamina como fuente de carbono, cuyo diámetro promedio fue de 2.5 nm y la distancia interplanar fue entre 0.34 y 0.21 nm. Otro estudio es el de Sahu *et al.*, [104] donde se sintetizaron CQD a partir de jugo de naranja, los cuales presentaron un tamaño entre 1.5 y 4.5 nm con una máxima población en 2.5 nm y con la distancia interplanar de 0.18 nm.

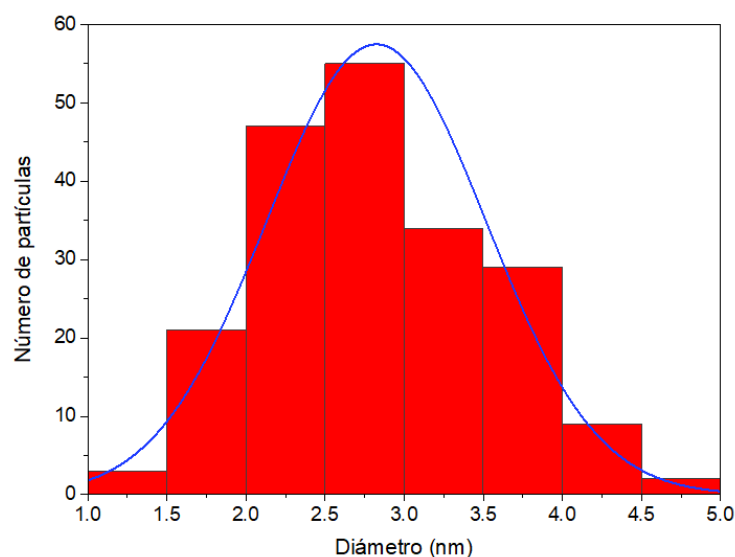
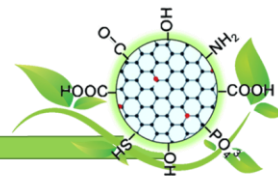


Figura 6.14. Histograma de los diámetros de CQD-L, determinados por análisis de imágenes TEM, $n=200$. Concentración de la muestra de 0.01 mg CQD/mL a pH de 6.0 – 6.5

6.4. Punto de Carga Cero (PCC) y distribución de pKas

En la Figura 6.15A se presenta la distribución de carga superficial de una suspensión de CQD y su punto de carga cero (pH_{PCC}), el cual es un parámetro importante relacionado con la química superficial de los nanomateriales carbonosos [20], ya que corresponde con el pH en el cual las cargas tanto positivas como negativas se encuentran balanceadas, es decir, la carga superficial del material es



neutra. Esto está relacionado con el grado de ionización de los grupos funcionales de la superficie del material. A pH por debajo del pH_{PCC} el nanomaterial se encuentra cargado positivamente de tal modo que atrae aniones; mientras que, a pH mayores al pH_{PCC} , la superficie está cargada negativamente favoreciendo la atracción de cationes. La determinación del pH_{PCC} trae consigo la identificación de ciertos grupos funcionales en la superficie de los CQD con carácter ácido o básico, que por consiguiente llevan a cabo mecanismos de protonación y desprotonación [20]. La Figura 6.15A muestra la distribución de la carga superficial de los CQD-L. Los CQD exhibieron un pH_{PCC} de aproximadamente 4.5, indicando un predominio de grupos funcionales ácidos como los carboxílicos (-COOH), incluidos los fenólicos (-OH). En un intervalo de valores ácidos de pH, se obtiene una carga superficial positiva en el nanomaterial y conforme el pH tiende a ser alcalino, la carga superficial se hace más negativa. La intensidad y distribución de pK_a 's se presentan en la Figura 6.15B, donde se muestran las especies presentes en la superficie de los CQD-L. Las primeras constantes de ionización con pK_a en los valores de 4.6 y 6.1 son atribuidas a grupos ácidos carboxílicos [13,20,105,106]. Un segundo pico en el valor pK_a de 7.8 correspondiente a grupos lactónicos [106,107]. El último pico con pK_a de 9.4 indica la existencia de grupos fenólicos [20,105]. Estos resultados concuerdan con los reportados mediante los análisis FT-IR. También, grupos ácidos carboxílicos se encontraron mayoritariamente presentes en la muestra de CQD-L (1.63 meq/L). En contraste, los grupos lactónicos y fenólicos tuvieron menores concentraciones con valores de 0.73 y 1.14 meq/L, respectivamente. Esto también concuerda con el hecho de que el valor de potencial zeta negativo surge de la desprotonación de los grupos ácidos, como los carboxílicos.

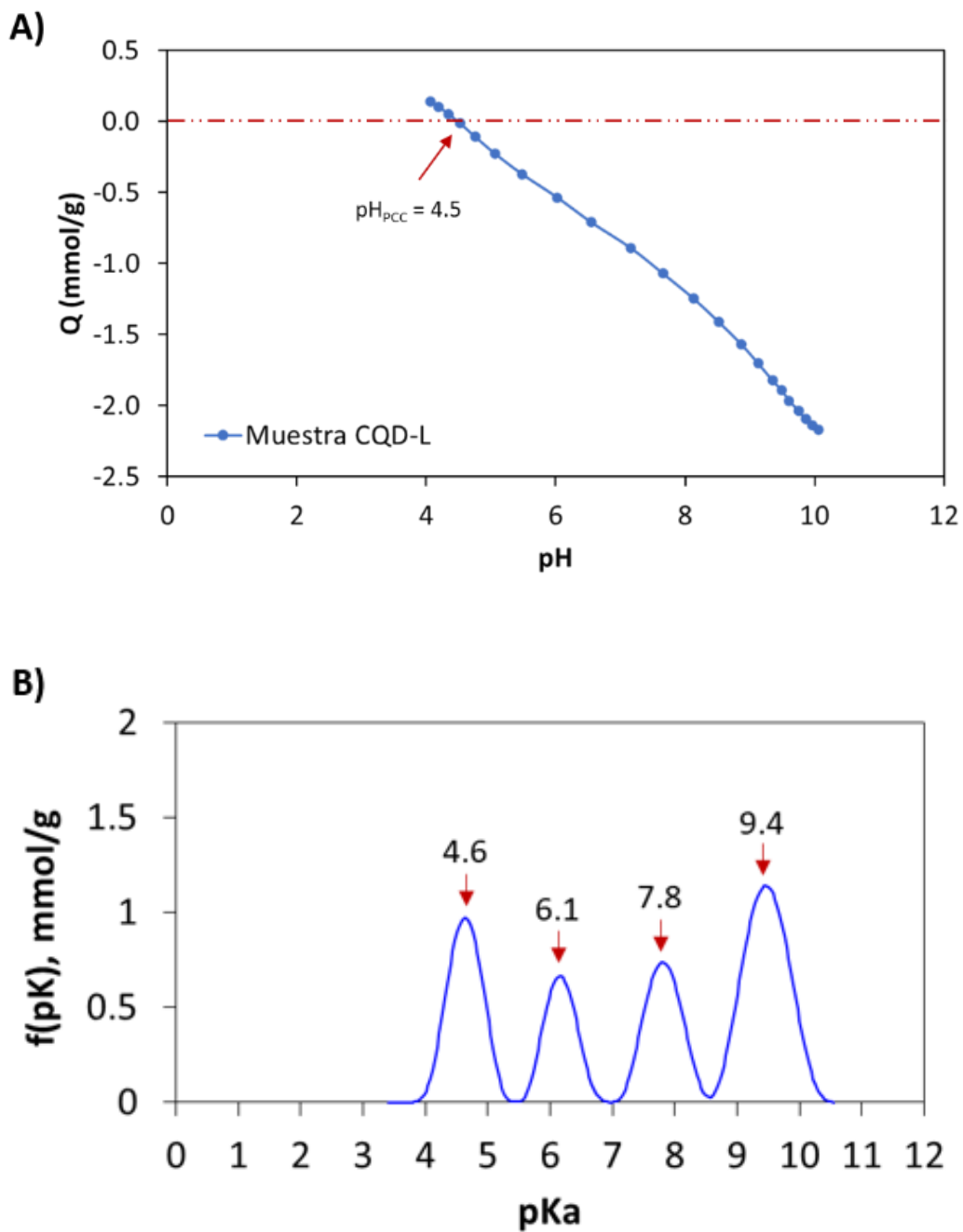
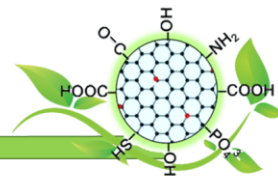
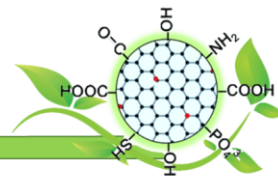


Figura 6.15. (A) Curva de distribución de carga superficial de los CQD-L en función del pH. (B) Distribución de la constante de ionización para la muestra de CQD-L



6.5. Propiedades fotoelectroquímicas de los puntos cuánticos de carbono

6.5.1. Fotoelectroquímica de los electrodos de CQD/TiO₂

Se realizaron pruebas de fotoelectroquímica para evaluar la influencia de los CQD sobre el TiO₂ comercial (P₂₅), para ello los electrodos de TiO₂ fueron impregnados con una concentración de 1 mg/mL; no se pudo determinar con precisión la cantidad adsorbida de CQD porque una parte del TiO₂ se liberó en la solución durante el tratamiento de impregnación y esto provocó interferencias en el espectro UV-Vis. Como primera prueba se monitoreó el potencial de circuito abierto (E_{OCP} , por sus siglas en inglés: Open Circuit Potential) respecto el electrodo de referencia Ag|AgCl|NaCl 3M, en presencia y ausencia de luz ultravioleta para las películas de TiO₂ y CQD/TiO₂. Se aprecia que para el electrodo de TiO₂ (Figura 6.16), que fue utilizado como blanco, se parte de un potencial de inicio catódico alrededor de -0.22 V, en su estado fundamental, lo que indica que todos los electrones se encuentran en la banda de valencia (VB) del material semiconductor y, cuando la película es iluminada con luz ultravioleta, los electrones de la VB son excitados a la banda de conducción (CB) y por ello el E_{OCP} se desplaza hacia valores más negativos, alrededor de -0.39 V hasta alcanzar el equilibrio. Finalmente, al interrumpir la iluminación, el E_{OCP} se vuelve menos negativo hasta alcanzar nuevamente el equilibrio en la oscuridad, cercano a su valor de inicio. Este proceso se encuentra relacionado a la recombinación de los pares electrón-hueco (e_{CB}^-/h_{VB}^+) puesto que, cuando los electrones son excitados de la VB a la CB, se deja atrás la misma cantidad de vacíos (huecos) en la VB [108].

