

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

UNIDAD IZTAPALAPA

División De Ciencias Básicas e Ingeniería.

Posgrado en Ciencias (Física)

Título:

**“Preparación y caracterización de nanoestructuras de carbono por medio de ablación láser en medio líquido.”**

Idónea comunicación de resultados para obtener el grado de:

**Maestra en Ciencias (Física)**

Presenta:

Fís. Anahi Limas Escobar

Matricula: 2191802901

Correo: ana.es0104@gmail.com

Director: Dr. Emmanuel Haro Poniatowski

Co-director: Dr. Luis Escobar Alarcón

Jurado:

Presidente: Dr Emmanuel Haro Poniatowski

Secretario: Dr. Luis Guillermo Mendoza Luna

Vocal: Dra. Citlali Sánchez Aké.

Iztapalapa, Ciudad de México a 30 de julio de 2024

## *Dedicatoria*

Dedico este logro alcanzado principalmente a mi hija, quien ha sido mi motivación para poder concluir mis estudios de posgrado.

A mis padres quienes en todo momento me apoyaron y alentaron a poder culminar mis estudios de maestría a pesar de las adversidades, a mis hermanos que siempre estuvieron durante este proceso siendo un soporte esencial en mi vida y alentándome en cada paso.

# *Agradecimientos*

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnología (CONAHCyT) por el soporte financiero durante el periodo del posgrado.

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, por cada uno de los servicios brindados, para la realización del posgrado. A cada uno de los profesores-investigadores que impartieron cada una de mis materias, por su labor como docentes y sus virtudes como personas.

A mis asesores, por el tiempo, y confianza para el desarrollo de la tesis, por sus acertados comentarios y observaciones al trabajo que sin duda enriquecieron y sirvieron para la culminación de este trabajo, por sus enseñanzas que fueron clave en mi crecimiento personal, académico y profesional.

A mi asesor, el Dr. Emmanuel Haro Poniatowski, profesor-investigador de la UAM-I por su apoyo y motivación a lo largo del desarrollo de la tesis, por sus aportes y conocimientos para el desarrollo de la tesis, por el tiempo brindado, consejos, orientación y paciencia para la culminación del posgrado.

A mi asesor, el Dr. Luis Escobar Alarcón, investigador del ININ, por su apoyo para las caracterizaciones de los nanomateriales obtenidos y orientación para cada uno de los procesos del desarrollo de la tesis.

A mis sinodales, la Dra. Citlali Sánchez Aké y el Dr. Luis Guillermo Mendoza Luna por su tiempo y dedicación para la revisión de este trabajo.

A todos mis amigos y compañeros que también fueron parte importante durante el desarrollo de la maestría por sus aportes, consejos.

# INDICE

Resumen.....	1
CAPÍTULO 1. Introducción.....	2
1.1 Antecedentes .....	2
1.1.1 Generalidades del carbono.....	3
1.2 Trabajo previo .....	6
1.3 Objetivos .....	11
1.3.1 Objetivo General .....	11
1.3.2 Objetivos Específicos.....	11
1.4 Hipótesis.....	11
1.5 Justificación.....	11
CAPÍTULO 2. Introducción a los nanomateriales y ablación láser.....	12
2.1 Nanomateriales.....	12
2.1.1 Métodos de producción de nanomateriales.....	12
2.1.2 Clasificación de los nanomateriales. ....	13
2.2 Ablación Láser .....	20
2.2.1 Ablación Láser en Medio Líquido. ....	21
2.2.2 Ablación Láser en Líquidos en presencia de un campo ultrasónico.....	23
2.3 Nanomateriales basados en Carbono .....	24
CAPÍTULO 3. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono por el método de Ablación Láser en Líquidos .....	30
3.1 Arreglo experimental.....	30
3.1.1 Efecto de la fluencia sin ultrasonido. ....	31
3.1.2 Efecto del campo ultrasónico.....	32
3.2 Caracterización del material obtenido.....	33
3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido. ....	34
3.2.2 Espectroscopía Raman .....	36
3.2.3 Espectroscopía Ultravioleta Visible .....	38
3.2.4 Fotoluminiscencia.....	39
3.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	41
CAPÍTULO 4. Análisis y discusión de resultados.....	43
4.1 Microscopía Electrónica de Barrido.....	44
4.1.1 Muestras preparadas a diferente fluencia. ....	44

