



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Escuela Politécnica Superior de Linares

Trabajo Fin de Grado

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE UN CDOT/PANI MEDIANTE
SÍNTESIS HIDROTERMAL Y
MICROONDAS**

Alumno: María Jesús Izquierdo Morcillo

Tutor: Rafael M. Cuesta Martos

Depto.: Química Orgánica e inorgánica

Febrero, 2024

Índice.

1.- RESUMEN.....	7
2.- ABSTRACT.....	8
3.- INTRODUCCIÓN.....	9
3.1.- La nanotecnología.....	12
3.1.1.- Aplicaciones de la nanotecnología.....	13
3.2.- PANI.....	13
3.3.- Quantum dots.....	16
4.- OBJETIVOS.....	18
5.- MATERIALES Y MÉTODOS.....	19
5.1.- Materiales, reactivos y aparatos.....	19
5.1.1.- Reactivos.....	19
5.1.2.- Materiales.....	20
5.1.3.- Aparatos.....	20
5.1.4.- Software.....	26
5.2.- Métodos.....	27
5.2.1.- Síntesis Carbon dots mediante microondas.....	27
5.2.1.1.- Síntesis microondas 1:2.....	27
5.2.1.2.- Síntesis hidrotermal 1:1.....	31
5.2.2.- Síntesis Carbon dots mediante hidrotermal.....	33
5.2.3.- Síntesis PANI.....	35
5.2.4.- PANI con Quantum dot.....	36
5.2.5.- Spin Coating.....	37
6.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
6.1.- Caracterización AFM.....	39
6.1.1.- Caracterización del PANI.....	39
6.1.2.- Caracterización quantum dot.....	43
6.2.- Espectroscopía Ultravioleta/Vis.....	44
6.3.- Espectro infrarrojo.....	46
6.3.1.- Quantum dot azul frente quantum dot verde.....	46
6.3.2.- PANI frente PANI con quantum dot verde.....	48
6.4.- Fluorescencia.....	50
6.4.1. Síntesis microondas	50
6.4.2. PANI con quantum dot.....	51
7.- CONCLUSIONES.....	52

8.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
-------------------------------------	----

Índice de Figuras.

Ilustración 1: Esquema fotón golpeando célula solar.....	10
Ilustración 2: Objetivos de desarrollo sostenible.....	11
Ilustración 3: Polianilina esmeraldina.....	14
Ilustración 4: Propiedades conductoras del PANI.....	14
Ilustración 5: Quantum dots interconectados mediante PANI.....	15
Ilustración 6: Métodos Top-down y Bottom-up.....	15
Ilustración 7: Carbon quantum dot.....	16
Ilustración 8: Spin coating.....	20
Ilustración 9: Etapas spin coating.....	21
Ilustración 10: Baño de ultrasonido.....	22
Ilustración 11: Espectrofotómetro UV-Vis.....	23
Ilustración 12: Muestras diluidas en matraces aforados.....	24
Ilustración 13: Espectrómetro infrarrojo.....	24
Ilustración 14: Prensa y material para realizar las pastillas de infrarrojo.....	25
Ilustración 15: Espectrofluorímetro.....	25
Ilustración 16: Atomic Force Microscope (AFM).....	26
Ilustración 17: Sustancias pesadas de urea y ácido cítrico.....	27
Ilustración 18: Baño de ultrasonido de la mezcla.....	28
Ilustración 19: Síntesis por microondas.....	29
Ilustración 20: Muestra obtenida de la síntesis.....	29
Ilustración 21: Muestra diluida en agua en la lámpara fluorescente.....	30
Ilustración 22: Viales con las muestras de Qdot en distintos disolventes.....	30
Ilustración 23: Viales en la lámpara de fluorescencia.....	31
Ilustración 24: Mezcla antes de introducirla en el ultrasonido.....	32
Ilustración 25 Y 26: Muestra obtenida por microondas.....	32
Ilustración 27 y 28: Vial Qdot microondas. Vial lámpara fluorescente.....	33
Ilustración 29: Resultados síntesis lámpara fluorescente.....	33
Ilustración 30: Reactor y muestra para síntesis hidrotermal.....	34
Ilustración 31: Resultados síntesis lámpara fluorescente.....	34
Ilustración 32: Reactivos síntesis PANI.....	35
Ilustración 33: Formación PANI.....	36
Ilustración 34: Viales PANI diluido.....	36
Gráfica 1: Representación del método de trabajo de Spin Coating.....	37

Ilustración 35: Placa obtenida por Spin Coating.....	38
Ilustración 36: Tapping phase PANI.....	39
Gráfica 2: Perfil de rugosidad del PANI.....	40
Ilustración 37: Tapping phase PANI.....	41
Gráfica 3: Perfil de rugosidad del PANI.....	42
Ilustración 38: Tapping real.....	43
Ilustración 39: tapping error.....	43
Ilustración 40: tapping frecuencia.....	43
Gráfica 4: Topografía de los perfiles de quantum dots.....	43
Ilustración 41: Espectro UV/Vis junto los matraces de muestras.....	44
Gráfica 5: Espectros UV/Vis muestras conjuntas.....	45
Ilustración 42: Cubetas con distintas muestras en lámpara fluorescente.....	45
Ilustración 43: Espectro de infrarrojo junto porta sustancias con una muestra de Qdot sólido.....	46
Gráfica 6: Espectro quantum dot azul frente quantum dot verde.....	46
Gráfica 7: Espectro de infrarrojo PANI, PANI con Quantum dot y quantum dot verde.....	48
Ilustración 44: Interconexión entre PANI y quantum dot.....	49
Gráfica 8: Representación fluorescencia Síntesis microondas.....	50
Gráfica 9: Representación fluorescencia PANI-Qdot.....	51

Índice de tablas.

Tabla 1: Reactivos utilizados y sus propiedades.....	19
Tabla 2: Cantidades pesadas de quantum dots.....	23
Tabla 3: Cantidad pesada de quantum dot.....	25
Tabla 4: Cantidades utilizadas para la síntesis.....	27
Tabla 5: Especificaciones de ultrasonido.....	28
Tabla 6: Datos viales	30
Tabla 7: Cantidades utilizadas para la síntesis.....	31
Tabla 8: Datos vial.....	32
Tabla 9: Cantidades utilizadas para síntesis hidrotermal.....	34
Tabla 10: Etapas del método de trabajo de Spin coating.....	37
Tabla 11: Parámetros rugosidad.....	40
Tabla 12: Parámetros rugosidad.....	41

1. RESUMEN

Este trabajo tiene como objetivo la síntesis de un material bidimensional basado en el desarrollo de nanofibras de polianilina (PANI), la cual interconecta una matriz de puntos cuánticos de carbono y su estudio espectroscópico y morfológico. Para ello, se han utilizado puntos cuánticos de carbono (CDots), que son nanopartículas de dimensión cero que muestran fotoluminiscencia, permitiéndonos una gran variedad de aplicaciones, destacando su utilización en células solares como antenas fotónicas.

La metodología utilizada para sintetizar este nanomaterial ha sido la síntesis in situ del PANI en presencia de los CDots previamente sintetizados por síntesis hidrotermal y microondas. Una vez realizada la síntesis, se ha depositado sobre un vidrio mediante spin coating. El objetivo es el estudio de las propiedades optoelectrónicas.

Por lo tanto, los nanocompuestos sintetizados se han caracterizado espectroscópicamente mediante el uso de la espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) y la espectroscopia de fluorescencia infrarroja (FTIR), confirmando esta última la interconexión del PANI con los CDots, formando un entramado tridimensional.

2. ABSTRACT

This work aims at the synthesis of a two-dimensional material based on the development of polyaniline (PANI) nanofibers, which interconnect a matrix of carbon quantum dots and their spectroscopic and morphological study. For this purpose, carbon quantum dots (CDots) have been used, which are zero-dimensional nanoparticles showing photoluminescence, allowing us a wide variety of applications, highlighting their use in solar cells as photonic antennas.

The methodology used to synthesize this nanomaterial has been the in-situ synthesis of PANI in the presence of CDots previously synthesized by hydrothermal and microwave synthesis. Once the synthesis was completed, it was deposited onto glass via spin coating. The objective is the study of optoelectronic properties.

Therefore, the synthesized nanocomposites have been spectroscopically characterized using ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy and infrared fluorescence spectroscopy (FTIR), with the latter confirming the interconnection of PANI with CDots, forming a three-dimensional network.

3. INTRODUCCIÓN.

Las células solares sensibilizadas por colorante (DSSC) son llamativas por su sencillo proceso de fabricación, su bajo coste y su alta eficiencia prometedora, además de ser respetuosas con el medio ambiente. El fotosensibilizador es un componente muy importante de las DSSC, debido a que su papel es clave como captador de energía. Actualmente, se utiliza el colorante con base de rutenio debido a su gran absorción y estabilidad química, sin embargo, este compuesto es relativamente caro, debido a que su composición está basada en materiales raros y una estructura química compleja. Actualmente las células solares con las que más se trabaja son las tipo laminar.

La energía se puede presentar de diferentes formas como es en forma de calor, eléctrica, química, nuclear, lumínica entre otros. Sin embargo, la energía eléctrica es la más conveniente gracias a que se puede convertir en otros tipos de energía, además de su gran versatilidad desde el punto de vista de transmisión, distribución y control de esta. (1)

La energía solar es una de las energías renovables más limpias actualmente, además de que es abundante y proporciona seguridad para el futuro, ya que seguirá desarrollándose y creciendo, no solo por la luz y el calor solares, sino que también se obtiene energía hidroeléctrica, biomasa, energía eólica.

Un gran punto positivo sus ventajas respecto a las energías convencionales, las cuales son: (1)

- Su eternidad como fuente de energía.
- Es limpia y no presenta una amenaza para el medio ambiente.
- Su gran potencia, ya que el poder que intercepta la tierra es aproximadamente $1.8 \cdot 10^{11}$ MW, lo que es mucho mayor que la actual potencia de todas las fuentes.
- Esta energía es gratis, no causa contaminación y se encuentra disponible para todo el mundo, ya que da la oportunidad para que los humanos puedan generar su propia energía en el lugar que se elija.
- Permiten implantarse gradualmente y es mucho más fácil de financiar.

Conociendo esto, la luz solar se puede convertir en electricidad por el efecto fotovoltaico, el cual se descubrió en 1839 por Edmund Becquerel, debido a que está compuesto de fotones o paquetes de energía, los cuales contiene varias cantidades de energía correspondientes a diferentes longitudes de onda de la luz. (1)

Cuando un fotón golpea a una célula solar, un semiconductor P-N dispositivo de empalme, puede ser reflejado o absorbido, o pasar a través de la célula. La absorción del fotón en una célula solar da como resultado la generación de un par electrón-hueco (EHP). Cuando estas se separan, a través de la unión P-N se genera una tensión a través de esta que conduce la corriente en un circuito externo, y por lo tanto, se puede extraer la energía de la célula solar o dispositivo fotovoltaico (PV). (1)

Por ello se aconseja que la lámina sea lo más delgada posible para estabilizar el excitón y por tanto producir la disociación del hueco y del electrón y su posterior extracción. (2)

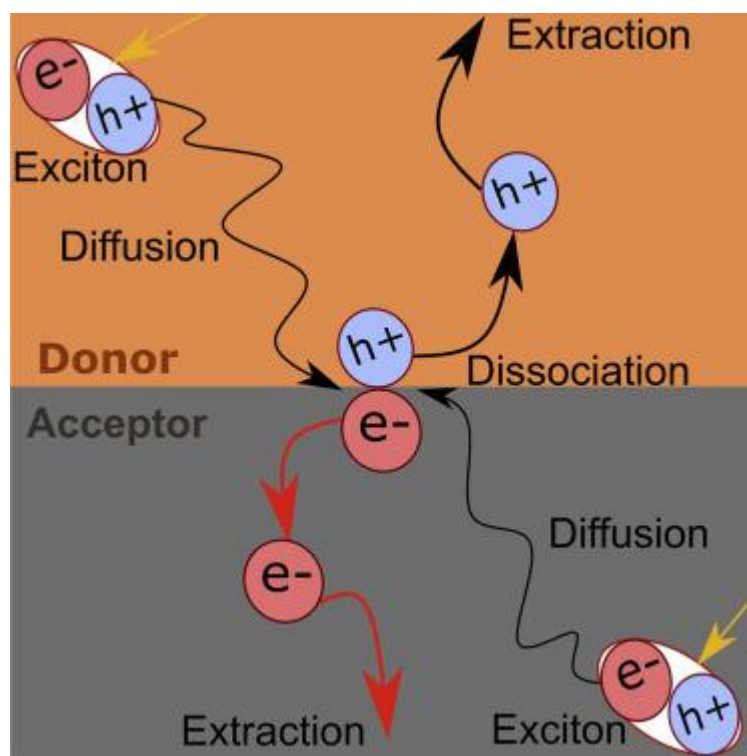


Ilustración 1: Esquema fotón golpeando célula solar (2)