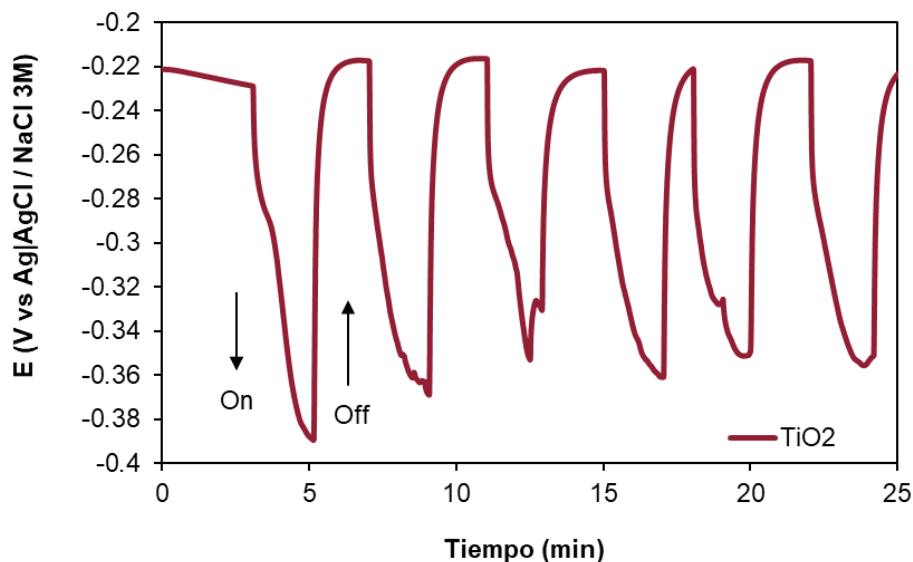
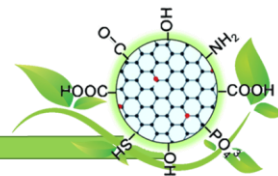


Figura 6.16. Curvas de potencial de circuito abierto (E_{ocp}). $E(V)$ vs. tiempo bajo obscuridad y excitación de 395 nm en solución 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s^{-1} para la película de TiO_2

En comparación con el electrodo de CQD/TiO_2 (Figura 6.17), se parte de valores anódicos, alrededor de 0.12 V, lo cual se atribuye a la presencia de CQD, los cuales al estar funcionalizados con grupos oxigenados, le confieren al electrodo un comportamiento anódico. En este caso también se observa el aumento del potencial hacia valores más negativos hasta alcanzar un valor aproximado de -0.15 V; sin embargo, la diferencia observada en la respuesta del electrodo de CQD entre el estado inicial y la respuesta bajo el estímulo fue mayor con respecto al de TiO_2 ; es decir, la diferencia entre el potencial de inicio en obscuridad y el equilibrio alcanzado bajo irradiación UV, fue de 0.24 V a comparación del electrodo de TiO_2 cuya diferencia de potencial fue igual a 0.16 V. De tal modo que el electrodo de CQD/TiO_2 presentó una mayor diferencia de E_{ocp} , lo que indica que la eficiencia de separación de carga fue mejor y se favoreció la acumulación de electrones; también atribuido al efecto de los CQD como aceptores de electrones [109].

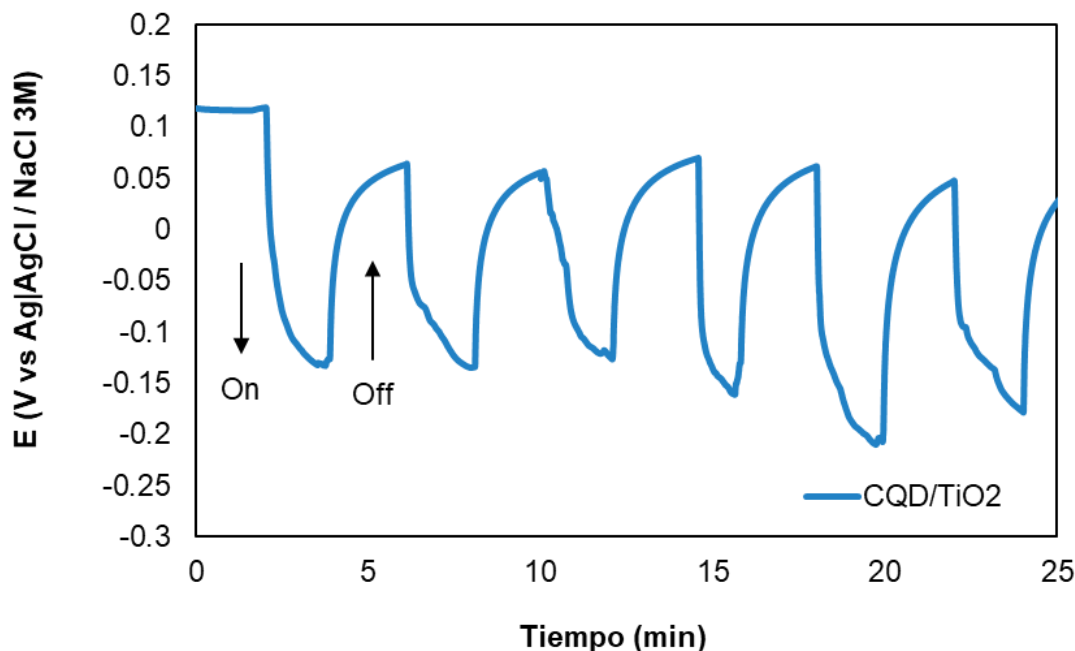
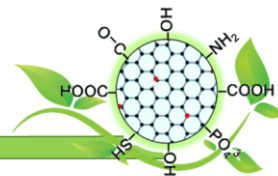
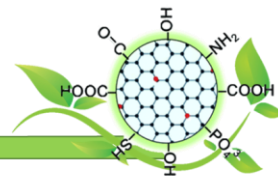


Figura 6.17. Curvas de potencial de circuito abierto (E_{ocp}), $E(V)$ vs. tiempo bajo oscuridad y excitación de 395 nm en solución 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s^{-1} para la película de CQD/TiO₂

Las Figuras 6.18 y 6.19 muestran las curvas de fotocorriente obtenidas en voltamperogramas de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés: Linear Sweep Voltammetry) realizados en las películas de TiO₂ y CQD/TiO₂. Estas curvas de fotocorriente se midieron en un intervalo de valores de potencial en el que se observó un proceso farádico en la oscuridad, entre 0 y 1 V en dirección anódica. La fotocorriente de estos voltamperogramas, aumenta rápidamente a medida que aumenta el potencial porque se favorece la separación de los pares electrón-hueco (e_{CB}^-/h_{VB}^+) [110]. Este fenómeno fue menor en el blanco de TiO₂, el cual presentó una menor variación de E_{ocp} . Bajo irradiación, la película de TiO₂ (Figura 6.18) presenta densidades de fotocorriente aproximadamente de 0.01 mA/cm^2 a un potencial de 1 V. Por su parte, el fotoánodo con CQD/TiO₂ (Figura 6.17) presenta densidades de corriente más altas que el TiO₂ comercial, lo que indica que los CQD desempeñan un papel importante en la mejora de la actividad fotoelectroquímica del TiO₂ al aumentar la absorción de la luz visible y la separación de los portadores de carga [111]. La fotocorriente obtenida con la película de CQD/TiO₂ bajo



iluminación fue aproximadamente de 0.04 mA/cm^2 . Un aspecto importante que resaltar es la presencia de un pico marcado en 0 V , el cual se observa tanto en condiciones de oscuridad como de iluminación, el cual se atribuye a un posible proceso de oxidación de los CQD el cual se intensifica bajo la incidencia de la luz ultravioleta.

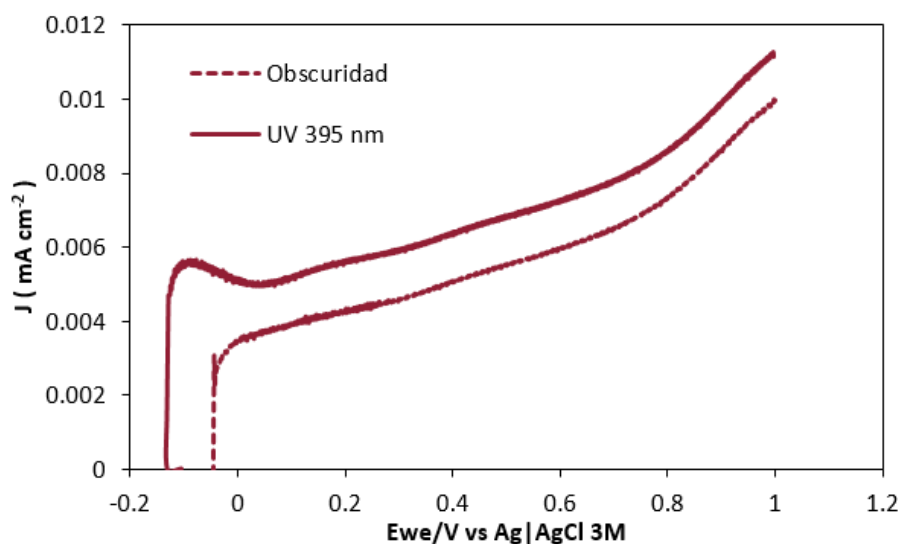


Figura 6.18. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos en la oscuridad y bajo excitación de 395 nm , en solución de 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s^{-1} , para película de TiO_2

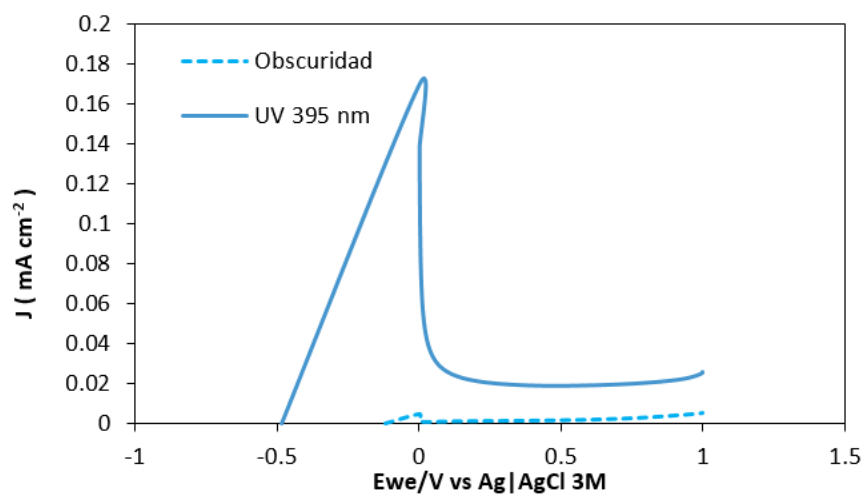
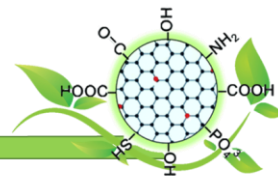


Figura 6.19. Voltamperogramas de barrido lineal obtenidos en la oscuridad y bajo excitación de 395 nm , en solución de 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s^{-1} , para película de $\text{CQD} / \text{TiO}_2$



Para observar más claramente la separación entre electrones y huecos se evaluó la respuesta a la fotocorriente de TiO_2 y CQD/TiO_2 (Figura 6.20). La densidad de fotocorriente estable de CQD/TiO_2 fue de $0.013 \text{ mA}/\text{cm}^2$, que es dos veces mayor que la del TiO_2 , con una densidad de fotocorriente de $0.006 \text{ mA}/\text{cm}^2$. El aumento de la fotocorriente podría atribuirse a la baja tasa de recombinación entre los electrones y los huecos fotogenerados. Además, la tendencia también es estable y repetible a lo largo de todo el experimento. Como consecuencia, el resultado de la respuesta de la fotocorriente demostró que el electrodo con CQD tiene una mejor separación de carga fotogenerada y un mejor rendimiento de transferencia de electrones que el TiO_2 . Los CQD pueden capturar electrones fotogenerados que han sido excitados en el TiO_2 e inhibir la recombinación de los electrones fotogenerados y huecos en el semiconductor; prolongando de esta manera la vida de los electrones fotogenerados y mejorando la señal de la corriente fotogenerada [112].