4.1.2 Muestras preparadas en presencia de un campo ultrasónico a diferente potencia.....	46
4.2 Espectroscopía Raman .....	48
4.3 Espectroscopía UV-Vis .....	56
4.4 Espectroscopía Fotoluminiscente .....	58
4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	63
CAPÍTULO 5. Conclusiones.....	67
Artículo Publicado .....	69
Referencias.....	70

# Resumen

El objetivo de esta tesis fue la producción y caracterización de nanoestructuras de carbono sintetizadas mediante la técnica de ablación láser en líquidos en combinación con un campo ultrasónico. Las variables estudiadas fueron la fluencia para ablacionar el blanco de carbono y la potencia y frecuencia del campo ultrasónico. Como resultado se obtuvieron nanoestructuras bidimensionales con cambios en su morfología y con una mejora en sus propiedades de emisión fotoluminiscente, se obtuvieron puntos cuánticos en los cuales se puede sintonizar la emisión.

Se empleó carbono para la producción de nanoestructuras debido a que se ha observado que presentan propiedades interesantes; en particular, la fluorescencia de las nanopartículas de carbono debido a sus prometedoras aplicaciones que van desde la electroóptica a la biotecnología; actualmente se han desarrollado nanopartículas fotoluminiscentes a partir de compuestos de plomo, cadmio y silicio, pero se ha observado que estos materiales son la causa de algunos problemas de salud debido a su potencial toxicidad, daños ambientales y escasa fotoestabilidad. Las nanoestructuras de carbono fluorescentes son estables y menos tóxicas, siendo adecuadas para aplicaciones biológicas.

Los coloides obtenidos se caracterizaron mediante las Microscopías Electrónicas de Transmisión y Barrido, así como las espectroscopías UV-Vis, Raman y Fotoluminiscencia, mediante estas técnicas se determinó la morfología y propiedades ópticas de las nanoestructuras obtenidas.

# CAPÍTULO 1. Introducción

## 1.1 Antecedentes

El estudio y comprensión de las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales, las cuales pueden ser muy distintas de aquellas observadas en el mismo material en bulto, han sido de gran interés para varios grupos de investigación durante los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones en diversas áreas tales como la medicina, la biología, la electrónica, la óptica y la industria farmacéutica, entre otras [1,2].

Se ha reportado que las propiedades de los nanomateriales dependen tanto de su tamaño como de su forma, los cuales pueden controlarse dependiendo del método empleado y las condiciones experimentales utilizadas para su síntesis, lo que ha motivado la investigación de diferentes métodos para preparar nanomateriales con características específicas [2].

Existe una gran variedad de técnicas de producción de nanomateriales basadas en métodos químicos o físicos, un ejemplo de un método físico que se utilizó en la presente tesis, es la denominada ablación láser en líquidos; esta técnica tiene como características principales que es conceptual y experimentalmente sencilla y requiere tiempos cortos de síntesis; en términos generales, consiste en la remoción de material de la superficie de un material sólido (al que se denomina blanco) inmerso en un líquido. Cuando la superficie del blanco sólido es irradiada con pulsos láser de alta potencia, la radiación es absorbida a través de varios mecanismos, primero es la transferencia de energía de los fotones a los electrones del sólido, lo que produce subsecuentemente el calentamiento, fusión, evaporación y formación de plasma [3]. Es importante mencionar que los parámetros del plasma (energía cinética de los iones y densidad del plasma principalmente) dependen en gran medida de diversos parámetros experimentales tales como longitud de onda, duración del pulso láser, densidad de energía, tiempo de ablación, y el medio en que se lleva a cabo el proceso, entre otros [4,5].