Actualmente, el cambio climático es una cuestión que inquieta a la comunidad científica, gobiernos a nivel mundial y a gran parte de los ciudadanos del planeta, debido a que es la amenaza más importante jamás conocida para la biodiversidad del planeta, sus recursos naturales, la agricultura y acceso a los alimentos, la erradicación de la pobreza y la disponible de agua e incluso el acceso a la energía, ya el planeta se está consumiendo y agotando por la acción humana y el ritmo de vida que se emplea, por lo que el mundo se transforma y se trata de adaptar a estas consecuencias. Debido a la velocidad acelerada con la que se agotan cada año los recursos naturales que el planeta es capaz de regenerar en un año, es decir, acelerando el Día de Sobrecapacidad de la tierra, Y, por tanto, se produce la exesión del 74% de la capacidad de los ecosistemas. (3) Conociendo esto,

cada año se consumen los recursos de aproximadamente dos planetas tierra, es decir, se necesitan aproximadamente 1,75 planetas para satisfacer las demandas de los recursos naturales a nivel mundial. Sin embargo, hay una clara diferencia de consumo según el país, para ser concisos, Brasil no llega a consumir todos los recursos que su territorio puede generar al año mientras que países como Singapur o Qatar exceden el umbral de sostenibilidad a lo largo del año. (3)

En el caso de España, actualmente se consume a un ritmo tan acelerado que necesitaríamos la cantidad de 2,8 planetas para satisfacer la demanda, si el resto de los países consumen al mismo ritmo. Este consumo, han hecho saltar las alarmas de emergencia climática, y se busca retrasar este día 4,5 días al año, para que la humanidad pueda volver a vivir dentro de los límites sostenibles del planeta en el año 2050.(3)

Por lo que, el 25 de septiembre del 2015, la asamblea general de la ONU adoptó la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible. Este es un plan de acción en favor de las personas, el planeta y la prosperidad. Se plantea la erradicación de la pobreza mundial debido a que no se podría lograr el desarrollo sostenible que se va buscando. En ella se plantean 17 objetivos, con 169 metas de carácter integrado e indivisible que abarcan tres esferas: económica, social y ambiental. Por lo que los estados están comprometidos a movilizar los medios necesarios para su implementación. (4)



Producción en colaboración con TROLLBACK + COMPANY | TheGlobalGoal@trollback.com | +1.212.529.1010
Para cualquier duda sobre la utilización, por favor comuníquese con: dpcampaign@un.org

Ilustración 2: Objetivos de desarrollo sostenible (4)

Este trabajo se enfoca en el objetivo número 7: “Energía asequible y no contaminante”. Mediante el desarrollo de un material basado en el desarrollo de un nanocompuesto de Carbono derivado de la polianilina con Cdots, el cual podría ser muy interesante implementar en el desarrollo de placas solares.

3.1. La Nanotecnología.

La nanotecnología es la comprensión y el control de la materia en dimensiones comprendidas entre 1 y 100 nm, trabajando a esta escala se producen fenómenos únicos que nos permiten aplicaciones novedosas. El estudio de las nanopartículas no es algo que acaba de nacer, Richard Zsigmondy Premio Nobel de Química en 1925, acuñó el término manómetro para caracterizar el tamaño de las partículas como los coloides de oro utilizando un microscopio. (5)

El padre de la nanotecnología moderna es Richard Feynman, Premio Nobel de Física en 1965, el cuál presentó una conferencia titulada “There’s Plenty of Room of the Bottom”, traducido como “Hay mucho espacio en el fondo”, en dicha conferencia introdujo el concepto de manipulación de la materia a nivel atómica. Esta novedosa idea demostró nuevas formas de pensar, además de demostrarse que las hipótesis de Feynman eran correctas. (5)

La nanotecnología está conectada con sistemas y materiales cuyos componentes y estructuras presentan propiedades, procesos y fenómenos químicos, físicos y biológicos novedosos y mejorados gracias a su tamaño. Es una rama del conocimiento que ilustra el hecho de que las propiedades de los materiales a escala nano pueden ser muy diferentes que lo que se presenta a otra escala, ya que por debajo de los 100 nm se puede producir alteraciones drásticas en sus propiedades. Por lo que pueden proporcionar un rendimiento específico o para aportar nuevas propiedades al material. Además, tienen un mayor rendimiento y pueden sustituir en algunas ocasiones a materiales con un tamaño mayor. Su descubrimiento ofrece nuevas oportunidades para el avance de la tecnología. Cabe destacar que desempeña un papel muy importante ya que consume menos energía y materia por lo que reduce el daño al medioambiente y ayuda en la recuperación medioambiental, además de remediar problemas por vías más sostenibles. (6)

3.1.1. Aplicaciones de la nanotecnología.

- **Electrónica:** Se pretende que los nanotubos de carbono sustituyen al silicio como material para la fabricación de microchips y dispositivos más pequeños, veloces y eficientes. De la misma forma nanocables cuánticos más ligeros, conductores y resistentes. Además, las propiedades que presenta el grafeno convierten a este en un candidato ideal para el desarrollo de pantallas táctiles flexibles.
- **Energía:** Abarata los costes, produce turbinas eólicas más fuertes y ligeras, además de mejorar el rendimiento de los combustibles y un ahorro de energía por el aislamiento térmico de algunos nanocomponentes. (7)

3.2. PANI

Los polímeros conductores presentan unas propiedades eléctricas y ópticas bastante interesantes, las cuales hacen que estas sean una opción atractiva para aplicarlas en diversas tecnologías como son sensores, componentes electrónicos y bioelectrónicos, dispositivos emisores de luz, membranas, equipos ópticos no lineales, capacitores electroquímicos, equipos electromecánicos, recubrimientos antiestáticos y anticorrosión, catálisis o aparatos fotovoltaicos entre otros. (8)

Sin embargo, entre los polímeros conductores, el más estudiado es la polianilina (PANI) estos días debido a su sencilla síntesis, su alta conductividad, su estabilidad ambiental y su buena reversibilidad redox. (8)

Evan A. Gizzie et al. Postuló que la polianilina actúa como donante de material, absorbiendo a 633 nm (luz visible) usado en energía biohíbrida de un aparato convertidor. (9)

La polianilina existe en una gran variedad de formas que difieren en sus propiedades químicas y físicas. La más común es la esmeraldina verde protonada con una conductividad a nivel de un semiconductor de orden de 10^0 Scm^{-1} , una magnitud mucho mayor que el resto de los polímeros comunes, $<10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$, pero más bajo que los metales típicos, $>10^4 \text{ Scm}^{-1}$. La polianilina protonada se convierte en esmeraldina azul no conductora cuando se trata con hidróxido de amonio. (10)

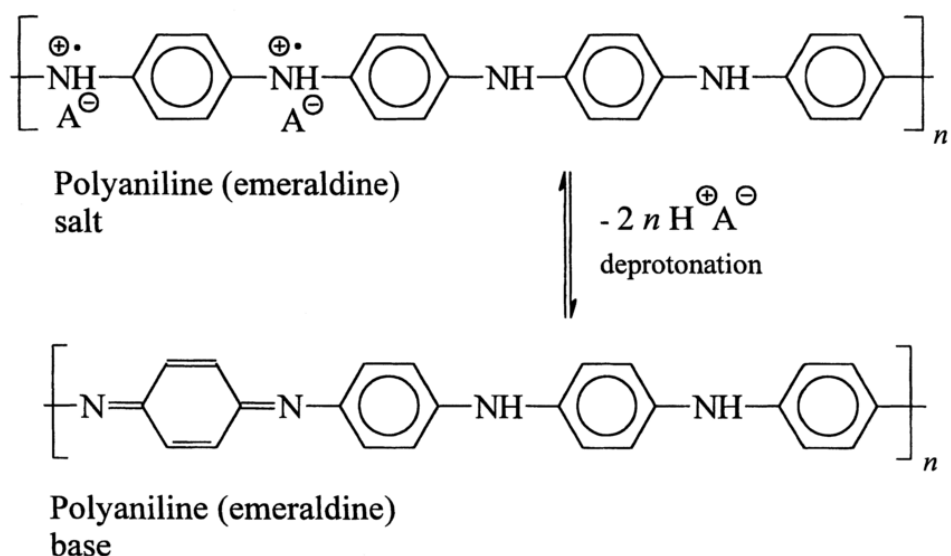


Ilustración 3: Polianilina esmeraldina (10)

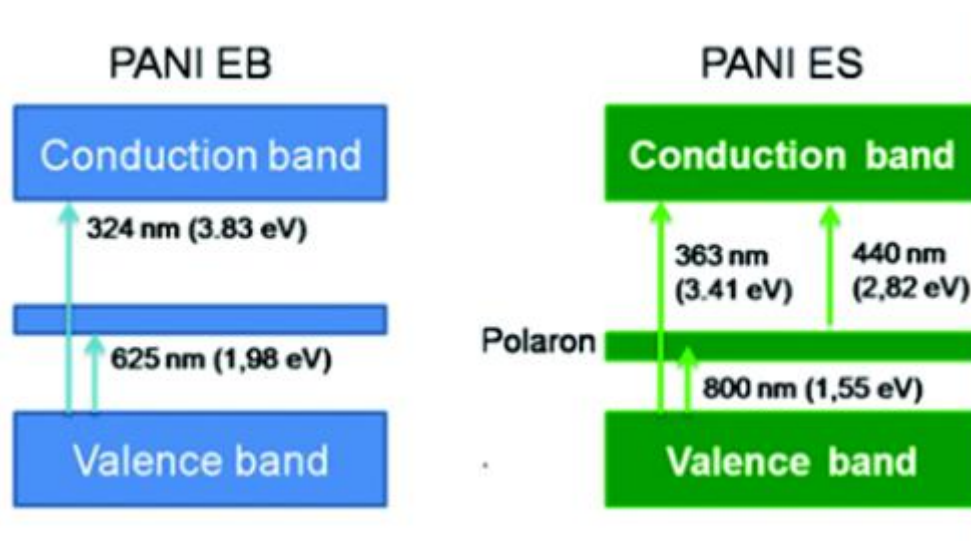


Ilustración 4: Propiedades conductoras del PANI (11)

Los cambios producidos en las propiedades fisicoquímicas del PANI se producen por estímulos externos al usarse en varias aplicaciones como pueden ser electrodos orgánicos o sensores. (10)

Otros usos son una combinación de propiedades eléctricas típicas de semiconductores con materiales con parámetros característicos de los polímeros como puede ser el desarrollo de “plásticos” microelectrónicos. Por lo que es de fundamental importancia establecer las propiedades del PANI que reflejen las condiciones de preparación. (10)

Sin embargo, los puntos cuánticos de carbono o carbon dots (CD) presentan un gran potencial como fotosensibilizadores para aplicaciones de células solares. Esto se debe a su facilidad para sintetizarlos y bajo coste, además de que sus materias primas se

encuentran abundantemente en la naturaleza, no son tóxicos, tienen buena estabilidad y alta solubilidad coloidal en disolventes polares, una absorción óptica alta, confinamiento cuántico y alta resistencia al fotoblanqueo. (12)

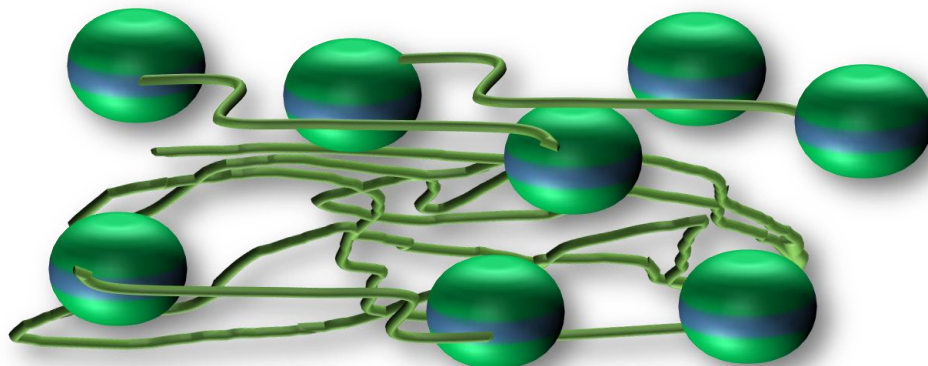


Ilustración 5: Quantum dots interconectados mediante PANI

Para realizar la síntesis de los puntos cuánticos de carbono tenemos dos métodos:

- **Top-down:** Este método consiste en la ablación por láser, la descarga por arco, la deshidratación ácida y oxidación electroquímica a partir de una fuente de carbono.
- **Bottom-up:** Este método consiste en la carbonización térmica, la síntesis obtenida por microondas y tratamientos ultrasónicos a partir de precursores. (12)