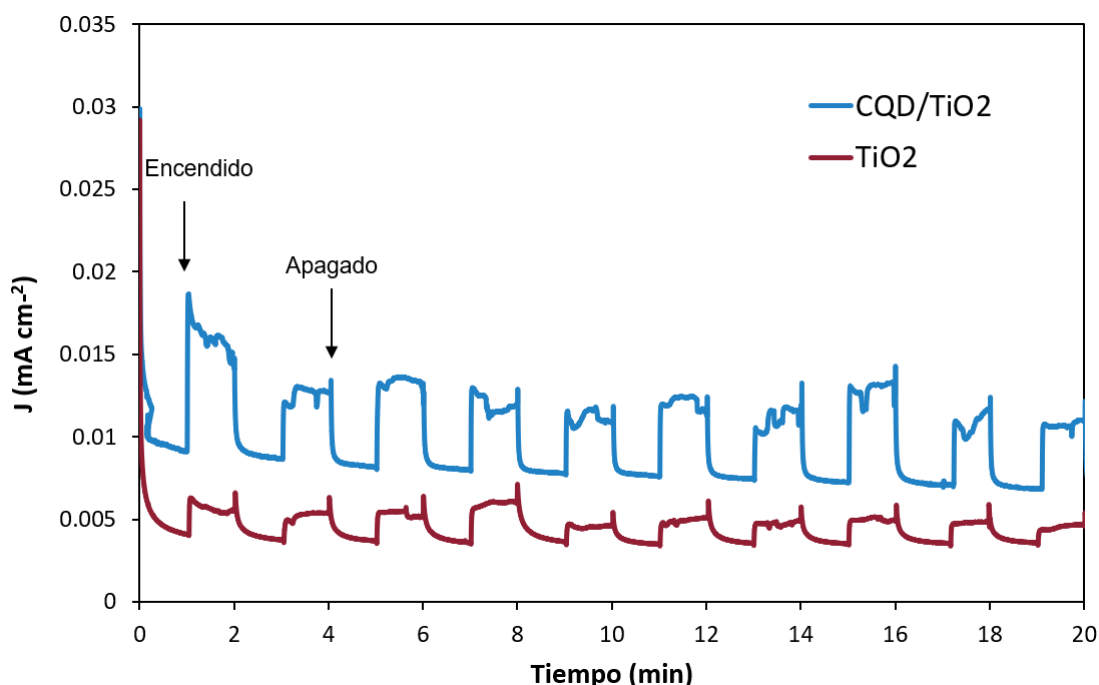
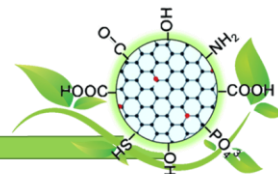


Figura 6.20. Cronoamperometría en oscuridad y bajo excitación de 395 nm, en solución de 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s^{-1} . Curvas de respuesta de fotocorriente de TiO_2 y $\text{CQD} / \text{TiO}_2$



En los voltamperogramas cíclicos se representa la respuesta del FTO desnudo, el TiO_2 y CQD/TiO_2 empleando 0.1 M KCl como electrolito soporte bajo condiciones de obscuridad (Figura 6.21) e irradiación UV (Figura 6.22). Estas curvas mostraron un comportamiento fotoelectroquímico independiente de cada electrodo bajo irradiación UV. La respuesta voltamperométrica del electrodo con CQD presentó un aumento de densidad de corriente principalmente en el sentido del barrido catódico. Los picos catódicos pueden atribuirse a la reducción del propio material de FTO; sin embargo, también se considera que puede implicar la electroreducción de los mismos grupos funcionales de tipo carboxilo, pero posiblemente también la reducción de TiO_2 . Este electrodo con CQD mostró un mejor y mayor rendimiento fotocatalítico a comparación del electrodo de TiO_2 y el FTO desnudo. Este hecho se produce por la acción de los “CQDs” como fotosensibilizadores del material TiO_2 , además de actuar como un recolector de luz y depósito de electrones en el material compuesto para promover una mayor densidad y acumulación de fotoelectrones disponibles en la interfase para ser transferidos dentro del sistema electroquímico.

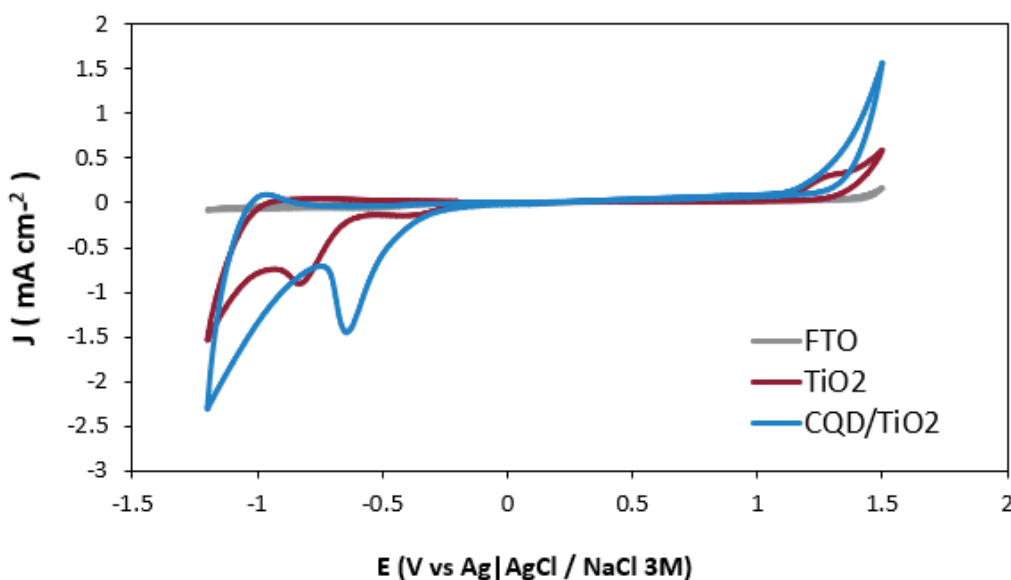


Figura 6.21. Curvas de voltamperometría cíclica en obscuridad en solución de 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s^{-1} .

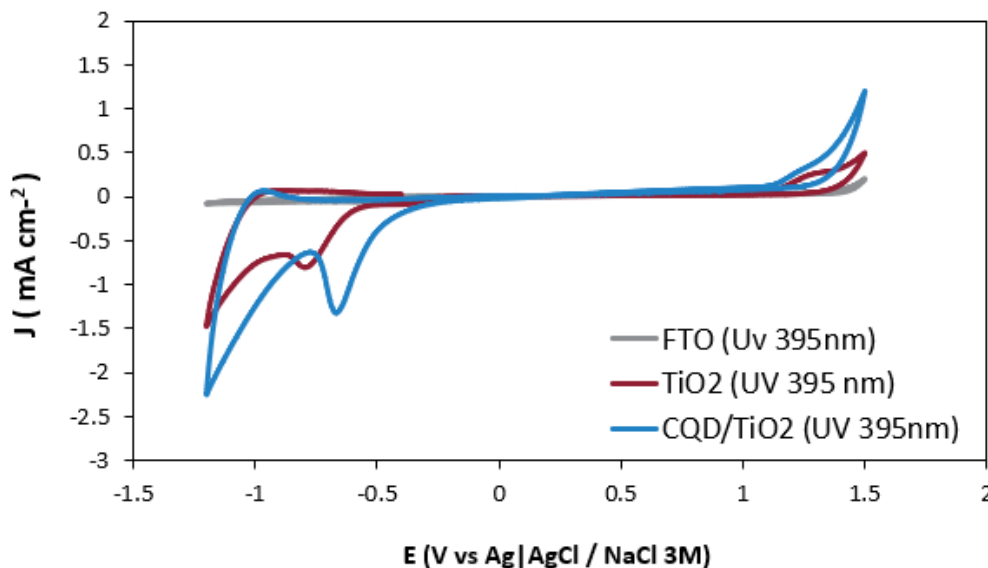
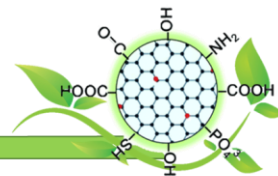


Figura 6.22. Curvas de voltamperometría cíclica bajo excitación de 395 nm, en solución de 0.1 M KCl saturada de argón a una velocidad de barrido de potencial de 20 mV s⁻¹.

Se utilizó la voltamperometría cíclica para medir los niveles de energía de los orbitales moleculares del electrodo de TiO₂ y el de CQD/TiO₂. Los niveles HOMO y LUMO se obtuvieron utilizando Ag|AgCl como electrodo de referencia y empleando las siguientes ecuaciones: $E_{LUMO} = -e(E_{red} + 4.4)V$, $E_{HOMO} = -e(E_{ox} + 4.4)V$ [20,113]. La Figura 6.23 muestra el gráfico donde se indican los valores de energía en eV de los niveles HOMO y LUMO para el sustrato de FTO desnudo, el electrodo de TiO₂ comercial (P₂₅) y el de CQD/TiO₂. Los resultados obtenidos corroboran que la presencia de CQD en la película TiO₂ favorece la disminución de la energía de banda prohibida, obteniéndose valores de FTO = 2.67 eV, TiO₂ (P₂₅) = 2.31 eV y CQD/TiO₂ = 2.14 eV (Tabla 6.4). Lo anterior se atribuye al núcleo gráfico y al abundante número de grupos oxigenados en la superficie de los CQD [20] .