Debido a que la técnica de ablación láser es muy versátil, puede ser combinada con otras técnicas de manera muy simple, por ejemplo, aplicando simultáneamente un campo ultrasónico. Recientemente, se ha reportado que la aplicación de ultrasonido permite obtener nanoestructuras de diferentes materiales con diversas formas, como nanotubos,

nanobarras, fullerenos, nanoesferas, entre otros; estas investigaciones han creado una disciplina científica, ahora ampliamente utilizada, denominada sonoquímica [6].

Ya se ha reportado la combinación de ultrasonido con ablación láser en líquidos; sin embargo, en algunos casos, la fuente de ultrasonido se ha utilizado solo con fines de dispersión del material. Recientemente Sasaki y colaboradores han realizado un estudio sistemático de los efectos del ultrasonido en las nanopartículas generadas [7,8]. Estos autores han encontrado una mayor tasa de producción de nanopartículas y un mejor grado de cristalinidad cuando el experimento se realiza en presencia de ondas ultrasónicas, además de un aumento del tamaño de las nanopartículas obtenidas [9]. A pesar de su simplicidad experimental, los mecanismos básicos de formación de nanoestructuras utilizando la combinación de estos procesos físicos involucran procesos de alta complejidad en el entendimiento fundamental que aún se encuentran bajo investigación.

Las nanoestructuras de carbono poseen propiedades particulares, entre ellas la fluorescencia, vale la pena mencionar que recientemente las nanopartículas fluorescentes han atraído cada vez más la atención de investigadores alrededor del mundo debido a sus prometedoras aplicaciones que abarcan desde la electrónica hasta la bionanotecnología [10,11]; actualmente las nanopartículas fotoluminiscentes se han desarrollado a partir de compuestos de plomo, cadmio y silicio, pero se ha observado que estos materiales han causado daños a la salud debido a su potencial toxicidad, el daño ambiental y la mala fotoestabilidad que presentan [12,13], ya que una nanopartícula fluorescente para bio-aplicaciones debería ser más estable y menos tóxica [14,15].

### 1.1.1 Generalidades del carbono.

El carbono es uno de los elementos más interesantes que se conoce y es probablemente uno de los más importantes, es el quinceavo elemento más abundante en la corteza terrestre y el cuarto elemento más abundante en el universo en masa [1].

Entre las propiedades del carbono podemos enumerar las siguientes: es muy poco reactivo en condiciones normales, contiene seis protones en el núcleo y por lo tanto tiene el número atómico seis, es no-metal y tetravalente, esto quiere decir que dispone de cuatro electrones para formar enlaces.

La abundancia del carbono, su diversidad única de compuestos que forma permite que este elemento sirva como componente común de toda la vida conocida, prueba de ello es que es el segundo elemento más abundante en el cuerpo humano en masa después del oxígeno [16].

Es importante mencionar que los seres vivos son máquinas muy complejas con cuerpos que necesitan realizar un gran número de tareas, solo por el mero hecho de existir, nuestras células están convirtiendo azúcares en energía de manera constante, descifrando y produciendo material genético, transmitiendo información de un lado a otro, absorbiendo y procesando nutrientes, manteniendo los sistemas vitales funcionando, el cuerpo realiza al mismo tiempo una gran variedad de procesos diferentes, así que necesita una gran variedad de compuestos químicos distintos que, también, sean compatibles entre sí para poder llevarlos a cabo y hasta donde sabemos, el carbono es el único elemento que es capaz de abastecer a un organismo complejo de la diversidad química que necesita para existir [16].

Los átomos de carbono pueden unirse de diferente manera, dando lugar a diferentes materiales, denominadas alótropos, con características y propiedades específicas. Los más conocidos que ocurren naturalmente son el grafito y el diamante que presentan propiedades radicalmente diferentes [17].