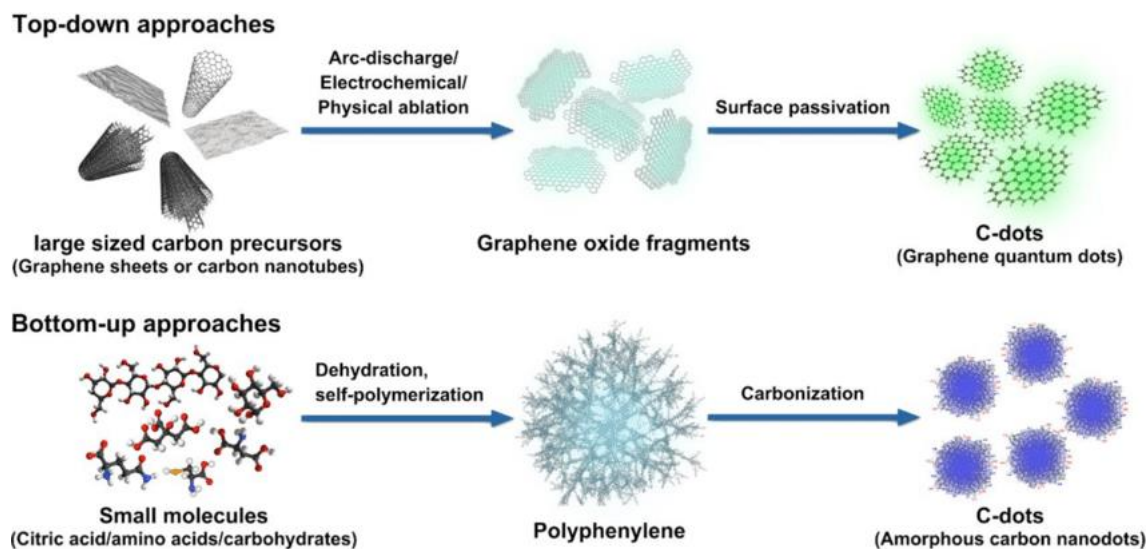


Ilustración 6: Métodos Top-down y Bottom up (13)

3.3. Carbon Quantum dots.

Los puntos cuánticos de carbono o carbon dots, son nanopartículas basadas en carbono, estos fueron descubiertos en 2004 y desde entonces han llamado mucho la atención por su gran variedad de ventajas como son su baja toxicidad, su elevada estabilidad química, biocompatibilidad, abundancia de fuentes precursoras y propiedades fotoluminiscentes únicas. Dando como resultado un gran campo de aplicaciones como LEDs o células solares entre otros. (14)

Los puntos de carbono atómicos son considerados la nueva clase de alótropos del carbono, clasificados como la disposición esférica del carbono con diámetros inferiores a 100 nm. Estas nanopartículas presentan fotoluminiscencia en un gran rango de las bandas de emisión, siendo esta una característica muy buscada y necesaria en muchos dispositivos energéticos. (15)

Además, estos interconectados con el PANI actúan como antenas.

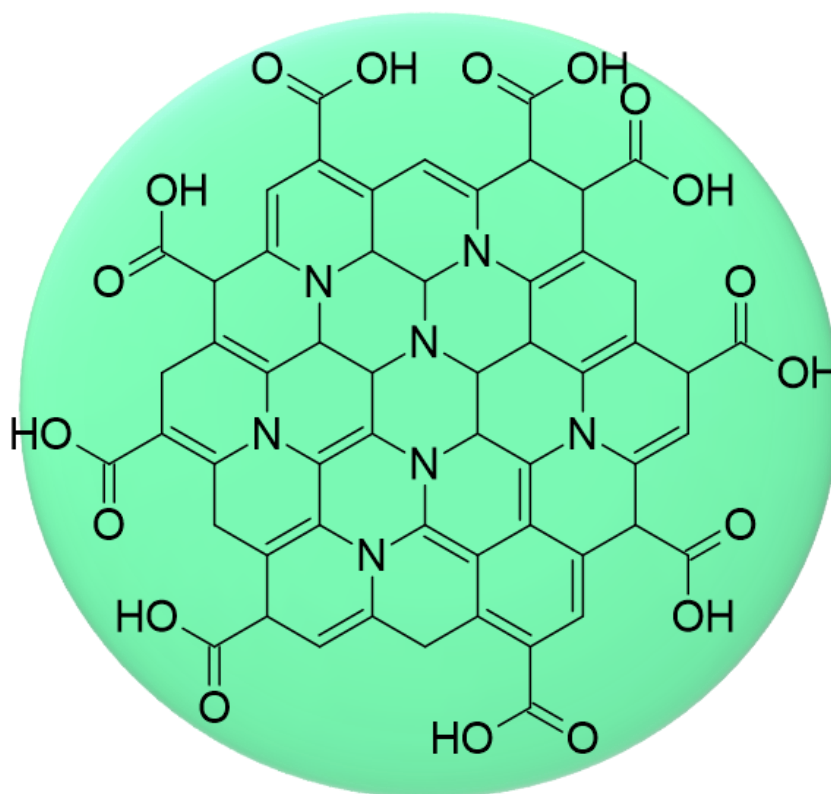


Ilustración 7: Carbon quantum dot

En la mayoría de los casos, se sintetizan mediante ácido cítrico y un compuesto amino por la técnica bottom-up por síntesis hidrotermal o microondas o combustión en agua. (14)

Estos pueden ser sintetizados fácilmente usando fuentes de carbono muy asequibles y baratas en comparación con otras nanoestructuras basadas en carbón. (15)

Esta especie de fluorescente nanomaterial con propiedades luminiscentes ha despertado en estos años mucho interés. Estos se distinguen de los convencionales orgánicos por sus excelentes características ya que son prometedores sustitutos para muchas aplicaciones como pueden ser bioimagen, detección por fluorescencia y dispositivos optoelectrónicos entre otros. Por lo que realizar estos con emisiones fluorescentes multicolor es un requerimiento, sin embargo, aquellos que tienen una emisión corta de longitud de onda tienen una fluorescencia azul o verde tras una excitación óptima, ya que es difícil prepararlos sólo alterando el tamaño de las partículas. (16)

4. OBJETIVOS

- Síntesis de un composite basado en la interconexión de nanofibras de polianilina (PANI) a través de una matriz de puntos cuánticos de carbono (C_{Dot}).
- Caracterización del nanocomposite sintetizado a nivel espectroscópico y morfológico.
- Generación de láminas delgadas mediante spin coating.

5. MATERIALES Y MÉTODOS.

5.1. Materiales, reactivos y aparatos.

5.1.1. Reactivos.

Los reactivos que se han utilizado para realizar este experimento se han recogido en una tabla 1 a modo resumen para una mayor facilidad visual del reactivo junto con su fórmula y masa molecular, su densidad correspondiente y la riqueza que tenía dicho reactivo.

Reactivo	Fórmula molecular	Masa molecular (g/mol)	Densidad (g/cm ³)	Riqueza (%)
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	192,124	1,66	99,5-100,5
Urea	CH ₄ N ₂ O	60,06	1,32	98,5
Anilina	C ₆ H ₇ N	93,13	1,02	99
Ácido clorhídrico	HCl	36,458	1,19	35
Etanol	C ₂ H ₆ O	46,08	0,810	95
Persulfato de amonio	((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	228,18	1,98	98
Cloruro de metileno	CH ₂ Cl ₂	84,93	1,33	99
Butanal	C ₄ H ₈ O	72,11	0,800	99,7

Tabla 1: Reactivos utilizados y sus propiedades

5.1.2. Materiales.

Los materiales que se han utilizado para realizar esta experiencia han sido:

- Vasos de precipitado de distintos volúmenes.
- Matraces aforados de distintos volúmenes.
- Pipetas reguladas y micropipetas.
- Viales.
- Espátulas y cucharas.
- Vidrio de reloj.

5.1.3. Aparatos.

- Spin coating “Spin 150” de Sps-europe.

El spin Coating es un proceso por lotes en el que una película líquida es extendida por fuerza centrífuga sobre un sustrato giratorio. Este tiene altas velocidades de rotación alrededor de 1000 a 10000 rpm. Centrifugan líquidos de baja viscosidad hasta espesores de unas pocas micras o incluso nanómetros. (17)

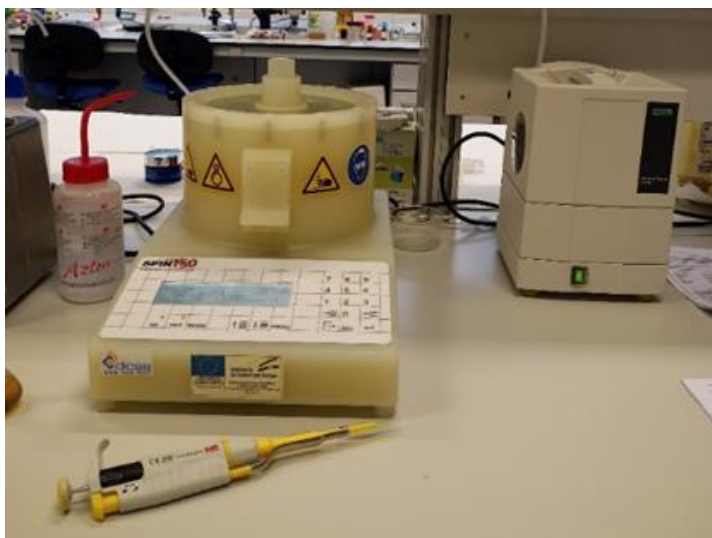


Ilustración 8: Spin Coating

Se podrán obtener películas solidificadas cuando el líquido contiene polímeros o coloides de un disolvente volátil. La evaporación del disolvente se ve acelerada por el flujo de aire producido por las altas velocidades de centrifugado, esto provoca que la aplicación, el recubrimiento y el secado de una película se puedan realizar en menos de un minuto. (17)

Este proceso se realiza en los siguientes pasos:

- Primero se recubre el sustrato que contiene las nanopartículas suspendidas en un disolvente.

- Después, el sustrato gira a altas velocidades y la mayor parte de la suspensión se lanza por la tangente. Esta rotación provoca que la fuerza centrípeta combinada con la tensión superficial estire la suspensión en una capa uniforme.
- Mientras tanto, el flujo de aire seca la mayor parte del disolvente, dejando una película delgada.
- Por último, el disolvente se evapora por completo para dejar las nanopartículas sobre el sustrato en una capa delgada y uniforme.

(18)

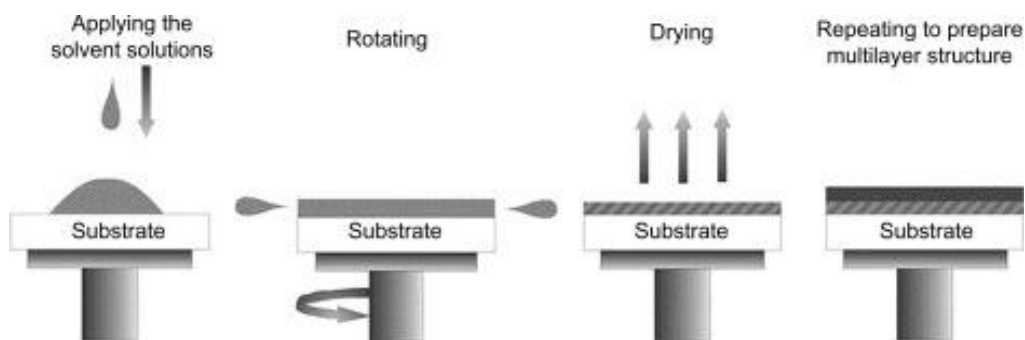


Ilustración 9: Etapas Spin coating (19)

Para preparar la lámina dónde se va a preparar este proceso primero se debe eliminar las impurezas que puedan provocar una generación de artefactos en las láminas delgadas. Para ello se realizan los siguientes pasos:

- Limpieza con detergente.
- Limpieza con acetona.
- A continuación, se prepara un sustrato químicamente antes de aplicar la primera capa para producir terminaciones “-OH”, para ello se usa una solución básica de Et/NaOH. Estas terminaciones son excelentes para el revestimiento.
- Para finalizar, una vez el sustrato esté limpio se almacena en agua desionizada.

(18)

- Baño de Ultrasonidos “3000513” de J.P. Selecta.

Los ultrasonidos son ondas longitudinales que se transmiten en el interior de un fluido. Los ultrasonidos se propagan a través de una serie de ondas de compresión y

rarefacción inducidas en las moléculas del medio que atraviesa. A una potencia suficientemente elevada, se formarán burbujas de cavitación, estas crecen mediante el proceso de difusión rectificadora, es decir, cantidades pequeñas de vapor del medio entra en la burbuja durante su fase de expansión y no se expulsan en su totalidad durante la compresión. Estas crecen durante algunos ciclos hasta alcanzar un tamaño de equilibrio para la frecuencia aplicada, a una frecuencia concreta permanecen como burbujas oscilantes. Sin embargo, el campo acústico que influye en una burbuja individual no es el mismo que el del resto, por lo que, cada burbuja afectará ligeramente al campo que experimentan las vecinas. (20)



Ilustración 10: Baño de ultrasonido

Esto provoca que el campo irregular que hace la burbuja de cavitación se vuelva inestable y colapsa provocando una generación de energía para los efectos químicos y mecánicos. (20)

La energía y frecuencia necesaria para generar estas ondas es aportada por los transductores, los cuales son dispositivos electrónicos que transforman la energía eléctrica en las vibraciones que producen la cavitación mediante piezoeléctricos.