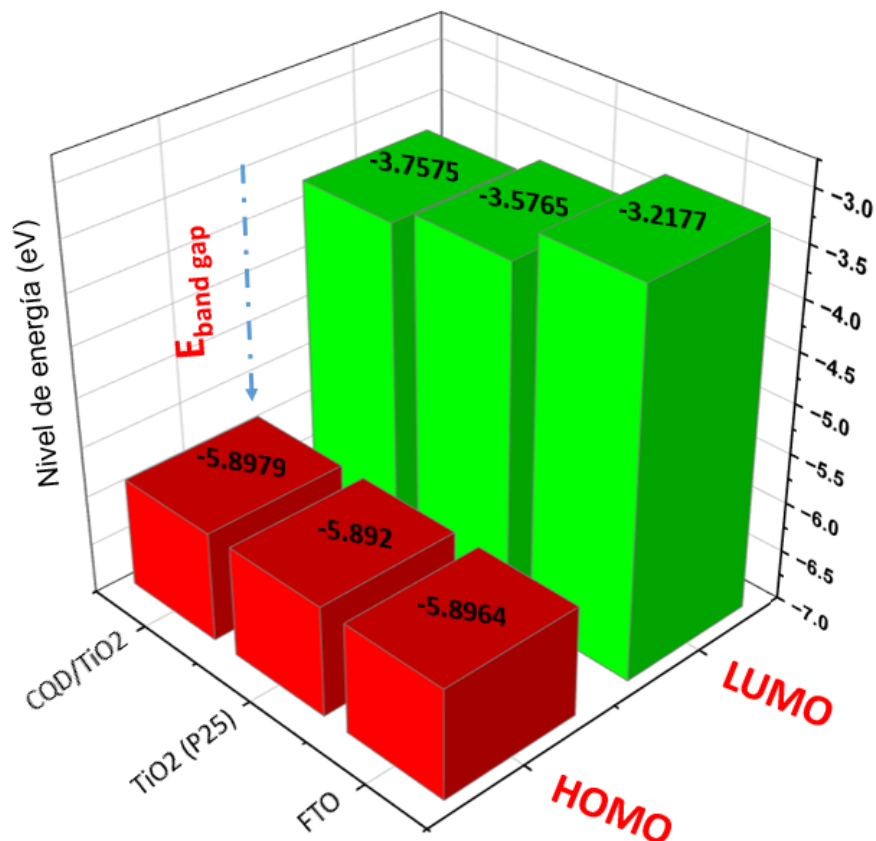
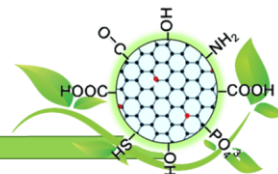


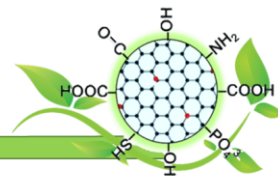
Figura 6.23. Banda de energía de los niveles HOMO y LUMO de los electrodos de FTO, TiO_2 (P_{25}) y CQD/ TiO_2

Tabla 6.4. Banda de energía de los niveles HOMO y LUMO para los electrodos de FTO, TiO_2 (P_{25}) y CQD/ TiO_2

	E_{red} (V)	E_{ox} (V)	LUMO	HOMO	E_{gap} (eV)
FTO	-1.1823	1.4964	-3.2177	-5.8964	2.6787
TiO_2 (P_{25})	-0.8235	1.492	-3.5765	-5.892	2.3155
CQD/ TiO_2	-0.6425	1.4979	-3.7575	-5.8979	2.1404

6.5.2. Rendimiento y caracterización de la celda CQDSSC

Típicamente, este tipo de dispositivos son activados por la energía de un fotón de luz con una longitud de onda entre 300 nm y 700 nm que corresponde a la región UV-visible del espectro electromagnético [114,115], y el principio de su funcionamiento fue descrito en las secciones 2.4.2. Celdas solares sensibilizadas



por colorantes (DSSC) y 2.4.3. CQD como sensibilizadores de fotoánodo para CQDSSC. De manera general, la Figura 6.24 muestra las etapas que se llevan a cabo durante el principio de funcionamiento de una CQDSSC. Cuando los fotones son absorbidos por los CQD y los electrones son excitados pasando de la banda de valencia (VB) hacia la banda de conducción (CB) se generan pares: electrón-hueco (e^-/h^+) (1). Posteriormente, el electrón es transferido hacia la banda de conducción (CB) del semiconductor de TiO_2 (2) y luego al colector de corriente de FTO para posteriormente, mediante un circuito externo llegar al cátodo (contraelectrodo) (3). Una vez en el cátodo, el electrolito es reducido a I^- (4) para poder regenerar al CQD a su estado basal (5). El circuito se mantiene en constante equilibrio gracias al par redox ($\text{I}_3^- / \text{I}^-$) que funge como electrolito soporte y como mediador redox [68, 71].

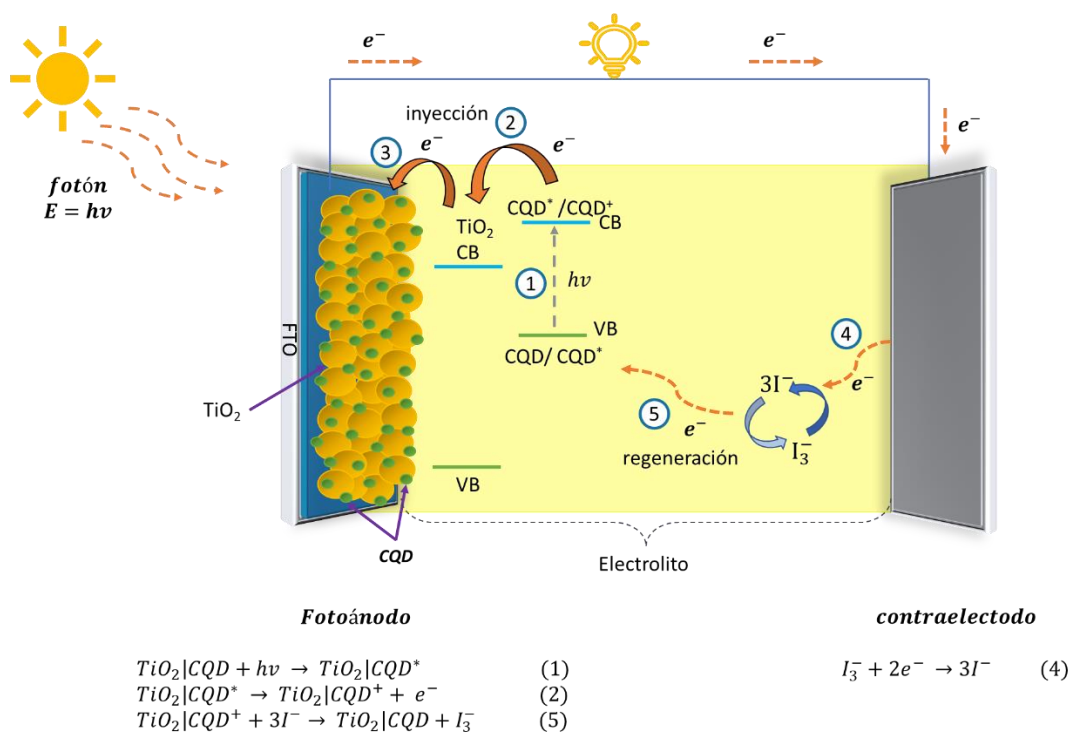
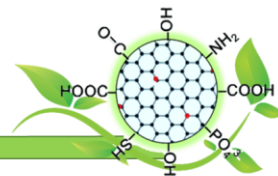
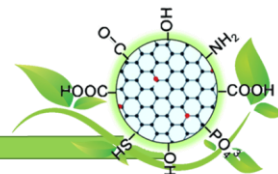


Figura 6.24. Diagrama de funcionamiento de una CQDSSC donde se muestran los estados excitados (CQD^*) y oxidado (CQD^+) de los puntos cuánticos de carbono, así como el paso de electrones



La Figura 6.25 muestra las curvas de densidad-voltaje obtenidas para las celdas solares sensibilizadas con CQD (CQDSSC) fabricadas con los materiales de CQD/TiO₂ obtenidos y cuya caracterización está descrita en los apartados anteriores. Todos los materiales ensamblados en la celda solar presentaron la forma típica de la curva J-V, la cual es característica de un dispositivo fotovoltaico. Así mismo, se puede observar que la presencia de CQD mejoró el rendimiento de la celda solar sensibilizada; sin embargo, un aspecto importante por resaltar en estos resultados es la influencia del método de ensamblaje en el desempeño de la celda solar. La CQDSSC que presentó una mayor eficiencia de conversión fue la que se ensambló empleando el calor de la parrilla de calentamiento (CQD-EtOH-Inmersión 1) con la cual no es posible controlar de manera adecuada la temperatura que se aplica y que bien pudo haber sido una temperatura por arriba de los 110 °C, y con la cual se obtuvo una eficiencia de 0.0297%; mientras que la que obtuvo una menor eficiencia fue aquella donde se empleó el calor de la mufla (CQD-EtOH-Inmersión 2) cuya temperatura controlada fue de 450 °C, la cual presentó una eficiencia de 0.0061%. Esta diferencia se atribuye al efecto de la alta temperatura sobre los CQD ya que, al usar la mufla para favorecer que se derritiera el Surlyn, los CQD se vieron expuestos a temperaturas mayores a las de su síntesis (>220 °C) por lo cual se considera que pudieron verse afectados y posiblemente, una cierta cantidad de ellos se desnaturalizó. Cabe mencionar que, aunque los resultados de eficiencia fueron valores bajos, los resultados respaldan las conclusiones anteriores al demostrar que los CQD desempeñan un papel como fotosensibilizadores ya que los materiales mostraron propiedades fotovoltaicas relevantes debido a que estos son fotosensibles y permiten sensibilizar el semiconductor para generar fotocorriente.

En la Tabla 6.5 se resume la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF), la eficiencia de conversión (η) y la resistencia en serie. La CQDSSC con el fotoánodo de “CQD-EtOH-Inmersión 1” produjo un V_{oc} de 0.458 V, mayor a lo que reportado en el trabajo previo de Olmos-Moya, *et al.*, [20] con un V_{oc} de 0.361 V, lo que permite considerar que hubo un posible efecto de la resistencia eléctrica en el ensamblaje de las celdas, de acuerdo con la Ley de Ohm, y debido a ello, la eficiencia de las CQDSSC se vio



disminuido. Lo anterior se corroboró mediante mediciones que confirmaron la baja conductividad eléctrica de la tintura de plata que se empleó en el ensamble.

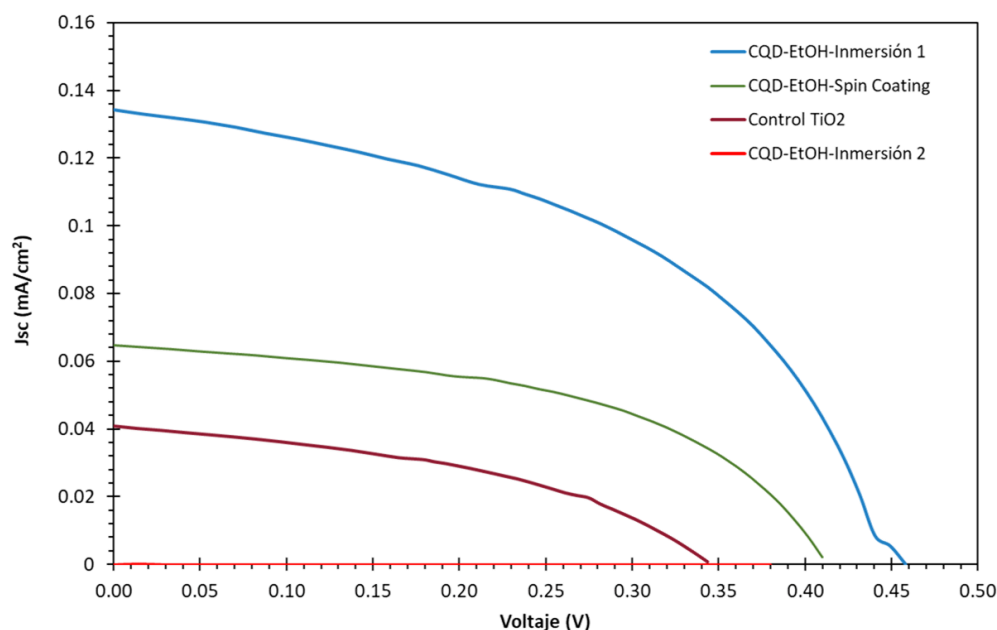


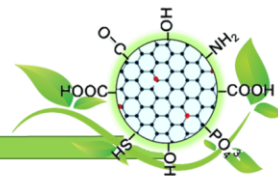
Figura 6.25. Curvas J-V del comportamiento de los materiales en celdas solares sensibilizadas ensambladas. Pruebas de Simulador Solar