Los diamantes naturales se forman en lugares donde el carbono ha sido sometido a grandes presiones y altas temperaturas. Su estructura es tetraédrica, que da como resultado una red tridimensional como se puede observar en la figura 1 b), es un material transparente y es el material natural más duro conocido, posee baja conductividad eléctrica, es uno de los materiales más caros. Los diamantes se pueden crear artificialmente, sometiendo el grafito a altas presiones y temperaturas.

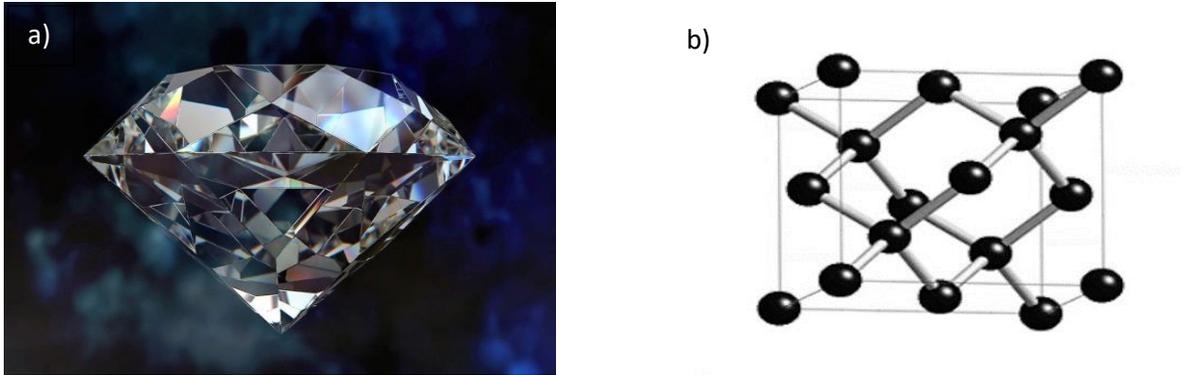


Figura 1. a) Imagen de un Diamante<sup>[11]</sup> y b) estructura cristalina del diamante<sup>[11]</sup> que consiste en dos redes cubicas centrada en las caras interpenetradas a un cuarto de la diagonal del cubo.

Por otro lado, el grafito esta caracterizado por tener sus átomos en los vértices de hexágonos que generan un plano como se puede observar en la figura 2 b), está constituido por un gran número de estos planos, es importante destacar que tiene exactamente el mismo tipo de átomos que forman el diamante, pero por estar dispuestos en forma diferente tiene distintas propiedades físicas y químicas; es un material negro y opaco, lo suficientemente blando como para hacer una raya en el papel, es un buen conductor eléctrico, y es uno de los materiales más baratos<sup>[17]</sup>.

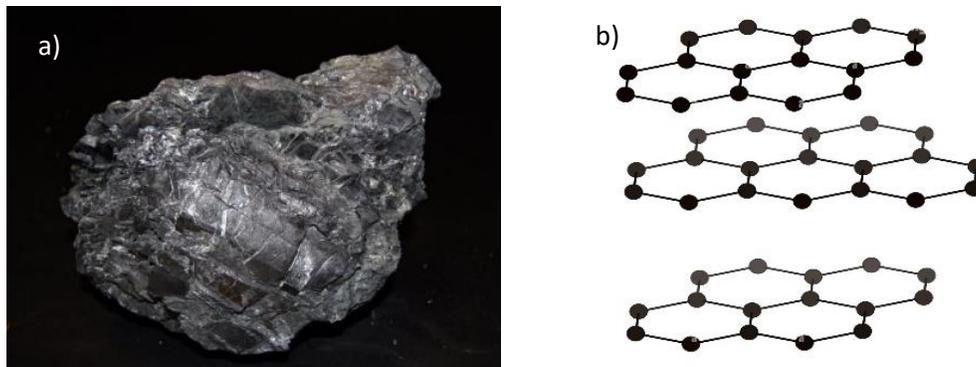


Figura 2. a) Imagen de un trozo de Grafito<sup>[14]</sup> y b) estructura cristalina hexagonal<sup>[14]</sup>.