Los transductores se encuentran en la parte inferior del baño para que se produzca la cavitación en el fluido contenido en el interior.

Las aplicaciones de este equipo son desintegración, procesos de mezcla y homogeneización entre otras.

- Espectrofotómetro UV/VIS “UV-1900 I, UV-VIS SPECTROPHOTOMETER” de Himadzu

La espectrofotometría UV/Visible nos permite detectar la absorbancia de determinados elementos cromóforos en el rango de longitudes de onda entre 190 y 700 nm, el espectro visible es de 400 a 700 nm y el ultravioleta es de 190 a 400.



Ilustración 11: Espectrofotómetro UV-Vis

Para realizar el espectro ultravioleta visible se ha realizado una serie de diluciones de las muestras líquidas, para ello hemos pipeteado con una micropipeta 10 microlitros de cada uno de los viales y se han introducido en matraces aforados de 25 ml, se han diluido en 25 ml de agua destilada. Para las muestras sólidas se han pesado unas ciertas cantidades, las cuales se recogen en la tabla 2, y las cuales también se han diluido en 25 ml de agua destilada.

Síntesis microondas 1:2	Síntesis microondas 1:1
0,0047 g	0,0062 g

Tabla 2: Cantidades pesadas de Qdot

Un matiz importante que destacar es que los sólidos no se han disuelto en su totalidad.



Ilustración 12: Muestras diluidas en matraces aforados

Una vez diluidas las muestras, se procedió a utilizar el espectrofotómetro, para ello se utilizaron distintas cubetas para realizar el espectro, primero haciendo el blanco con agua destilada, y después el de cada muestra correspondiente.

- Espectrómetro I-R. "I-R 200 spectrometer" de Thermo Nicolet.

Este equipo realiza espectrometrías de infrarrojos. Está basado en la medición de los efectos que sufren las muestras al ser irradiadas con la región infrarroja del espectro electromagnético.



Ilustración 13: Espectrómetro infrarrojo

Para realizar los espectros primero se han realizado unas pastillas con bromuro de potasio, a algunas se les ha añadido el contenido sólido de quantum dots, y a aquellas que teníamos la muestra en líquido lo que se ha hecho ha sido hacer la pastilla y una vez formada se le ha añadido una gota de la muestra.

Para realizar la pastilla primero se ha machacado en un mortero alrededor de 100 mg bromuro de potasio, con o sin muestra, y se ha introducido en una prensa para presionar la muestra, la presa se encuentra a vacío, una vez obtenida la lámina se ha introducido en una porta sustancias para posteriormente introducirlo en el infrarrojo y obtener sus espectros.



Ilustración 14: Prensa y material para realizar las pastillas de infrarrojo

- Espectrofluorímetro “FP-6500, Spectrofluorometer” de Jasco.



Ilustración 15: Espectrofluorímetro

Para realizar la fluorimetría se ha utilizado lo mismo que para el ultravioleta visible, es decir, se ha realizado una serie de diluciones de las muestras líquidas, la muestra sólida se ha pesado una cierta cantidad, se encuentra recogida en la tabla 3, la cual, se ha diluido en 25 ml de agua destilada.

Síntesis microondas 1:2
0,0047 g

Tabla 3: Cantidad pesada de Qdot

Un matiz importante que destacar es que los sólidos no se han disuelto en su totalidad. Después se han introducido en las cubetas.

Además, también se han medido las placas de PANI obtenidas, para ello se han partido por la mitad verticalmente para poder introducirse en los huecos de las cubetas y poder obtener su espectro.

- AFM “Dimension Edge” de Veeco.

El AFM o el microscopio de fuerza atómica (AFM) es una herramienta importante para el estudio de muestras gracias a su capacidad para obtener imágenes de superficies con un bajo peso molecular.



Ilustración 16: Atomic Force Microscope (AFM)

El AFM se ha realizado mediante placas de vidrio obtenidas por Spin coating, para ello se han añadido una gota de disolución de quantum dot y PANI sobre sus respectivas placas. Una vez obtenidas dichas placas se han introducido en la máquina AFM para obtener sus propiedades e imágenes de las superficies que presentan.

- Estufa.

5.1.2. Software.

- Gwyddion 2.36

Este software nos permite visualizar imágenes obtenidas en el AFM. Además, este programa cuenta con numerosas herramientas para editar dichas imágenes tanto en 2D como en 3D.

5.2. Métodos.

5.2.1. Síntesis de Carbon Dots mediante microondas.

Esta síntesis se ha realizado dos veces sin embargo se ha trabajado con dos relaciones distintas para poder observar con cuál se obtienen mejores resultados. Dichas relaciones han sido 1:1 y 1:2.

5.2.1.1. Síntesis Microondas 1:2.

Se han pesado alrededor de unos 4 gramos de Urea y 2 gramos de ácido cítrico, los cuales se han disuelto en 60 ml de agua destilada, debido a que no se disponía de agua miliq. (12) En la tabla 4 se muestran los pesos reales que se han utilizado.

Compuesto	Síntesis Microondas 2:1
Ácido cítrico	2,0967 g
Urea	4,0226 g

Tabla 4: Cantidades utilizadas para la síntesis



Ilustración 17: Sustancias pesadas de urea y ácido cítrico

Una vez se ha obtenido la disolución, se ha realizado un baño de ultrasonido, en las condiciones recogidas en la tabla 5:

Tiempo (min)	15
Temperatura (°C)	60
Frecuencia (Hz)	80

Tabla 5: Especificaciones de ultrasonido



Ilustración 18: Baño de ultrasonido de la mezcla

Después, la solución se ha llevado a un microondas para obtener los Cdot, para ello se ha utilizado una potencia de 420 W durante 30 minutos.

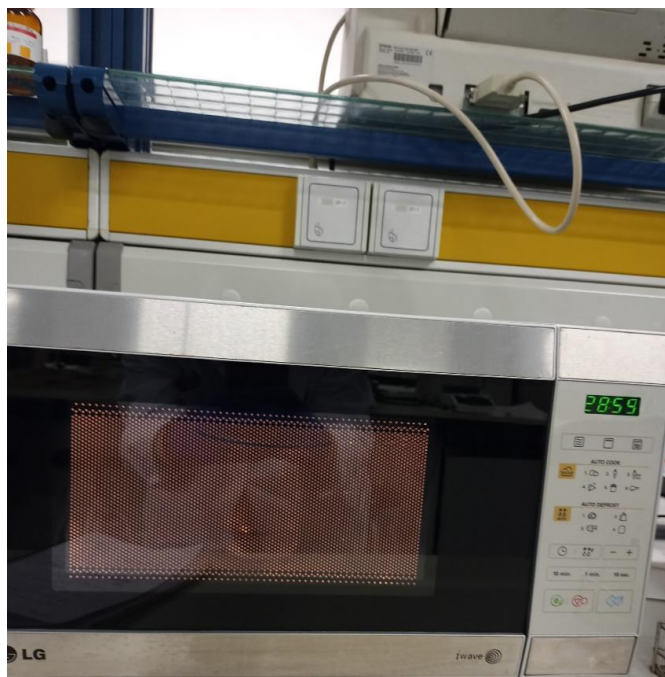


Ilustración 19: Síntesis por microondas



Ilustración 20: Muestra obtenida de la síntesis

Una vez transcurrida la reacción se obtuvo el Cd⁰ sólido, una vez recogido se realizó una prueba de solubilidad en distintos disolventes. Por lo que se ha disuelto en agua y se ha introducido en la lámpara de fluorescencia para ver el color emitido, dándonos como resultado color verde, el cuál era el que se iba buscando en este método.

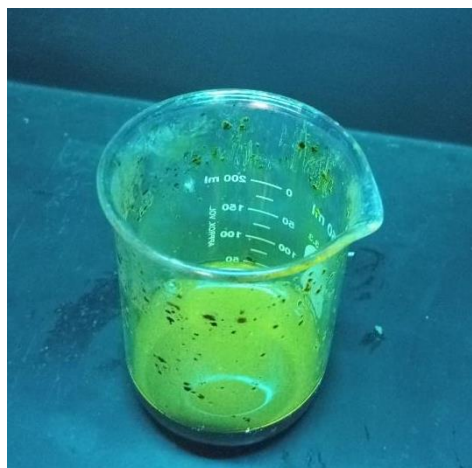


Ilustración 21: Muestra diluida en agua en la lámpara fluorescente

Cómo se ha mencionado anteriormente, se han pesado pequeñas cantidades de Cd₂S y se han utilizado los disolventes recogidos en la tabla 6. Las cantidades que se utilizaron fueron de 1 ml.

Disolvente	Peso vial (g)	Peso Cd ₂ S
CH ₂ Cl ₂	9,0099	0,0228
C ₄ H ₈ O	9,0673	0,0148
H ₂ O	9,0874	0,0090

Tabla 6: Datos viales



Ilustración 22: Viales con las muestras de Cd₂S en distintos disolventes

Una vez añadido el disolvente, los viales se introdujeron en una lámpara fluorescente, para comprobar la luz emitida por estos en distintos disolventes, dándonos como resultado:

- Para CH_2Cl_2 : Prácticamente insoluble.
- Para $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$: Poco soluble. Luz emitida verde.
- Para H_2O : Soluble. Luz emitida azul verdosa.



Ilustración 23: Viales en la lámpara de fluorescencia

5.2.1.2. Síntesis microondas 1:1.

Se han pesado alrededor de 1 gramo de ácido cítrico y 2 gramos de Urea, los cuales se han llevado a un vaso de precipitado para disolverlos en 11 ml de etanol y se le ha añadido 1 ml de anilina. Dichos datos se han recogido en la tabla 7. Para una mejor disolución, se ha introducido el vaso de precipitado en el ultrasonido.

Compuesto	Síntesis microondas 1:1
Ácido cítrico	1,04840 g
Urea	2,0037 g
Etanol	11 ml
Urea	1 ml

Tabla 7: Cantidades utilizadas para la síntesis



Ilustración 24: Mezcla antes de introducirla en el ultrasonido

Una vez obtenida la disolución se ha introducido en el microondas a una potencia de 420 w por 30 minutos.



Ilustración 25: Muestra obtenida por microondas



Ilustración 26: Muestra obtenida por microondas

Después se ha recogido parte del sólido obtenido y pesado para introducirlo en un vial y disolverlo con agua, los datos obtenidos se adjuntan en la tabla 8:

Disolvente	Peso Vial	Peso Qdot
H ₂ O 2 ml	9,0332 g	0,0092 g

Tabla 8: Datos vial

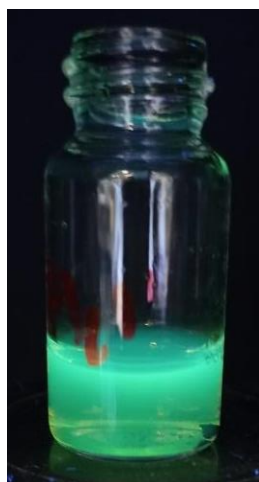


Ilustración 27: Vial Qdot microondas Ilustración 28: Vial lámpara fluorescente

Para finalizar se ha introducido el vial en la lámpara fluorescente para ver el color de emisión del QDot, dándonos como resultado que la luz emitida es verde.



Ilustración 29: Resultados síntesis lámpara fluorescente

5.2.2. Síntesis de Carbon Dots mediante hidrotermal.

Para realizar esta síntesis hemos utilizado los mismos reactivos químicos que para las realizadas por microondas debido a que se buscaba que los Carbon Dots emitieran en el espectro verde, por lo que el procedimiento a seguir antes de someterlos a las síntesis ha sido, pesar 1 gramos de ácido cítrico y 2 gramos de urea. Estos se han llevado a un vaso de precipitado para disolverlos en 11 ml de etanol y se le ha añadido 1 ml de anilina.

Para una mejor disolución, se ha introducido el vaso de precipitado en el ultrasonido. Las cantidades reales que se han pesado para este experimento se adjuntan en la tabla 9:

Compuesto	Síntesis Hidrotermal
Ácido cítrico	1,0035 g
Urea	2,0146 g
Etanol	11 ml
Urea	1 ml

Tabla 9: Cantidades utilizadas para síntesis hidrotermal

En esta síntesis la disolución se ha introducido en un reactor, el cual se ha introducido en un horno de mufla durante 24 horas.



Ilustración 30: Reactor y muestra para síntesis hidrotermal

Para ver su fluorescencia, se ha disuelto en 2 ml de agua y se ha introducido en la lámpara fluorescente, dándonos como resultado que la luz de emisión es azul.



Ilustración 31: Resultados síntesis lámpara fluorescente

5.2.3. Síntesis de PANI.

Para la síntesis de PANI, se ha realizado mediante polimerización química de anilina, utilizando persulfato como oxidante y ácido clorhídrico como medio ácido.