Tabla 6.5. Parámetros experimentales de CQDSSC ensambladas

Muestra	Concentración CQD (mg/mL)	V_{oc} (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)	Resistencia en serie (Ω)
CQD-EtOH-Inmersión 1	1	0.4580	0.1342	0.3701	0.0297	2,017.56
CQD-EtOH-Inmersión 2	1	0.3801	0.0000	1.5180	2.87E-07	242,793,406.4
CQD-EtOH-Spin coating	1	0.4262	0.0648	0.4868	0.0138	3,624.2618
Control TiO ₂	0	0.3575	0.0409	0.3848	0.0061	6,531.9017

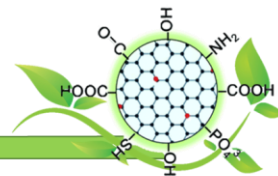
Jsc: densidad de corriente de cortocircuito, Voc: voltaje de circuito abierto, FF: factor de llenado, η : eficiencia de conversión

En la Tabla 6.6 se enumeran los parámetros fotovoltaicos de algunos estudios previos y actuales donde se han empleado CQD como sensibilizadores de celdas tipo CQDSSC. Por ejemplo, Mirtchev *et al.* [116] sintetizaron CQD muy estables en suspensiones en agua empleando γ -butyrolactone como precursor, y



lograron alcanzar una eficiencia de conversión de energía de 0.13% al ensamblar la celda con una concentración de 1 mg/mL de CQD. Olmos-Moya, *et al.*, [20] obtuvo una eficiencia de 0.184% de CQDSSC al emplear una concentración de 2.8 mg/mL de CQD obtenidos a partir de cáscara de naranja. Se considera que la baja densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) podría ser el factor principal que limita la eficiencia de las celdas en comparación con el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y el factor de llenado (FF) de las CQDSSC [117]. Otro factor que se considera también influye en la reducción de eficiencia de las celdas solares es la presencia de resistencias. La resistencia en serie (R_s) representa la resistencia interna y los contactos de unión de los electrodos en la celda; por lo tanto para una celda ideal R_s sería cero, por lo que no se produciría ninguna caída de tensión ante la carga [118].

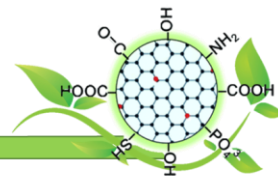
En esta tesis el dispositivo fotovoltaico obtuvo valores de V_{oc} y FF que son similares a los obtenidos en estudios previos; sin embargo, la eficiencia de la celda solar fue mucho menor en este trabajo. Con el objetivo de realizar una comparación preliminar entre las diferencia de eficiencias obtenidas en este estudio y el reportado por Olmos-Moya *et al.*, [20], se realizó una aproximación del valor de R_s a partir de la pendiente en la curva de V_{oc} [118], asumiendo que se usó la misma configuración de celda solar. La resistencia en serie de la CQDSSC con el fotoánodo “CQD-EtOH-Inmersión 1” fue de 2,017.56 Ω (concentración: 1 mg/mL de CQD); mientras que la CQDSSC reportada por Olmos-Moya *et al.*, [20] presentó una resistencia en serie de 202.18 Ω (concentración: 2.8 mg/mL de CQD). Éstos resultados nos lleva a considerar que existe una gran resistencia en el ensamblado de la celda y por ello las eficiencias obtenidas fueron muy bajas a comparación de los artículos reportados. Además, durante las pruebas fotoelectroquímicas se pudo corroborar la generación de fotocorriente cuando se utilizaron los CQD como sensibilizadores del semiconductor de TiO_2 ; por lo tanto, las bajas eficiencias obtenidas se atribuyen a inconvenientes durante el ensamblaje de la celda y la unión de los electrodos en lugar de a los compositos utilizados ya que, como se ha mencionado anteriormente, se obtuvieron respuestas de fotocorriente durante los análisis fotoelectroquímicos. Este parámetro de eficiencia y los demás parámetros fotovoltaicos podrían mejorar



estudiando la influencia de distintos diseños de ensamblaje a fin de encontrar el diseño óptimo para obtener una mejor eficiencia de conversión de energía.

Tabla 6.6. *Parámetros celdas solares sensibilizadas con puntos cuánticos de carbono*

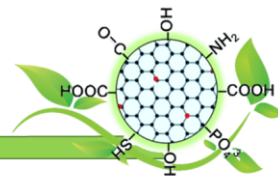
Fuente de carbono	Método de síntesis	Función	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	η (%)	Referencia
Fructosa y ácido sulfúrico	Hidrotermal	Sensibilizador	0.38	0.53	0.64	0.13	Yao et al., 2018
CCl ₄ y NaNH ₂	Hidrotermal	Sensibilizador	0.46	0.69	0.43	0.13	Zhang et al., 2013
Polvo de fresa	Hidrotermal	Sensibilizador	0.515	0.581	0.592	0.177	Zhao et al., 2018
Quitosano	Hidrotermal	Cosensibilizador	0.428	0.369	0.56	0.089	Yang et al., 2020
Cáscara de naranja	Microondas	Sensibilizador	0.361	0.914	0.485	0.184	Olmos -Moya et al., 2022
Cáscara de naranja	Hidrotermal	Sensibilizador	0.458	0.1342	0.3701	0.0297	Esta tesis



7. Conclusiones

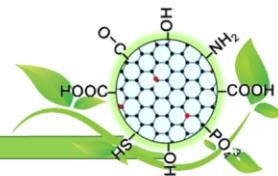
Este estudio siguió aportando información sobre la cáscara de naranja y su papel como fuente de carbono. Se observó que el pretratamiento ácido realizado a la biomasa lignocelulósica (cáscara de naranja) aumentó el contenido de celulosa disponible para la síntesis hasta un 59.897%, además favoreció la disminución de elementos inorgánicos presentes en la cáscara de naranja antes de dicho pretratamiento; eliminando de esa manera posibles impurezas que interfieran durante la síntesis y quizá en el desempeño de las celdas. La filtración convencional de 0.22 μm no es suficiente para el análisis de los CQD ya que posiblemente hay material amorfo que esté influyendo en sus propiedades; por lo tanto, la purificación mediante separaciones secuenciales con membranas de flujo tangencial permitió remover las partículas de mayor tamaño y/o material amorfo mediante el mecanismo de exclusión por tamaño, obteniéndose nanopartículas de fluorescencia verde-azul con un diámetro promedio de 2.75 nm. Mediante diversos análisis como DLS, TEM y Raman se hizo evidente la importancia del pretratamiento de la cáscara de naranja y la purificación de CQD, debido a que se facilitó la realización de estos análisis obteniendo resultados que concuerdan con lo reportado en la literatura.

El acoplamiento de CQD sobre los electrodos de TiO_2 permitió la disminución del band gap y se observó un aumento en la respuesta fotoelectroquímica del semiconductor, formado por el composito CQD/ TiO_2 . Lo anterior permite corroborar que los nanomateriales mejoraron la capacidad de absorción UV de los fotoánodos favoreciendo la generación de electrones fotoexcitados y promoviendo la transferencia de electrones a la banda de conducción (CB) de TiO_2 . Aprovechando las respuestas de fotocorriente generada, los electrodos de CQD/ TiO_2 se emplearon como fotoánodos dentro de una CQDSSC para evaluar su desempeño. Los fotoánodos permitieron obtener valores de V_{oc} , J_{sc} y FF que compiten con los reportados en trabajos anteriores, demostrando que los CQD sintetizados en este estudio cumplen con su función de sensibilizadores; sin embargo, la eficiencia de conversión de energía fue menor ($\eta = 0.0061\%$). El bajo valor de eficiencia obtenido se atribuye a la resistencia eléctrica en el ensamblaje durante el diseño de la



CQDSSC debido a que como se mencionó en la sección 6.5.2. Rendimiento y caracterización de la celda CQDSSC, se determinó que la tintura de plata empleada en el ensamblaje presentaba una baja conductividad eléctrica. Lo anterior corrobora que la presencia de CQD favorece las respuestas del fotoánodo, pero es importante evaluar las condiciones del diseño de la celda y la metodología empleada.

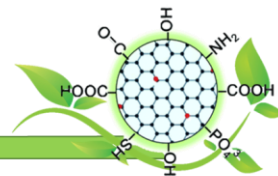
Un aspecto que considerar es la temperatura a la cual se somete la CQDSSC durante su ensamblado puesto que a temperaturas mayores a la temperatura de síntesis de los CQD (220 °C), estos pueden verse afectados suponiendo una posible desintegración de los compositos CQD/TiO₂; por su parte a temperaturas menores de aproximadamente 110°C la eficiencia de conversión de energía fue mejor, aunque sustancialmente menor a la reportada en trabajos anteriores debido al inconveniente durante el ensamblaje.



8. Perspectivas

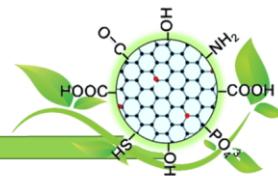
Con la finalidad de seguir enriqueciendo este trabajo, se considera de importancia contemplar los siguientes aspectos para estudios posteriores que permitan mejorar la eficiencia de los resultados obtenidos:

- Realizar más pruebas de fluorescencia a fin de evaluar un rango de la longitud de onda de excitación y ver sus diversas respuestas en la longitud de onda de emisión. Determinando de esta manera, la longitud a la cual los puntos cuánticos de carbono tienen una mayor respuesta.
- Evaluar el área específica del punto cuántico de carbono, a fin de tener una caracterización fisicoquímica más completa y, además, poder planear detalladamente experimentos de adsorción.
- Realización de experimentos de adsorción de puntos cuánticos de carbono sobre el TiO₂ para estimar la cantidad óptima de puntos cuánticos de carbono a utilizar durante los experimentos fotoelectroquímicos, favoreciendo la optimización de las pruebas y la mejora de las respuestas fotoelectroquímicas.
- Realizar estudios variando la cantidad de puntos cuánticos de carbono y el grosor de la capa; así como dar seguimiento al diseño del fotoelectrodo permitiéndole un mayor periodo de utilización durante las pruebas para que los resultados fotoelectroquímicos sean más repetibles.
- Probar la capacidad fotoelectroquímica de los electrodos realizados con lámparas UV de diferente longitud de onda.
- Evaluar el montaje de una CQDSSC, empleando electrodos de CQD/TiO₂ que sean ensamblados de diversas formas a fin de evitar la fuga del electrolito soporte de una CQDSSC. La variación del diseño debe contemplar diferentes temperaturas (menores a la temperatura de síntesis) a fin de permitir la adhesión del Surlyn a los electrodos, pero sin afectar los CQD presentes en el TiO₂.