## 1.2 Trabajo previo

Una estancia previa en el Laboratorio de Fisicoquímica de Nanoestructuras de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa (proyecto terminal) me permitió familiarizarme con la técnica experimental de ablación láser en líquidos, sintetizando nanopartículas de carbono utilizando la línea fundamental de un láser de Nd: YAG con una longitud de onda de 1064 nm y 5 ns de duración de pulso, que trabaja a una frecuencia de 10 Hz. Se empleó un blanco de grafito policristalino comercial de alta pureza (99.99 %) con un diámetro de 2.5 cm y un espesor de 0.6 cm, el cual se colocó dentro de un vaso de precipitado con un diámetro de 2.5 cm para ajustarlo a la parte inferior del mismo, posteriormente, se agregaron 5 ml de agua tridestilada, finalmente se hizo incidir el haz sobre el blanco.

Los experimentos se llevaron a cabo empleando dos energías, 200 y 300 mJ por pulso, en presencia y en ausencia de ultrasonido; para el primer caso se colocó el vaso de precipitado que contenía el blanco dentro del baño ultrasónico, el tiempo de ablación fue de 10 min (6000 pulsos) para cada muestra, los experimentos con ultrasonido se llevaron a cabo con un baño ultrasónico comercial que trabaja a una frecuencia de 40 kHz y una potencia de 70 W que se muestra en la figura 3 b). Las muestras obtenidas fueron etiquetadas como se muestra en la Tabla 1.

<b>Muestra</b>	<b>Energía (mJ)</b>	<b>Presencia de campo Ultrasónico.</b>
<b>A1G</b>	200	No
<b>A1G-U</b>	200	Sí
<b>A2G</b>	300	No
<b>A2G-U</b>	300	Sí

Tabla 1. Condiciones de preparación de cada una de las muestras obtenidas por ablación láser (energía y presencia o no del campo ultrasónico).

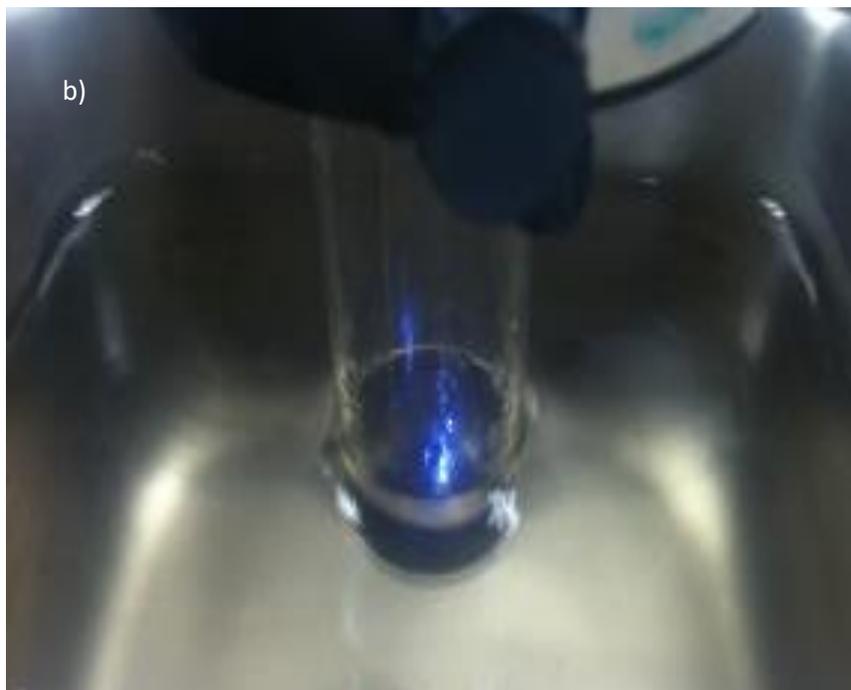
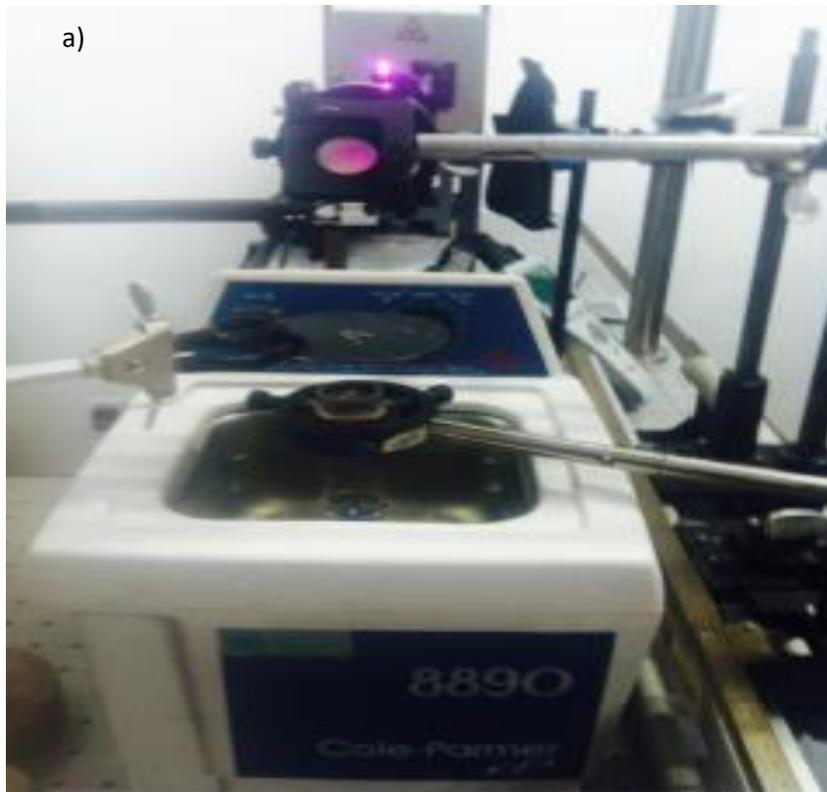