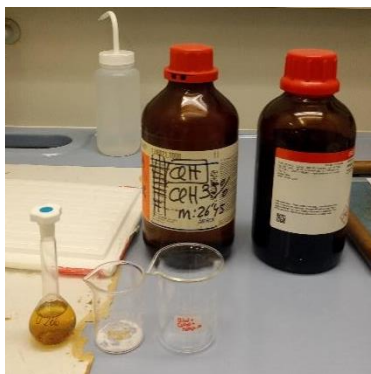


Ilustración 32: Reactivos síntesis PANI

Para ello se han añadido 0,08 moles de anilina. Como la anilina es un reactivo que nos encontramos en estado líquido, se han realizado los siguientes cálculos para conocer la cantidad de anilina que necesitamos añadir: (21)

$$\frac{0,08 \text{ mol } C_6H_7N}{1 \text{ l}} \cdot \frac{93,13 \text{ g } C_6H_7N}{1 \text{ mol } C_6H_7N} \cdot \frac{1 \text{ ml}}{1,022 \text{ g } C_6H_7N} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot 100 \text{ ml} = 0,73 \text{ ml } C_6H_7N$$

Después la anilina se ha disuelto en persulfato de amonio 0,04 mol y ácido clorhídrico, en 50 ml y 1M. Para conocer la cantidad de persulfato de amonio exactos que necesitamos añadir y los mililitros de ácido clorhídrico necesarios, se han realizado los siguientes cálculos: (21)

- Persulfato de amonio.

$$100 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{0,04 \text{ mol } (NH_4)_2S_2O_8}{1 \text{ l}} \cdot \frac{228,20 \text{ g } (NH_4)_2S_2O_8}{1 \text{ mol}} = 0,9128 \text{ g } (NH_4)_2S_2O_8$$

- Ácido clorhídrico.

$$0,05 \text{ l} \cdot \frac{1 \text{ mol } HCl}{1 \text{ l}} \cdot \frac{36,5 \text{ g } HCl}{1 \text{ mol } HCl} \cdot \frac{1 \text{ ml}}{1,19 \text{ g } HCl} = 1,57 \text{ ml } HCl$$

5.2.4. PANI con Quantum dot

Una vez se han tenido todas las cantidades preparadas se han mezclado junto con una gota de quantum dot, produciendo la reacción al instante, sin la necesidad de aporte de energía externa.

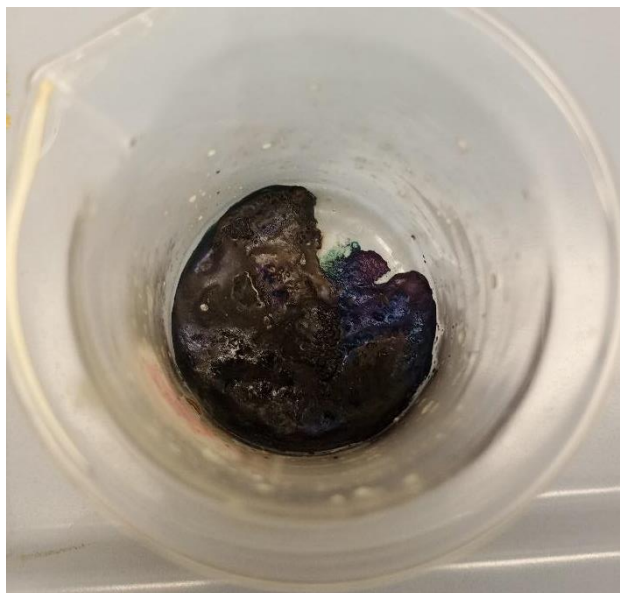


Ilustración 33: Formación PANI

Después se ha diluido en N-dimetilformamida, añadiéndole 20 ml al vaso, y para que se realizará una mejor dilución se ha llevado a ultrasonido. El resultado se ha recogido en 2 viales por la gran cantidad que se ha obtenido.



Ilustración 34: Viales PANI diluido

Se ha intentado realizar la polimerización sobre placa mediante microondas, pero los resultados obtenidos han sido desfavorables, por lo que el mejor método para formar la lámina de PANI ha sido realizarlo mediante Spin coating.

5.2.5. Spin Coating.

Para realizar este método se han realizado las siguientes etapas:

Etapa	Velocidad (rpm)	Tiempo (s)
1	1500	60
2	1500	30
3	2500	45.5
4	2500	60
5	0	30

Tabla 10: Etapas del método de trabajo de Spin Coating



Gráfica 1: Representación del método de trabajo de Spin Coating

Se ha depositado en una placa de vidrio, la cual fue funcionalizada antes de su uso sonicada en acetona durante 1 min para posteriormente ser sonicada en KOH alcohólica con objeto de funcionalizar la superficie con grupos -OH, finalmente se limpió con agua desionizada y su posterior secado, se ha introducido en el spin coating, también previamente limpiado para evitar error o cruce de sustancias. Una vez obtenida la placa, se ha colocado en el spin coating.

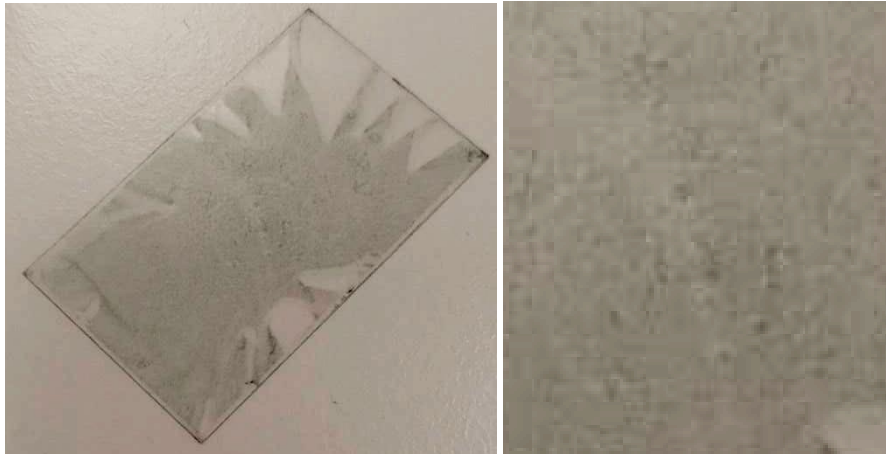


Ilustración 35: Placa obtenida por Spin coating

6. Resultados y discusión.

6.1. Caracterización AFM.

Mediante la caracterización en AFM se puede estudiar distintos parámetros de la superficie de los nanomateriales sintetizados. Estos estudios nos permiten conocer información acerca de la morfología y topografía de la superficie, así como su composición (diferentes materiales que lo componen).

El software de AFM nos permite conocer la rugosidad de la muestra, debido a que se puede realizar un estudio pormenorizado de la superficie de la muestra, describiéndola mediante datos estadísticos. Estos ajustes para analizar estadísticamente la rugosidad de una imagen plana se llevan a cabo mediante una serie de cálculos que se realizan sobre la altura de cada píxel de la imagen obtenida.

6.1.1. Caracterización del PANI

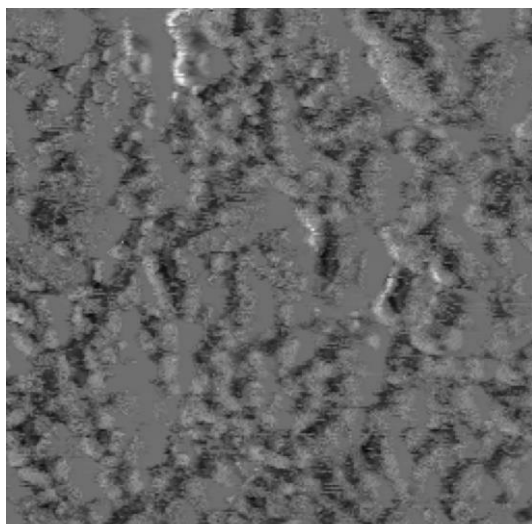


Ilustración 36: Tapping phase PANI

Parámetros de rugosidad

La imagen se corresponde con la fase de tapping

Línea selecta: (1, 0) a (253, 254) px

(0,00933, 0,00133) a (1,98267, 1,99067)

μm

Corte a: 312,324 nm

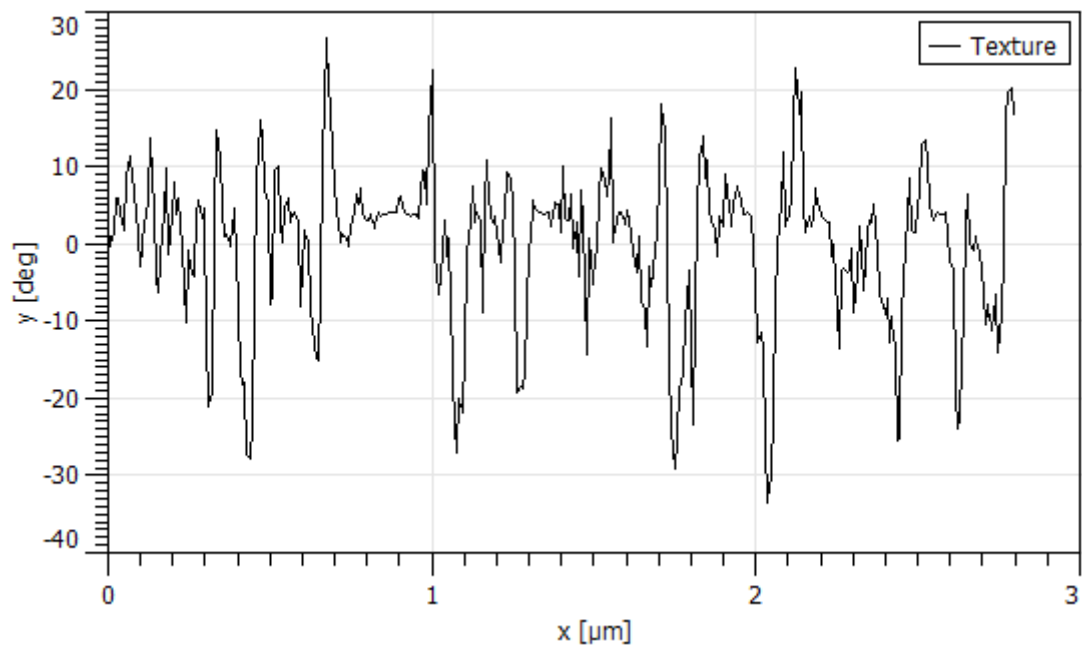
- Espacial

Parámetros	Valor	Unidades
Distancia media entre las irregularidades del perfil (S_m)	87,5972	nm
Longitud de onda media del perfil (λ_a)	73,6668	nm
Longitud de onda cuadrática media (RMS) del perfil (λ_q)	69,2936	nm

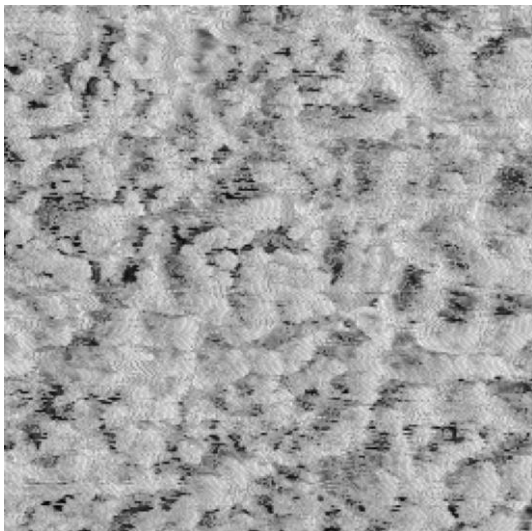
- Híbrida

Parámetros	Valor	Unidades
Pendiente media absoluta (Δa)	565,592	Mdeg/m
Pendiente media cuadrática (RMS) (Δq)	814,462	Mdeg/m
Longitud (L)	2,80311	μm

Tabla 11: Parámetros rugosidad



Gráfica 2: Perfil de rugosidad del PANI



Parámetros de rugosidad
 La imagen se corresponde con la fase de tapping
 Línea selecta: (1, 0) a (253, 253) px
 (0,00933, 0,00400) a (1,98000, 1,98267) μm
 Corte: 311,705 nm