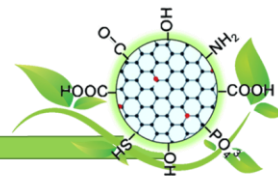


9. Referencias

- [1] IPCC, *Climate change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Core Writi. 2014.
- [2] “Boletín de la OMM sobre los gases de efecto invernadero. Estado de los gases de efecto invernadero en la atmósfera según las observaciones mundiales realizadas en 2019,” *World Mete.*, 2020, pp. 1–9.
- [3] A. Soria, L. Szabo, P. Russ, W. Suwala, I. Hidalgo, and A. Purwanto, *World Energy Technology Outlook 2050–WETO H2*, European C. 2006.
- [4] P. Breeze, “Solar Power,” *Power Gener. Technol.*, pp. 293–321, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-08-102631-1.00013-4.
- [5] B. Vercelli, “The role of carbon quantum dots in organic photovoltaics: A short overview,” *Coatings*, vol. 11, no. 2, pp. 1–26, 2021, doi: 10.3390/coatings11020232.
- [6] Z. Anwar, M. Gulfraz, and M. Irshad, “Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: A brief review,” *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 163–173, Apr. 2014, doi: 10.1016/J.JRRAS.2014.02.003.
- [7] Z. Li *et al.*, “Green synthesis of carbon quantum dots from corn stalk shell by hydrothermal approach in near-critical water and applications in detecting and bioimaging,” *Microchem. J.*, vol. 166, p. 106250, Jul. 2021, doi: 10.1016/J.MICROC.2021.106250.
- [8] W. J. Martinez-Burgos *et al.*, “Agro-industrial wastewater in a circular economy: Characteristics, impacts and applications for bioenergy and biochemicals,” *Bioresour. Technol.*, vol. 341, p. 125795, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2021.125795.
- [9] T. A. Saleh and V. K. Gupta, *Synthesis, Classification, and Properties of Nanomaterials*, vol. 101. 2016.
- [10] A. Barhoum *et al.*, *A Broad Family of Carbon Nanomaterials: Classification, Properties, Synthesis, and Emerging Applications*. 2019.
- [11] K. C. Majhi and M. Yadav, “Synthesis of inorganic nanomaterials using carbohydrates,” *Green Sustain. Process Chem. Environ. Eng. Sci. Green Inorg. Synth.*, pp. 109–135, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-821887-7.00003-3.
- [12] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne, and M. K. Danquah, “Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 9, pp. 1050–1074, 2018, doi: 10.3762/bjnano.9.98.

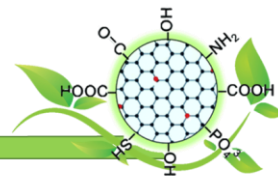


- [13] A. B. Asha and R. Narain, *Nanomaterials properties*. Elsevier Inc., 2020.
- [14] G. Speranza, "Carbon nanomaterials: Synthesis, functionalization and sensing applications," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 4, 2021, doi: 10.3390/nano11040967.
- [15] C. S. Selvam A., Sharma R., Sutradhar S., *Carbon Nanomaterial Electronics : Devices and Applications Advances in Sustainability Science*. .
- [16] A. Barhoum *et al.*, *A Broad Family of Carbon Nanomaterials: Classification, Properties, Synthesis, and Emerging Applications*. 2019.
- [17] X. Xu *et al.*, "Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 40, pp. 12736–12737, 2004, doi: 10.1021/ja040082h.
- [18] Y. P. Sun *et al.*, "Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 24, pp. 7756–7757, 2006, doi: 10.1021/ja062677d.
- [19] B. Gayen, S. Palchoudhury, and J. Chowdhury, "Carbon dots: A mystic star in the world of nanoscience," *J. Nanomater.*, vol. 2019, p. 19, 2019, doi: 10.1155/2019/3451307.
- [20] P. M. Olmos-Moya, S. Velazquez-Martinez, C. Pineda-Arellano, J. R. Rangel-Mendez, and L. F. Chazaro-Ruiz, "High added value functionalized carbon quantum dots synthesized from orange peels by assisted microwave solvothermal method and their performance as photosensitizer of mesoporous TiO₂ photoelectrodes," *Carbon N. Y.*, vol. 187, pp. 216–229, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.CARBON.2021.11.003.
- [21] B. D. Mansuriya and Z. Altintas, "Carbon Dots: Classification, Properties, Synthesis, Characterization, and Applications in Health Care-An Updated Review (2018-2021)," p. 11, 2018, doi: 10.3390/nano.
- [22] V. Pombo Barros and V. Goyanes Villaescusa, "Puntos cuánticos: nueva aportación de la nanotecnología en investigación y medicina," *Rev. Complut. Ciencias Vet.*, vol. 5, no. 1, pp. 69–102, 2011, doi: 10.5209/RCCV.23434.
- [23] H. Javan, E. Asghari, and H. Ashassi-Sorkhabi, "Fabrication and electrochemical kinetics studies of reduced carbon quantum dots- supported palladium nanoparticles as bifunctional catalysts in methanol oxidation and hydrogen evolution reactions," *Synth. Met.*, vol. 254, no. June, pp. 153–163, 2019, doi: 10.1016/j.synthmet.2019.06.006.
- [24] S. Iravani and R. S. Varma, "Green synthesis, biomedical and biotechnological applications of carbon and graphene quantum dots. A review," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 18, no. 3, pp. 703–727, 2020, doi: 10.1007/s10311-020-00984-0.
- [25] L. Tian, Z. Li, P. Wang, X. Zhai, X. Wang, and T. Li, "Carbon quantum dots for advanced electrocatalysis," *J. Energy Chem.*, vol. 55, pp. 279–294, 2021, doi:

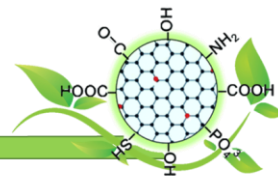


10.1016/j.jechem.2020.06.057.

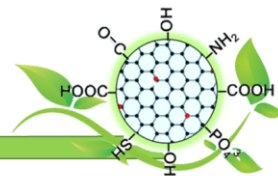
- [26] C. A. Munson, J. L. Gottfried, F. C. De Lucia, K. L. McNesby, and A. W. Miziolek, "Laser-based Detection Methods of Explosives," *Counterterrorist Detect. Tech. Explos.*, pp. 279–321, Jan. 2007, doi: 10.1016/B978-044452204-7/50029-8.
- [27] P. Kumar, S. Dua, R. Kaur, M. Kumar De, and G. Bhatt, "A review on advancements in carbon quantum dots and their application in photovoltaics," 2022, doi: 10.1039/d1ra08452f.
- [28] Q. Zhao, W. Song, B. Zhao, and B. Yang, "Spectroscopic studies of the optical properties of carbon dots: recent advances and future prospects," *This J. is Cite this Mater. Chem. Front*, vol. 4, p. 472, 2020, doi: 10.1039/c9qm00592g.
- [29] R. Cai, L. Xiao, M. Liu, F. Du, and Z. Wang, "Recent advances in functional carbon quantum dots for antitumour," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 16, pp. 7195–7229, 2021, doi: 10.2147/IJN.S334012.
- [30] Q. Chang *et al.*, "Full color fluorescent carbon quantum dots synthesized from triammonium citrate for cell imaging and white LEDs," *Dye. Pigment.*, vol. 193, no. May, 2021, doi: 10.1016/j.dyepig.2021.109478.
- [31] Y. Wang and A. Hu, "Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications," 2014, doi: 10.1039/c4tc00988f.
- [32] F. Yan, Y. Jiang, X. Sun, Z. Bai, Y. Zhang, and X. Zhou, "Surface modification and chemical functionalization of carbon dots: a review," *Microchim. Acta*, vol. 185, no. 9, 2018, doi: 10.1007/s00604-018-2953-9.
- [33] M. J. Molaei, "The optical properties and solar energy conversion applications of carbon quantum dots: A review," *Sol. Energy*, vol. 196, pp. 549–566, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.SOLENER.2019.12.036.
- [34] S. Sadjadi, "The utility of carbon dots for photocatalysis," *Emerg. Carbon Mater. Catal.*, pp. 123–160, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-817561-3.00004-4.
- [35] M. L. Liu, B. Bin Chen, C. M. Li, and C. Z. Huang, "Carbon dots: Synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications," *Green Chem.*, vol. 21, no. 3, pp. 449–471, 2019, doi: 10.1039/c8gc02736f.
- [36] A. H. da Silva Júnior, D. L. Pier Macuvele, H. G. Riella, C. Soares, and N. Padoin, "Are carbon dots effective for ion sensing and antiviral applications? A state-of-the-art description from synthesis methods to cost evaluation," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 12, pp. 688–716, 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.02.069.
- [37] X. Wang, Y. Feng, P. Dong, and J. Huang, "A Mini Review on Carbon Quantum Dots: Preparation, Properties, and Electrocatalytic Application," *Front. Chem.*, vol. 7, no. October, pp. 1–9, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00671.



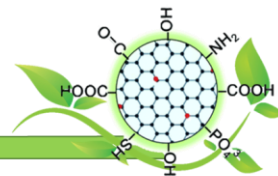
- [38] A. Sharma and J. Das, "Small molecules derived carbon dots: Synthesis and applications in sensing, catalysis, imaging, and biomedicine," *J. Nanobiotechnology*, vol. 17, no. 1, pp. 1–24, 2019, doi: 10.1186/s12951-019-0525-8.
- [39] Y. Liu, H. Huang, W. Cao, B. Mao, Y. Liu, and Z. Kang, "Advances in carbon dots: From the perspective of traditional quantum dots," *Mater. Chem. Front.*, vol. 4, no. 6, pp. 1586–1613, 2020, doi: 10.1039/d0qm00090f.
- [40] A. Sciortino, A. Cannizzo, and F. Messina, "Carbon Nanodots: A Review-From the Current Understanding of the Fundamental Photophysics to the Full Control of the Optical Response," 2018, doi: 10.3390/c4040067.
- [41] S. Tajik *et al.*, "Carbon and graphene quantum dots: A review on syntheses, characterization, biological and sensing applications for neurotransmitter determination," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 26, pp. 15406–15429, 2020, doi: 10.1039/d0ra00799d.
- [42] W. Meng, X. Bai, B. Wang, Z. Liu, S. Lu, and B. Yang, "Biomass-Derived Carbon Dots and Their Applications," *Energy Environ. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 172–192, 2019, doi: 10.1002/eem2.12038.
- [43] P. Saheeda, K. Sabira, J. Joseph, and S. Jayalekshmi, "Green chemistry route to realize, high quantum yield carbon quantum dots for cellular imaging applications," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 7, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab1450.
- [44] S. F. Ahmed *et al.*, "Green approaches in synthesising nanomaterials for environmental nanobioremediation: Technological advancements, applications, benefits and challenges," *Environ. Res.*, vol. 204, p. 111967, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.ENVRES.2021.111967.
- [45] A. Abbas, S. Abbas, T. A. Tabish, S. J. Bull, A. N. Phan, and T. M. Lim, "Role of precursor microstructure in the development of graphene quantum dots from biomass," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 5, p. 106154, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106154.
- [46] S. Darmawan, N. J. Wistara, G. Pari, A. Maddu, and W. Syafii, "Characterization of lignocellulosic biomass as raw material for the production of porous carbon-based materials," *BioResources*, vol. 11, no. 2, pp. 3561–3574, 2016, doi: 10.15376/biores.11.2.3561-3574.
- [47] Y. Lou *et al.*, "Recent advances of biomass carbon dots on syntheses, characterization, luminescence mechanism, and sensing applications," 2021, doi: 10.1002/nano.202000232.
- [48] L. P. Magagula, C. M. Masemola, M. As'ad Ballim, Z. N. Tetana, N. Moloto, and E. C. Liganiso, "Lignocellulosic Biomass Waste-Derived Cellulose Nanocrystals and Carbon Nanomaterials: A Review," 2022, doi: 10.3390/ijms23084310.



- [49] Z. Ramezani, M. Qorbanpour, and N. Rahbar, "Green synthesis of carbon quantum dots using quince fruit (*Cydonia oblonga*) powder as carbon precursor: Application in cell imaging and As³⁺ determination," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 549, pp. 58–66, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2018.04.006.
- [50] C. M. Galanakis, "Recovery of high added-value components from food wastes: Conventional, emerging technologies and commercialized applications," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 26, no. 2, pp. 68–87, 2012, doi: 10.1016/j.tifs.2012.03.003.
- [51] A. Pundi and C.-J. Chang, "Recent Advances in Synthesis, Modification, Characterization, and Applications of Carbon Dots," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 11, 2022, doi: 10.3390/polym14112153.
- [52] F. de Andrés and Á. Ríos, "Carbon dots – Separative techniques: Tools-objective towards green analytical nanometrology focused on bioanalysis," *Microchem. J.*, vol. 161, p. 105773, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.MICROC.2020.105773.
- [53] L. Yang *et al.*, "Liquid-liquid extraction and purification of oil red O derived nitrogen-doped highly photoluminescent carbon dots and their application as multi-functional sensing platform for Cu²⁺ and tetracycline antibiotics," *Microchem. J.*, vol. 168, p. 106391, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.MICROC.2021.106391.
- [54] J. Zhu *et al.*, "Blue-emitting carbon quantum dots: Ultrafast microwave synthesis, purification and strong fluorescence in organic solvents," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 623, p. 126673, Aug. 2021, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2021.126673.
- [55] S. G. Yim, Y. J. Kim, Y. E. Kang, B. K. Moon, E. S. Jung, and S. Y. Yang, "Size fractionation of fluorescent graphene quantum dots using a cross-flow membrane filtration system," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 11, pp. 1–11, 2018, doi: 10.3390/nano8110959.
- [56] J. D. Robertson *et al.*, "Purification of Nanoparticles by Size and Shape," *Sci. Rep.*, vol. 6, pp. 1–9, 2016, doi: 10.1038/srep27494.
- [57] D. Yang *et al.*, "Progress, opportunity, and perspective on exosome isolation - Efforts for efficient exosome-based theranostics," *Theranostics*, vol. 10, no. 8, pp. 3684–3707, 2020, doi: 10.7150/thno.41580.
- [58] R. Jelinek, *Carbon Quantum Dots. Synthesis, Properties and Applications*. 2017.
- [59] I. Singh, R. Arora, H. Dhiman, and R. Pahwa, "Carbon quantum dots: Synthesis, characterization and biomedical applications," *Turkish J. Pharm. Sci.*, vol. 15, no. 2, pp. 219–230, 2018, doi: 10.4274/tjps.63497.
- [60] Y. Qiu, D. Li, Y. Li, X. Ma, and J. Li, "Green carbon quantum dots from

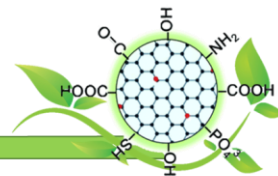


- sustainable lignocellulosic biomass and its application in the detection of Fe^{3+} ,” *Cellulose*, vol. 29, no. 1, pp. 367–378, 2022, doi: 10.1007/s10570-021-04314-7.
- [61] C. Wang *et al.*, “Biocompatible double emission boron nitrogen co-doped carbon quantum dots for selective and sensitive detection of Al^{3+} and Fe^{2+} ,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 155, p. 111970, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.MATERRESBULL.2022.111970.
 - [62] O. K. Simya, P. Radhakrishnan, A. Ashok, K. Kavitha, and R. Althaf, “Engineered Nanomaterials for Energy Applications,” *Handb. Nanomater. Ind. Appl.*, pp. 751–767, Jan. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-813351-4.00043-2.
 - [63] K. D. G. I. Jayawardena *et al.*, “‘Inorganics-in-Organics’: recent developments and outlook for 4G polymer solar cells,” *Nanoscale*, 2013, doi: 10.1039/c3nr02733c.
 - [64] I. de J. Soní Castro, A. B. López Oyama, and E. Rodríguez González, “La termoelectricidad: convirtiendo el calor en electricidad,” *Rev. Digit. Univ.*, vol. 22, no. 4, pp. 1–9, 2021, doi: 10.22201/cuaieed.16076079e.2021.22.4.9.
 - [65] J. A. Díaz-Real, “Construcción de una celda solar tipo Grätzel empleando electrodos de TiO_2 nanoparticulado entintados con extracto de fruto de garmbullo (*Myrtillocactus geometrizans*),” 2012.
 - [66] K. H. Ng, L. S. Yuan, C. K. Cheng, K. Chen, and C. Fang, “ TiO_2 and ZnO photocatalytic treatment of palm oil mill effluent (POME) and feasibility of renewable energy generation: A short review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 233, pp. 209–225, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.06.044.
 - [67] A. Kahn, “Fermi level, work function and vacuum level,” *Mater. Horizons*, vol. 3, no. 1, pp. 7–10, 2016, doi: 10.1039/c5mh00160a.
 - [68] N. A. Sánchez Bojorge, L. M. Rodríguez Valdez, and G. Zaragoza Galán, “Celdas Solares Sencibilizadas Por Colorantes (CSSC),” *Revista de la Facultad de Química de la UADY*, vol. 1, no. 1, pp. 2–64, 2016.
 - [69] Q. Yang, W. Yang, Y. Zhang, W. Ge, X. Yang, and P. Yang, “Precise surface state control of carbon quantum dots to enhance charge extraction for solar cells,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 3, 2020, doi: 10.3390/nano10030460.
 - [70] T. Nagata and H. Murakami, “Recent development of dye-sensitized solar cells,” *Taiyangneng Xuebao/Acta Energiae Solaris Sin.*, vol. 30, no. 6, pp. 717–721, 2009.
 - [71] L. Martín-Gomis, F. Fernández-Lázaro, and Á. Sastre-Santos, “Advances in phthalocyanine-sensitized solar cells (PcSSCs),” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 38, pp. 15672–15682, 2014, doi: 10.1039/c4ta01894j.
 - [72] Y. Shi *et al.*, “Fluorescent Carbon Quantum Dots Incorporated into Dye-Sensitized TiO_2 Photoanodes with Dual Contributions,” *ChemSusChem*, vol.

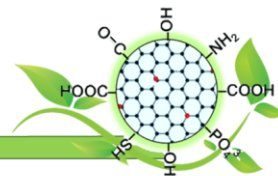


9, no. 12, pp. 1498–1503, 2016, doi: 10.1002/cssc.201600067.

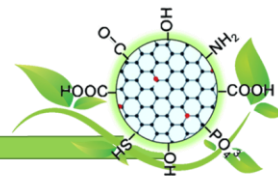
- [73] N. Gao *et al.*, “Application of carbon dots in dye-sensitized solar cells: A review,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 10, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1002/app.48443.
- [74] J. Briscoe, A. Marinovic, M. Sevilla, S. Dunn, and M. Titirici, “Biomass-Derived Carbon Quantum Dot Sensitizers for Solid-State Nanostructured Solar Cells,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 15, pp. 4463–4468, 2015, doi: 10.1002/anie.201409290.
- [75] A. Sanchez Ortiz, “Síntesis de Nanopartículas derivadas de biopolímeros extraídos de biomasa por métodos térmicos,” UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN, 2015.
- [76] F. R. Amin *et al.*, “Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion,” vol. 7, p. 72, 2017, doi: 10.1186/s13568-017-0375-4.
- [77] X. Wang, A. Muhmood, R. Dong, and S. Wu, “Synthesis of humic-like acid from biomass pretreatment liquor: Quantitative appraisal of electron transferring capacity and metal-binding potential,” *J. Clean. Prod.*, vol. 255, p. 120243, May 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2020.120243.
- [78] L. J. Jönsson and C. Martín, “Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects,” *Bioresour. Technol.*, vol. 199, pp. 103–112, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2015.10.009.
- [79] Y. Sun and J. Cheng, “Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 1–11, May 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00212-7.
- [80] J. E. Keys, E. P. Young, and E. Procedure, “Comparative study of the digestibility of forage cellulose and hemicellulose ruminants’ and nonruminants,” *J. Anim. Sci.*, vol. 29, pp. 11–15, 1963, doi: 10.2527/jas1969.29111x.
- [81] A. M. Espinosa Negrín, L. M. López González, N. L. Casdelo Gutiérrez, A. M. Espinosa Negrín, L. M. López González, and N. L. Casdelo Gutiérrez, “PRETRATAMIENTO DE BIOMASAS LIGNOCELULÓSICAS: BREVE REVISIÓN DE LOS PRINCIPALES MÉTODOS UTILIZADOS,” *Cent. Azúcar*, vol. 48, no. 3, pp. 108–119, 2021, Accessed: Jan. 04, 2023. [Online]. Available: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2223-48612021000300108&lng=es&nrm=iso&tlng=es.
- [82] B. Zapata, J. Balmaseda, E. Fregoso-Israel, and E. Torres-García, “Thermokinetics study of orange peel in air,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 98, no. 1, pp. 309–315, 2009, doi: 10.1007/s10973-009-0146-9.
- [83] C. M. Santos, J. Dweck, R. S. Viotto, A. H. Rosa, and L. C. de Moraes, “Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and



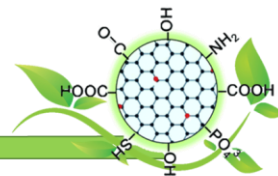
- biosorbents,” *Bioresour. Technol.*, vol. 196, pp. 469–479, Nov. 2015, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2015.07.114.
- [84] M. Liu, “Optical Properties of Carbon Dots: A Review,” *Nanoarchitectonics*, vol. 1, no. 1, pp. 1–12, 2020, doi: 10.37256/nat.112020124.1-12.
- [85] N. K. Khairul Anuar, H. L. Tan, Y. P. Lim, M. S. So’aib, and N. F. Abu Bakar, “A Review on Multifunctional Carbon-Dots Synthesized From Biomass Waste: Design/ Fabrication, Characterization and Applications,” *Front. Energy Res.*, vol. 9, no. April, pp. 1–22, 2021, doi: 10.3389/fenrg.2021.626549.
- [86] H. Shabbir, T. Tokarski, D. Ungor, and M. Wojnicki, “Eco Friendly Synthesis of Carbon Dot by Hydrothermal Method for Metal Ions Salt Identification Hasan,” *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 7604, 2021, doi: 10.3390/ma14247604.
- [87] G. Yang *et al.*, “Exploring the Emissive States of Heteroatom-Doped Graphene Quantum Dots,” 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b01385.
- [88] X. Hu *et al.*, “Green one-step synthesis of carbon quantum dots from orange peel for fluorescent detection of *Escherichia coli* in milk,” *Food Chem.*, vol. 339, p. 127775, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.FOODCHEM.2020.127775.
- [89] P. Surendran, A. Lakshmanan, G. Vinitha, G. Ramalingam, and P. Rameshkumar, “Facile preparation of high fluorescent carbon quantum dots from orange waste peels for nonlinear optical applications,” *Luminescence*, vol. 35, no. 2, pp. 196–202, 2019, doi: 10.1002/bio.3713.
- [90] A. Beiraghi and S. A. Najibi-Gehraz, “Purification and fractionation of carbon dots using phcontrolled cloud point extraction technique,” *J. Nanostructures*, vol. 10, no. 1, pp. 107–118, 2020, doi: 10.22052/JNS.2020.01.012.
- [91] T. Schweizer, H. Kubach, and T. Koch, “Investigations to characterize the interactions of light radiation, engine operating media and fluorescence tracers for the use of qualitative light-induced fluorescence in engine systems,” *Automot. Engine Technol.*, vol. 6, no. 3–4, pp. 275–287, 2021, doi: 10.1007/s41104-021-00092-3.
- [92] J. M. Antosiewicz and D. Shugar, “UV–Vis spectroscopy of tyrosine side-groups in studies of protein structure. Part 1: basic principles and properties of tyrosine chromophore,” *Biophys. Rev.*, vol. 8, no. 2, pp. 151–161, 2016, doi: 10.1007/s12551-016-0198-6.
- [93] K. Hagiwara *et al.*, “Role of alkan-1-ol solvents in the synthesis of yellow luminescent carbon quantum dots (CQDs): Van der Waals force-caused aggregation and agglomeration,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 24, pp. 14396–14402, 2020, doi: 10.1039/d0ra01349h.
- [94] R. Atif and F. Inam, “Reasons and remedies for the agglomeration of multilayered graphene and carbon nanotubes in polymers,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 1, pp. 1174–1196, 2016, doi: 10.3762/bjnano.7.109.