Ilustración 37: Tapping phase PANI

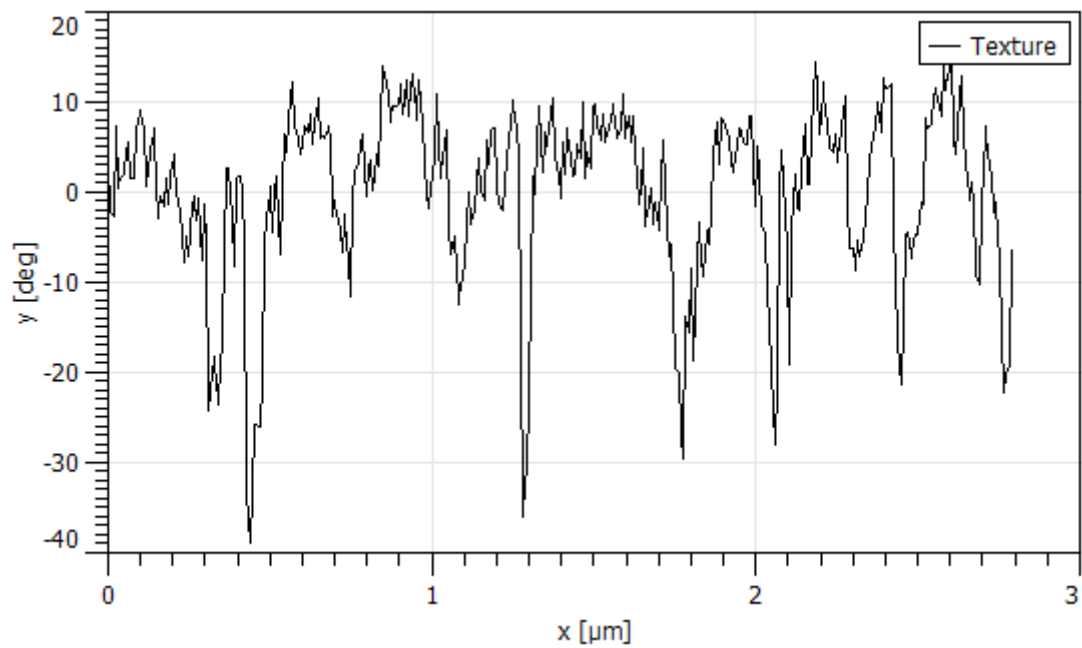
- Espacial

Parámetros	Valor	Unidades
Distancia media entre las irregularidades del perfil (S_m)	60,8164	nm
Longitud de onda media del perfil (λ_a)	67,4367	nm
Longitud de onda cuadrática media (RMS) del perfil (λ_q)	65,5488	nm

- Híbrida

Parámetros	Valor	Unidades
Pendiente media absoluta (Δa)	498,550	Mdeg/m
Pendiente media cuadrática (RMS) (Δq)	715,910	Mdeg/m
Longitud (L)	2,79756	μm

Tabla 12: Parámetros rugosidad



Gráfica 3: Perfil de rugosidad del PANI

Como se puede observar en las gráficas 2 y 3 obtenidas mediante el programa Gwyddion, la superficie del PANI es bastante rugosa, esto se debe a que el PANI formado es un tipo de poliuretano, los cuales presentan una alta rugosidad, por lo que podemos concluir que el PANI está bien formado.

6.1.2. Caracterización quantum dot.

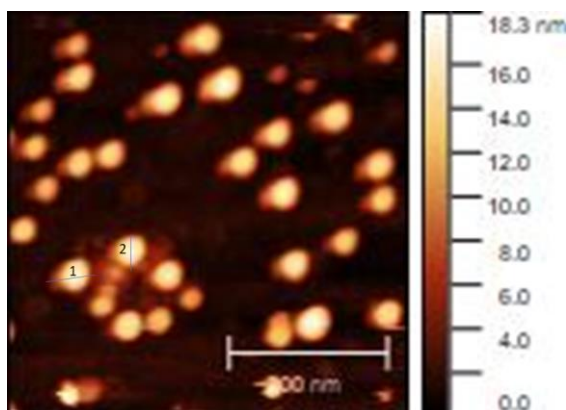


Ilustración 38: Tapping real

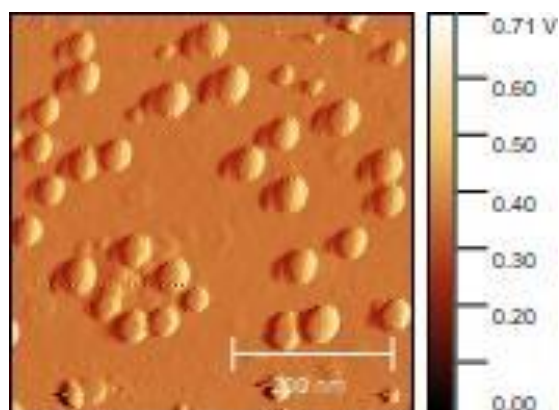
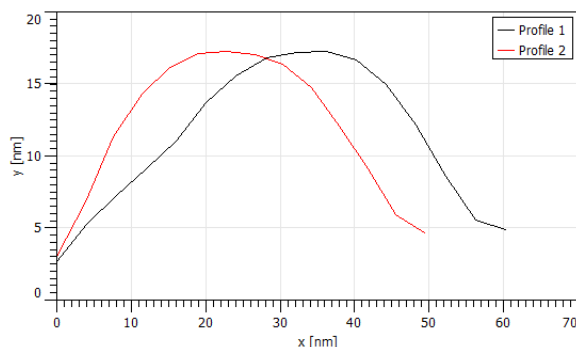


Ilustración 39: Tapping error



Gráfica 4: Topografía de los perfiles de quantum dots

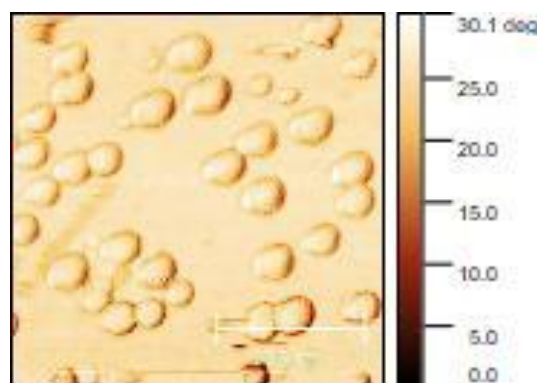


Ilustración 40: Tapping frecuencia

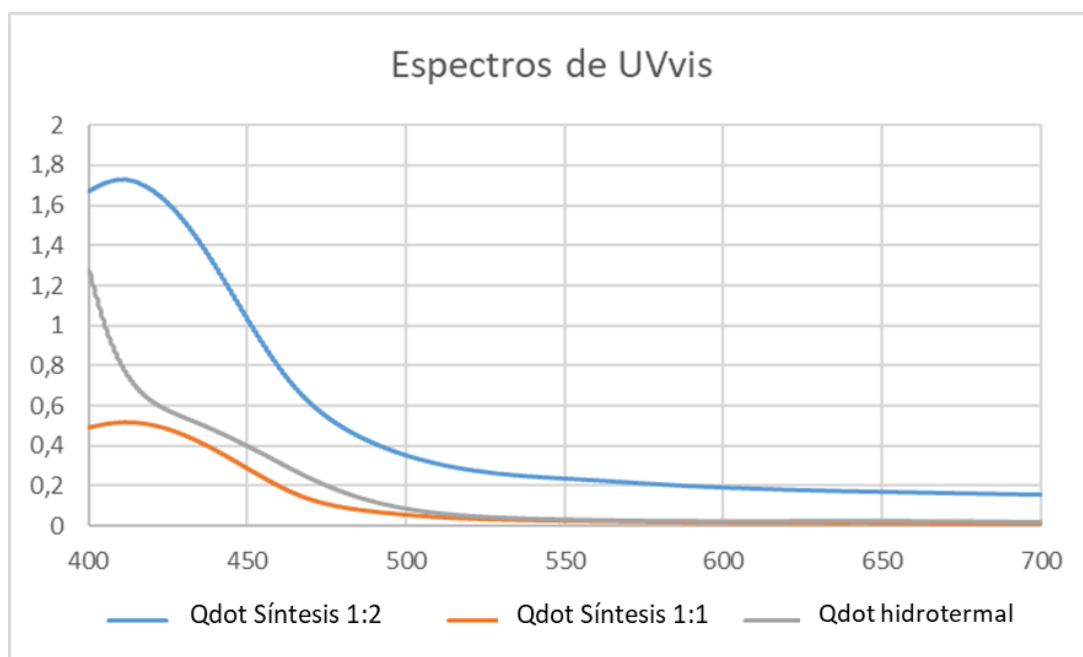
Se ha realizado la medición del quantum-dot sobre la ilustración 38, de dicha medición se ha sacado el gráfico 4 en el cual se ha medido la altura que presentan los quantum-dots obtenidos. Por lo tanto, podemos decir que las alturas de estos se encuentran entre el rango de 14,25 y 14,5 nm. Si se observan las imágenes obtenidas por el AFM podemos decir que son totalmente homogéneos, uniformes y esféricos además se puede apreciar su buen tamaño, y como hemos citado anteriormente sus alturas son bastante parecidas. Por lo que al mezclarlo el quantum-dot con el PANI, este disminuiría la rugosidad que presenta el PANI, sin embargo, no se pudo medir debido a que el AFM estaba averiado y por lo tanto no se pudo obtener.

6.2. La espectrofotometría UV/Visible.

El espectro se realizó entre los valores de 400 a 700 nanómetros. Obteniéndose los resultados adjuntados en la gráfica 5.



Ilustración 41: UV/Vis junto los matraces de las muestras



Gráfica 5: Espectro UV/Vis muestras conjuntas

La gráfica 5 muestra los espectros de absorción de los quantums dots en fase acuosa, los cuales podemos apreciar tienen un efecto menos significativo con el tiempo de calentamiento.

La longitud de onda de absorción de los experimentos se encuentra entre el rango de los 410 a 220 nm. Sin embargo, se puede observar un pequeño matiz el cual la síntesis hidrotermal tiene su rango de absorción por debajo en comparación con los resultados obtenidos por microondas, siendo este entre los 390 y 400 nm aproximadamente.

Estos resultados se han representado gráficamente, obteniéndose:

Después de obtener estos resultados, las 3 cubetas se introdujeron en la lámpara de fluorescencia para ver la luz emitida de las disoluciones. En la ilustración 43 se pueden observar los resultados, de izquierda a derecha: Síntesis microondas 1:2, síntesis hidrotermal, síntesis microondas 1:1.

Como conclusión podemos obtener que la anilina no afecta en la fluorescencia de los quantums dots.

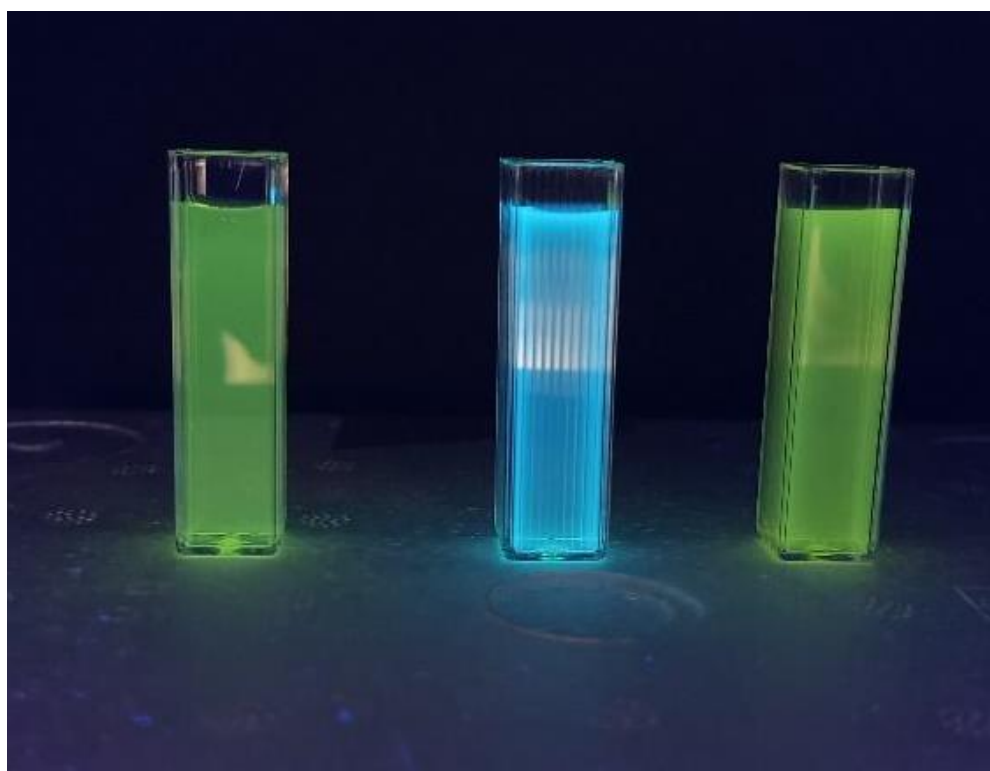


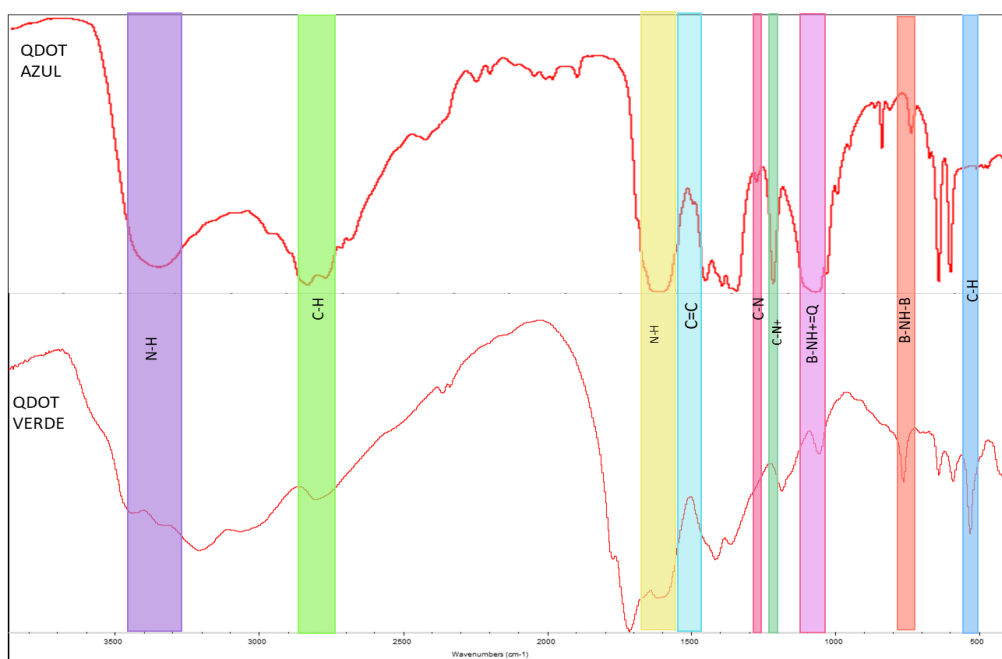
Ilustración 42: Cubetas con distintas muestras en lámpara fluorescente

6.3. Infrarrojo.



Ilustración 43: Espectro de infrarrojo junto portasustancias con una pastilla de muestra de Qdot sólido

6.3.1. Quantum dot azul frente quantum dot verde



Gráfica 6: Espectro infrarrojo quantum dot azul frente quantum dot verde

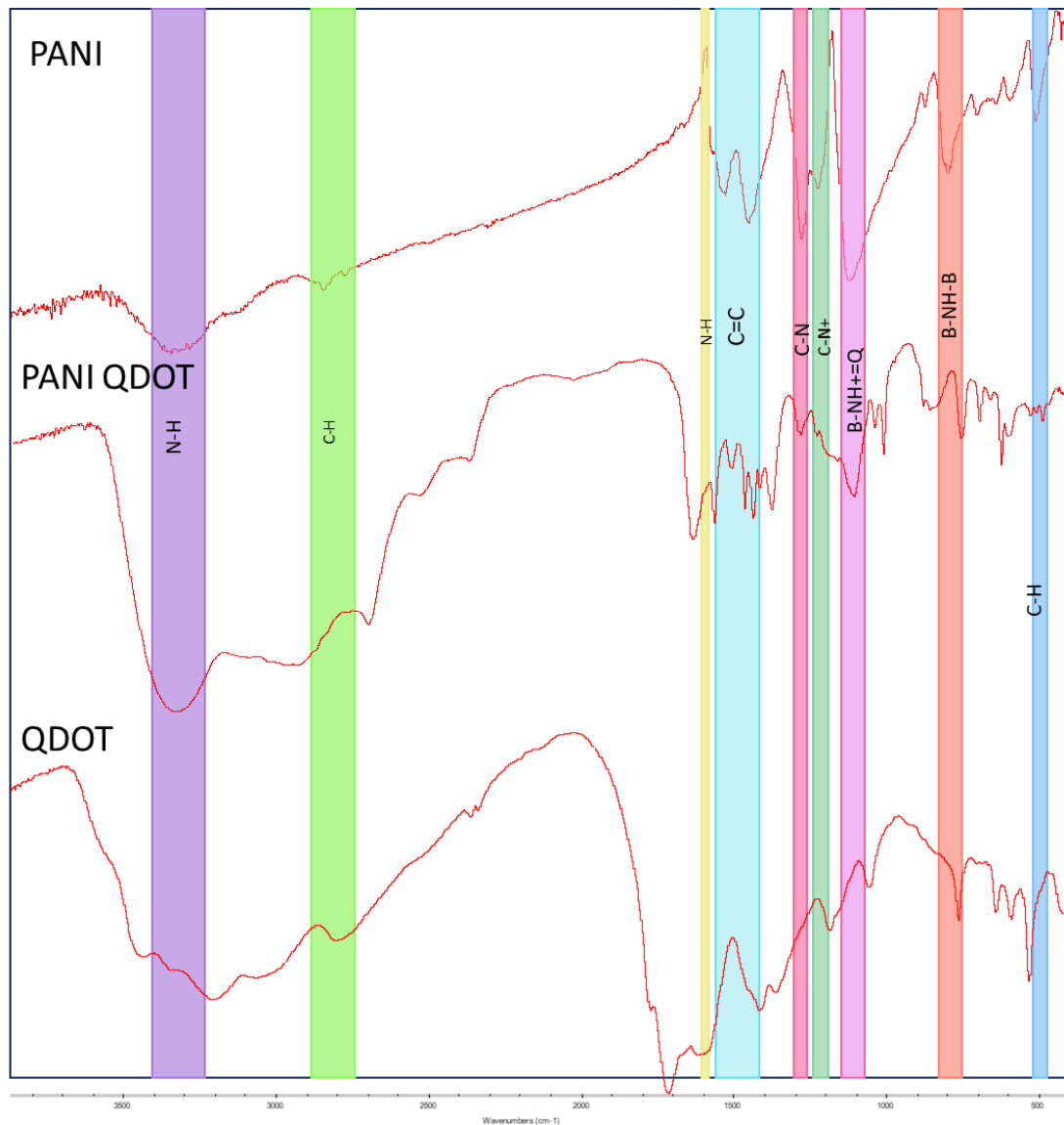
La gráfica 6 presenta dos espectros de infrarrojo, la superior corresponde a la muestra obtenida de quantum dot azul, y la inferior se muestra el infrarrojo del quantum dot verde, y lo que se busca es hacer una comparación de ambos espectros. A partir de estos espectros podemos observar los distintos compuestos presentes en las muestras. Entre 3450 y 3290 cm^{-1} observamos un pico en forma de "v" que nos describe la vibración de estiramiento N-H. (8) Después, se indica el estiramiento simétrico y asimétrico de la banda de C-H, la primera a una longitud de onda a 2850 cm^{-1} y la segunda sobre los 2750 cm^{-1} aproximadamente. (9) Sobre los 1650 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} encontramos una banda correspondiente a N-H, (9) y después nos encontramos una banda de absorción a 1500 cm^{-1} correspondientes a enlaces C=C de anillos aromáticos del tipo quinoid (Q) y estructuras benzoicas (B) respectivamente. (8) A 1290 cm^{-1} nos encontramos un estiramiento de la amina aromática secundaria C-N. (8) En 1210 cm^{-1} se obtiene la banda característica de la forma de protonación conductora interpretada como C-N⁺ vibración de estiramiento en la estructura del polarón. La banda a 1090 cm^{-1} se asigna a una estructura N-NH⁺=Q de modo de vibración, que se produce debido a la protonación del PANI. (8)

El pico de la banda a 750 cm^{-1} se atribuye a las características de la banda B-NH-B enlaces de anillos de benceno, del tipo benzoico. (8)

La banda a 550 cm^{-1} se atribuye a la vibración de flexión fuera del plano de los anillos de benceno C-H, lo que confirma la formación de PANI sobre el sustrato. (8)

Se puede observar que la gráfica de infrarrojo obtenida mediante quantum dot azul se diferencia de la obtenida de quantum dot verde, esto se debe a que los quantum dots formados son mucho más homogéneos que los formados de color verde.

6.3.2. PANI frente PANI con quantum dot verde



Gráfica 7: Espectro de infrarrojo PANI, PANI con Quantum dot y quantum dot verde

La gráfica 7 presenta tres espectros de infrarrojo, la superior corresponde a la muestra de PANI sola, la intermedia corresponde al espectro del conjunto PANI con Qdot verde y la inferior se muestra el infrarrojo del Qdot verde. A partir de estos espectros podemos observar los distintos compuestos presentes en las muestras.

Entre 3400 y 3500 cm^{-1} observamos un pico en forma de “v” que nos describe la vibración de estiramiento N-H.(8) Después, se indica el estiramiento simétrico y asimétrico de la banda de C-H, la primera a una longitud de onda a 2900 cm^{-1} y la segunda sobre los 2850 cm^{-1} aproximadamente. (9)Sobre los 1645 cm^{-1} encontramos una banda correspondiente a N-H, (9) y después nos encontramos una banda de absorción a 1580 y

1490 cm^{-1} correspondientes a enlaces C=C de anillos aromáticos del tipo quinoid (Q) y estructuras benzoicas (B) respectivamente.(8) A 1300 cm^{-1} nos encontramos un estiramiento de la amina aromática secundaria C-N. En 1250 cm^{-1} se obtiene la banda característica de la forma de protonación conductora interpretada como C-N⁺ vibración de estiramiento en la estructura del polarón. La banda a 1100 cm^{-1} se asigna a una estructura N-NH⁺=Q de modo de vibración, que se produce debido a la protonación del PANI. (8)

El pico de la banda a 800 cm^{-1} se atribuye a las características de la banda B-NH-B enlaces de anillos de benceno, del tipo benzoico. (8)

La banda a 500 cm^{-1} se atribuye a la vibración de flexión fuera del plano de los anillos de benceno C-H, lo que confirma la formación de PANI sobre el sustrato. (8)

Se puede observar en este conjunto de gráficas si comparamos el PANI con el quantum dot ambos en solitario vemos que el espectro de infrarrojo del quantum dot está ligeramente desplazado a la izquierda, dicho desplazamiento se corrige al mezclarse estos dos obteniéndose un espectro más homogéneo.

También, se observa que los N-H que están sueltos no se van a poder añadir al PANI.

Además, a través de estos espectros podemos observar la interconexión producida entre el PANI y los quantums dots.

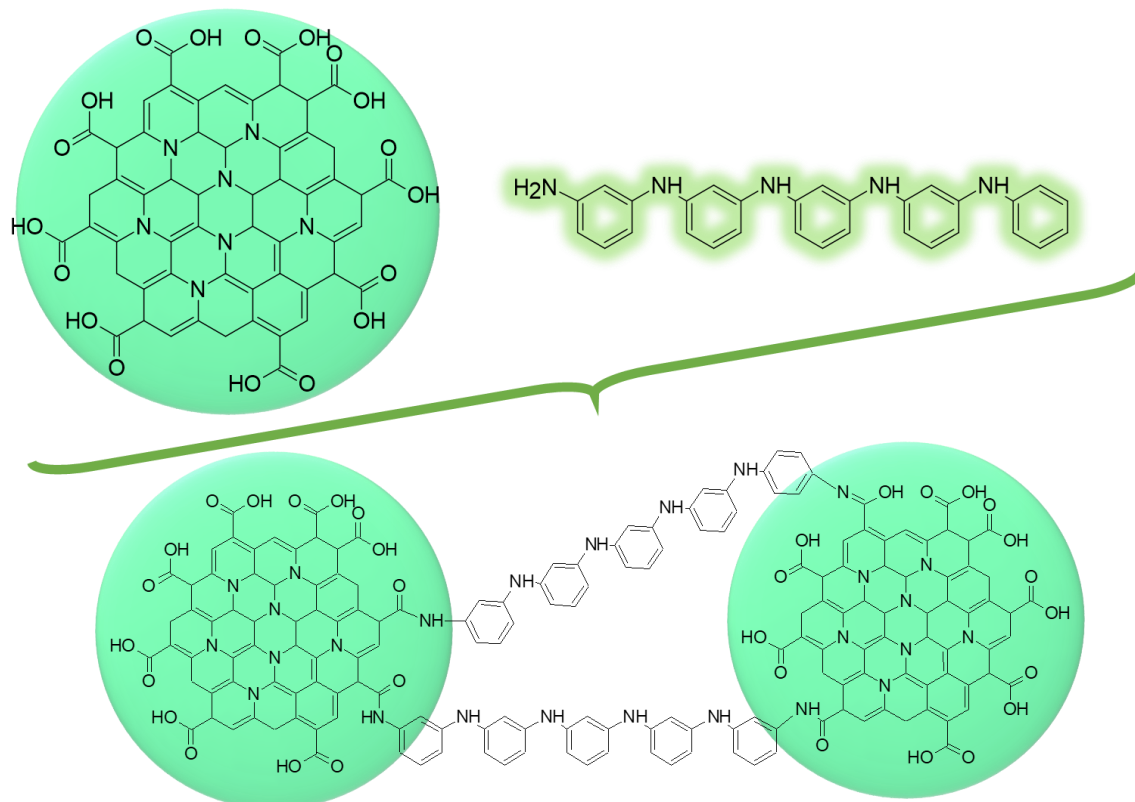


Ilustración 44: Interconexión entre PANI y quantum dot

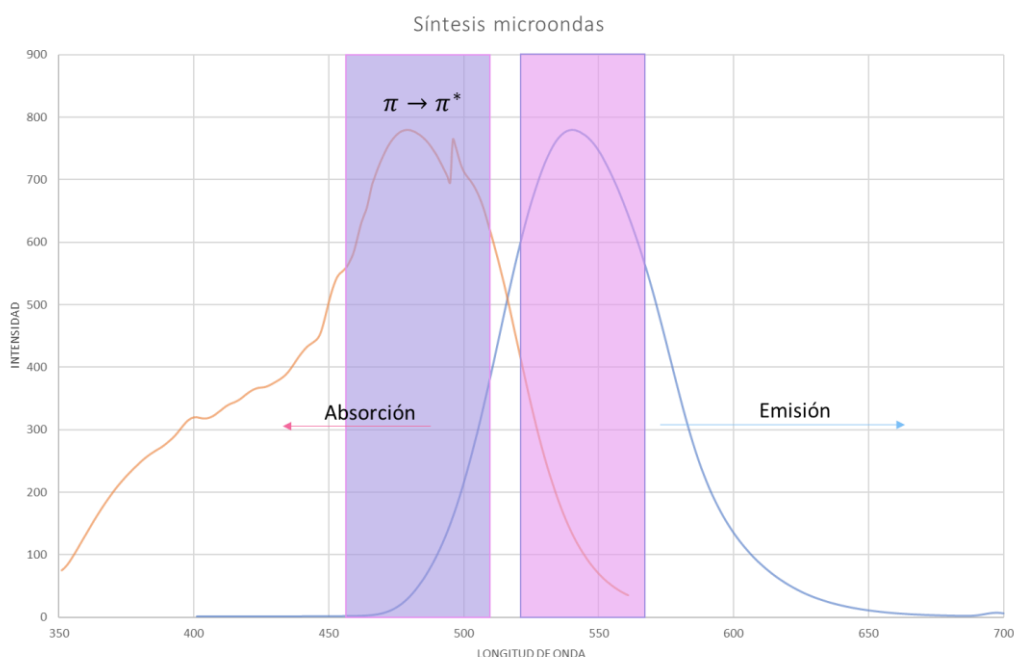
6.4. Fluorescencia.