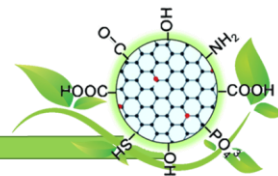
- [95] W. Li, J. Yu, S. Zhang, H. Tang, and T. Huang, "The fate of aggregated graphene oxide upon the increasing of pH: An experimental and molecular dynamic study," *Sci. Total Environ.*, vol. 851, p. 157954, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2022.157954.
- [96] Q. Hu, X. Gong, L. Liu, and M. M. F. Choi, "Characterization and Analytical Separation of Fluorescent Carbon Nanodots," *J. Nanomater.*, vol. 2017, pp. 30–37, 2017, doi: 10.1155/2017/1804178.
- [97] G. X. Chen *et al.*, "Assembling carbon quantum dots to a layered carbon for high-density supercapacitor electrodes," *Sci. Rep.*, vol. 6, 2016, doi: <https://doi.org/10.1038/srep19028>.
- [98] A. Azizan, N. A. A. Jusri, I. S. Azmi, M. F. Abd Rahman, N. Ibrahim, and R. Jalil, "Emerging lignocellulosic ionic liquid biomass pretreatment criteria/strategy of optimization and recycling short review with infrared spectroscopy analytical know-how," *Mater. Today Proc.*, vol. 63, pp. S359–S367, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.MATPR.2022.03.548.
- [99] A. Dager, T. Uchida, T. Maekawa, and M. Tachibana, "Synthesis and characterization of Mono-disperse Carbon Quantum Dots from Fennel Seeds: Photoluminescence analysis using Machine Learning," *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-50397-5.
- [100] Y. Wei *et al.*, "Green-emissive carbon quantum dots with high fluorescence quantum yield: Preparation and cell imaging," *Front. Mater. Sci.*, vol. 15, no. 2, pp. 253–265, 2021, doi: 10.1007/s11706-021-0544-x.
- [101] B. Bin Chen, M. L. Liu, C. M. Li, and C. Z. Huang, "Fluorescent carbon dots functionalization," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 270, pp. 165–190, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.CIS.2019.06.008.
- [102] Y. Yan, S. Manickam, E. Lester, T. Wu, and C. H. Pang, "Synthesis of graphene oxide and graphene quantum dots from miscanthus via ultrasound-assisted mechano-chemical cracking method," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 73, p. 105519, May 2021, doi: 10.1016/J.ULTSONCH.2021.105519.
- [103] E. Kim, I. Oh, and J. Kwak, "Atomic structure of highly ordered pyrolytic graphite doped with boron," *Electrochem. commun.*, vol. 3, no. 11, pp. 608–612, 2001, doi: 10.1016/S1388-2481(01)00229-6.
- [104] S. Sahu, B. Behera, T. K. Maiti, and S. Mohapatra, "Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: Application as excellent bio-imaging agents," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 70, pp. 8835–8837, 2012, doi: 10.1039/c2cc33796g.
- [105] B. Konkena and S. Vasudevan, "Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pKa measurements," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 7, pp. 867–872, 2012, doi: 10.1021/jz300236w.
- [106] Z. Zhang and D. W. Flaherty, "Modified potentiometric titration method to



- distinguish and quantify oxygenated functional groups on carbon materials by pKa and chemical reactivity,” *Carbon N. Y.*, vol. 166, pp. 436–445, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.CARBON.2020.05.040.
- [107] N. Yusoff, “Graphene–Polymer Modified Electrochemical Sensors,” *Graphene-Based Electrochem. Sensors Biomol. A Vol. Micro Nano Technol.*, pp. 155–186, Jan. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-815394-9.00007-8.
- [108] A. B. Makama, M. Umar, and S. A. Saidu, “CQD-Based Composites as Visible-Light Active Photocatalysts for Purification of Water,” *Visible-Light Photocatal. Carbon-Based Mater.*, 2018, doi: 10.5772/intechopen.74245.
- [109] Y. Yan *et al.*, “Carbon quantum dot-decorated TiO₂ for fast and sustainable antibacterial properties under visible-light,” *J. Alloys Compd.*, vol. 777, pp. 234–243, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2018.10.191.
- [110] J. R. Rangel-Mendez, J. Matos, L. F. Cházaro-Ruiz, A. C. González-Castillo, and G. Barrios-Yáñez, “Microwave-assisted synthesis of C-doped TiO₂ and ZnO hybrid nanostructured materials as quantum-dots sensitized solar cells,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 434, pp. 744–755, Mar. 2018, doi: 10.1016/J.APSUSC.2017.10.236.
- [111] R. Azimirad, S. Safa, M. Ebrahimi, S. Yousefzadeh, and A. Z. Moshfegh, “Photoelectrochemical activity of graphene quantum dots/hierarchical porous TiO₂ photoanode,” *J. Alloys Compd.*, vol. 721, pp. 36–44, Oct. 2017, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2017.05.301.
- [112] S. Tong *et al.*, “Preparation of carbon quantum dots/TiO₂ composite and application for enhanced photodegradation of rhodamine B,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 648, p. 129342, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2022.129342.
- [113] Y. Zhao, J. Duan, B. He, Z. Jiao, and Q. Tang, “Improved charge extraction with N-doped carbon quantum dots in dye-sensitized solar cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 282, pp. 255–262, Aug. 2018, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2018.06.060.
- [114] G. Liu, X. Wang, G. Han, J. Yu, and H. Zhao, “Earth abundant colloidal carbon quantum dots for luminescent solar concentrators,” *Mater. Adv.*, vol. 1, no. 2, pp. 119–138, 2020, doi: 10.1039/d0ma00181c.
- [115] Y. Zhou *et al.*, “Carbon Quantum Dot/TiO₂ Nanohybrids: Efficient Photocatalysts for Hydrogen Generation via Intimate Contact and Efficient Charge Separation,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, no. 2, pp. 1027–1032, 2019, doi: 10.1021/acsanm.8b02310.
- [116] P. Mirtchev, E. J. Henderson, N. Soheilnia, C. M. Yip, and G. A. Ozin, “Solution phase synthesis of carbon quantum dots as sensitizers for nanocrystalline TiO₂ solar cells,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 4, pp. 1265–1269, 2012, doi: 10.1039/c1jm14112k.



- [117] H. Wang *et al.*, “Nitrogen-doped carbon dots for ‘green’ quantum dot solar cells,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1186/s11671-016-1231-1.
- [118] K. Ramalingam and C. Indulkar, *Solar Energy and Photovoltaic Technology*. Elsevier Inc., 2017.



ANEXOS

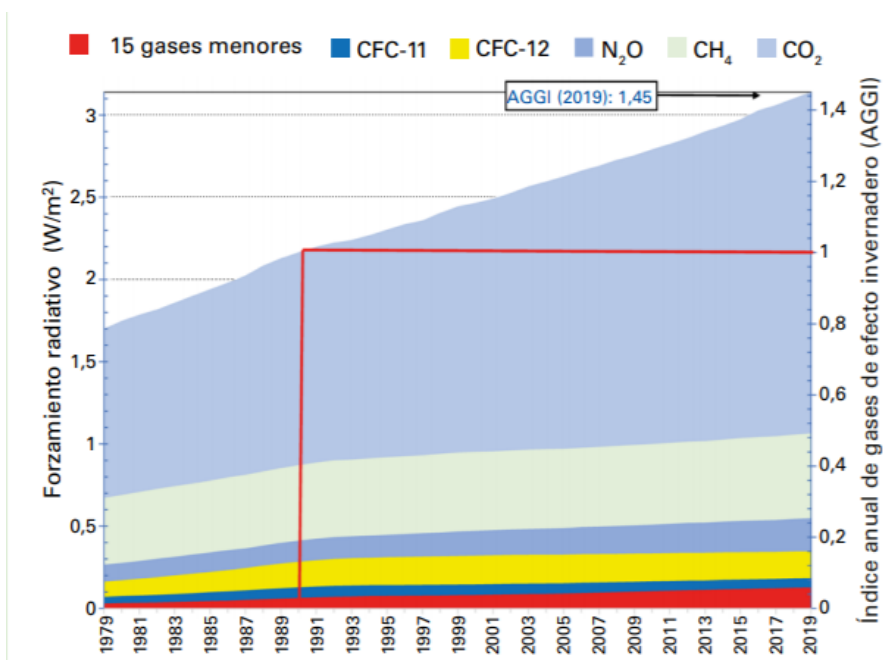
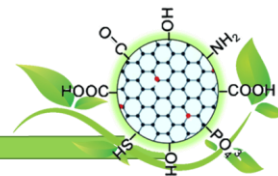
Contribución científica

Presentación oral

Torres-Colunga, K. I., González-Vera, A. S., Olmos-Moya, P. M., Galicia-García, M., Rangel-Méndez, J. R., Cházaro-Ruiz, L.F. **(2022)** *Estudios electroquímicos de puntos cuánticos de carbono y su posible aplicación en celdas solares*. XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. Facultad de Ciencias Químicas y Facultad de Ingeniería de la BUAP. Puebla, Pue., México. Octubre, 2022.

Presentación de Póster

Torres-Colunga, K. I., González-Vera, A. S., Olmos-Moya, P. M., Galicia-García, M., Rangel-Méndez, J. R., Cházaro-Ruiz, L.F. **(2022)** *Estudios electroquímicos de puntos cuánticos de carbono y su posible aplicación en celdas solares*. Simposio XII de la DCA. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C. San Luis Potosí, S.L.P., México. Abril 2022.



Anexo 1. Forzamiento radiativo de la atmósfera debido a los GEI de larga duración, respecto de 1750, correspondiente a la actualización de 2019 del índice AGGI de la NOAA. Tomada de referencia [2]



Anexo 2. Irradiación normal directa, al día, sobre el estado de San Luis Potosí. Tomada de Global Solar Atlas (<https://globalsolaratlas.info/map?c=20.632784,-87.407227,4>)