La espectroscopia de fluorescencia es una herramienta potente y eficaz que nos permite estudiar el comportamiento físico y químico de las macromoléculas, siendo su principal ventaja su alta sensibilidad, permitiéndonos utilizar una porción de muestra bastante baja debido a que las trazas de las especies fluorescentes pueden detectarse cuantitativamente. (22)

La fluorescencia está basada en la liberación de un fotón de un estado excitado a una molécula. El estado excitado puede inducir fácilmente mediante la irradiación de luz a una molécula normal en estado básico, sin embargo, como el tiempo de duración del estado excitado suele ser muy corto, vuelve al estado básico liberando la energía de excitación en forma de calor, fluorescencia o ambas. Lo que nos interesa es saber cómo se comporta una molécula durante su estado excitado, es decir, si muere normalmente o se asocia con otra molécula para formar otra especie excitada. (22)

La segunda ventaja de las medidas de fluorescencia es que permiten utilizar equipos para medir directamente el cambio temporal de los procesos fotofísicos que tienen lugar en un intervalo superior a 100 femtosegundos. La tercera ventaja es la variedad de fenómenos relacionados con la fluorescencia que se pueden observar, ya que el proceso de fluorescencia está muy influenciado por el entorno. (22)

6.4.1. Síntesis microondas.

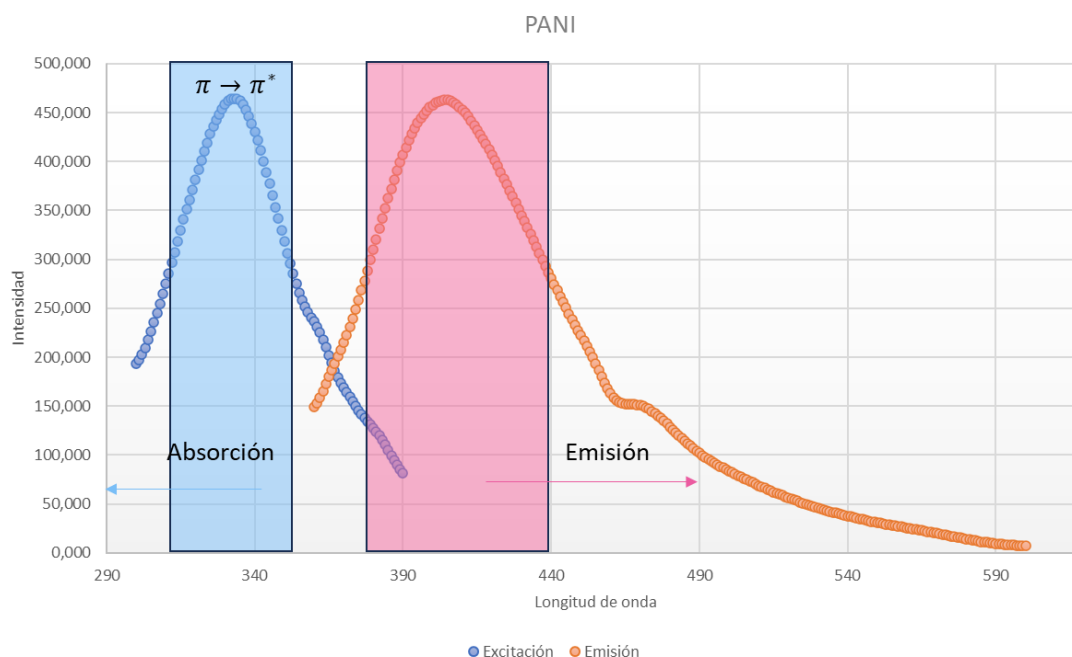


Gráfica 8: Representación fluorescencia síntesis microondas

A partir de la gráfica 8 se puede observar que la absorción a 460 nm corresponde a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de enlaces C=C, la alta intensidad que tiene esta transición está relacionado con la presencia del grupo amino superficial en gran número, como se puede observar en los espectros de infrarrojo adjuntados anteriormente, lo que resulta en el estrechamiento de la brecha energética. (12)

El desplazamiento de Stokes de la gráfica es la diferencia de longitud de onda entre el espectro de emisión y el de excitación siendo este de 60 nm.

6.4.2. PANI con quantum dot verde.



Gráfica 9: Representación fluorescencia PANI-QDOT

A partir de la gráfica 9 se puede observar que la absorción a 330 nm corresponde a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de enlaces C=C, la alta intensidad que tiene esta transición está relacionado con la presencia del grupo amino superficial en gran número, como se puede observar en los espectros de infrarrojo adjuntados anteriormente, lo que resulta en el estrechamiento de la brecha energética. (12)

El desplazamiento de Stokes de la gráfica es la diferencia de longitud de onda entre el espectro de emisión y el de excitación siendo este de 72 nm.

7. Conclusiones.

El objetivo de este trabajo era realizar la síntesis de un material bidimensional por desarrollo de nanofibras de polianilina (PANI) interconectada por puntos cuánticos de carbono y su estudio a nivel espectroscópico. Se han sintetizado distintos puntos cuánticos de carbono mediante la utilización de síntesis hidrotermal y por microondas de estos. La síntesis por microondas se ha mostrado más eficiente que la hidrotermal al obtenerse Cdot de similares características en un menor tiempo. Dentro de la síntesis de microondas se han utilizado la relación 1:1 y 1:2, siendo esta última la que presenta una luminiscencia de color verde acorde con la utilización como antena para aumentar el rendimiento fotónico del PANI.

Se ha desarrollado una síntesis para interconectar los Cdot con el PANI, la cual ha sido comprobada por espectroscopia IR. Se ha observado un desplazamiento Hipsocrómico de los máximos de emisión y excitación del Cdot interconectado con el PANI.

La formación de películas delgadas del nanocomposite PANI-Cdot solo fue posible una vez obtenido este resultado infructuosos todos los intentos de obtención in situ.

8. Referencias bibliográficas.

- 1.- Solank, C S. (2015). Solar Photovoltaics. Fundamentals, Thechnologies and Applications, Third Edition. PHI Learning Private Limited.
- 2.- Sajjad, M. T., Ruseckas, A., & Samuel, I. D. W. (2020). *Enhancing Exciton Diffusion Length Provides New Opportunities for Organic Photovoltaics*. *Matter*, 3(2), 341–354. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.06.028>
- 3.- Miranda, David. (29 de julio de 2022). *Ya hemos agotado todos los recursos naturales de la Tierra para 2022*. National Geographic España. https://www.nationalgeographic.com.es/naturaleza/2022-ya-ha-entrado-numeros-rojos-materia-sostenibilidad_18629
- 4.- Naciones Unidas. (25 de septiembre de 2015). *La Asamblea General adopta la Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible*. Objetivos de desarrollo sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/2015/09/la-asamblea-general-adopta-la-agenda-2030-para-el-desarrollo-sostenible/>
- 5.- Hulla, JE, Sahu, SC and Hayes, AW. (2015). Nanotechnology: History and future. *Sage journal*, Volumen 34, 1318-1321. <https://journals.sagepub.com/doi/epub/10.1177/0960327115603588>
- 6.- Nasrollahzadeh, M, Sajadi, S.M, Sajadi and M, Issaabadi, Z. (2019). Chapter 1- An introduction to Nanotechnology. *Interface Science and Technology*, 28, 1-17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00001-8>
- 7.- Iberdrola. *Nanotecnología: Una pequeña solución a los grandes problemas*. <https://www.iberdrola.com/innovacion/aplicaciones-nanotecnologia>
- 8.- Deshmukh, P.R, Shinde, N.M, Patil, S.V, Bulakhe, R.N and Lokhande, C.D. (2013) Supercapacitive behavior of polyaniline thin films deposited on fluorine doped tin oxide (FTO) substrates by microwave-assisted chemical route. *Chemical Engineering Journal*, 223. 572-577. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.056>
- 9.- Shanmugasundaram, E, Ganesan, V, Narayanan, V, Perumalsamy, Mm Kuppu, S V, Guruviah, P, K, Thambusamy, S. (2021) Preparation and characterization of quantum dot doped polyaniline photoactive film for organic solar cell application. *Chemical Physics Letters*, 771. 138517. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138517>
- 10.- Stejskal, J. (2002) POLYANILINE. PREPARATION OF A CONDUCTING POLYMER. *Pure and Applied Chemistry*, 74 (5). <https://doi.org/10.1351/pac200274050857>

- 11.- Castagna, R., Momentè, R., Pariani, G., Zerbi, G., Bianco, A., & Bertarelli, C. (2014). Highly homogeneous core–sheath polyaniline nanofibers obtained by polymerisation on a wire-shaped template. *Polym. Chem.*, 5(23), 6779–6788.
<https://doi.org/10.1039/C4PY00722K>
- 12.- Alkian, I, Prasetio, A, Anggara, L, Karnaji, Fonisyah, M H, Rizka, Z M and Widiyandari, H. (2019). A Facile Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Dots and Their Application as Sensitizers in Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells. *IOP Sciences*, 1204.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1204/1/012093>
- 13.- Wang, Aether J.Q (2015). *Schematic illustration of top-down and bottom-up approaches for C-dot preparation*. ResearchGate.
https://www.researchgate.net/figure/Fig-1-Schematic-illustration-of-top-down-and-bottom-up-approaches-for-C-dot_fig1_282040732
- 14.- Hinterberger, V, Damm, C, Haines, Pm Guldo, D M and Peukert, W. (2019). Purification and structural elucidation of carbon dots by column chromatography. *Nanoscale*, 11, 8464-8474. <https://doi.org/10.1039/c9nr01029g>
- 15.- Alas, M Ö, Güngör, A, Genç, R and Erdem, E. (2019). Feeling the power: robust supercapacitors from nanostructured conductive polymers fostered with Mn²⁺ and carbon dots. *Nanoscale*, 11, 12804-12816. <https://doi.org/10.1039/c9nr03544c>
- 16.- Bai, J, Ma, Y, Yuan, G, Chen, X, Mei, J, Zhang, L and Ren, L. (2019). Solvent-controlled and solvent-dependent strategies for the synthesis of multicolor carbon dots for pH sensing and cell imaging. *J.Natter. Chem.C*. 9709-9718.
<https://doi.org/10.1039/C9TC02422K>
- 17.- Larson, R.G., Rehg, T.J. (1997). Spin Coating. In: Kistler, S.F., Schweizer, P.M. (eds) *Liquid Film Coating* (pp. 709-734). Springer. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5342-3_20
- 18.- Surface Preparation for Film and Coating Deposition Processes. (2010). *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 93–134. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2031-3.00003-X>
- 19.- Mishra, A., Bhatt, N., & Bajpai, A. K. (2019). Nanostructured superhydrophobic coatings for solar panel applications. *Nanomaterials-Based Coatings*, 397–424.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815884-5.00012-0>
- 20.- Mason, T. J., Riera, E., Vercet, A., & Lopez-Buesa, P. (2005). Application of Ultrasound. *Emerging Technologies for Food Processing*, 323–351.
<https://doi.org/10.1016/B978-012676757-5/50015-3>

21.- Si, Y., Wang, X., Li, Y., Chen, K., Wang, J., Yu, J., ... Ding, B. (2014). *Optimized colorimetric sensor strip for mercury(II) assay using hierarchical nanostructured conjugated polymers*. *J. Mater. Chem. A*, 2(3), 645–652.

<https://doi.org/10.1039/c3ta13867d>

22.- Tanaka, T. (2010) *Experimental Methods in Polymer Science. Modern Methods in Polymer Research and Technology*. Academic Press.