Figura 3. a) Arreglo experimental de la ablación laser en líquidos en presencia de campos ultrasónicos y b) Ablación del blanco de carbono inmerso en un baño ultrasónico.

Los coloides obtenidos mostraron una coloración característica como se observa en la figura 4, dependiendo de los parámetros de ablación; en ausencia de ultrasonido los coloides eran de un color café muy tenue, mientras que en presencia del campo ultrasónico mostraban un color café más intenso, lo anterior sugiere una mayor producción de nanoestructuras de carbono en presencia del campo ultrasónico.

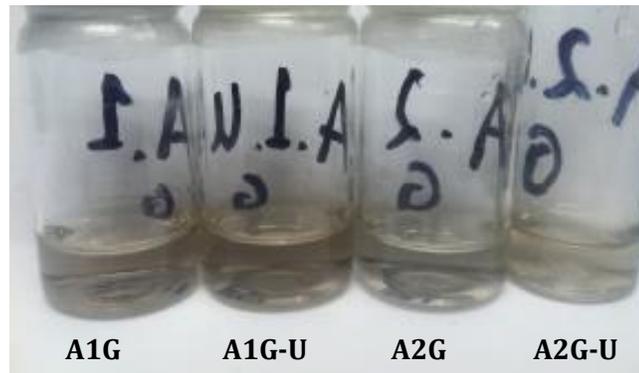


Figura 4. Coloides obtenidos por Ablación láser en líquidos en presencia y en ausencia de campo ultrasónico, producidos a diferente energía de ablación.

Los coloides obtenidos tienen absorción en el ultravioleta, como se observa en los espectros de absorbancia de la figura 5, podemos notar también que para el caso de las nanopartículas en presencia de un campo ultrasónico y sintetizadas a una energía de 200 mJ (A1G-U) se tiene mayor absorbancia, mientras que para el caso de las nanoestructuras sintetizadas con una energía de 300 mJ (A2G) y en ausencia del campo ultrasónico la absorbancia es menor.

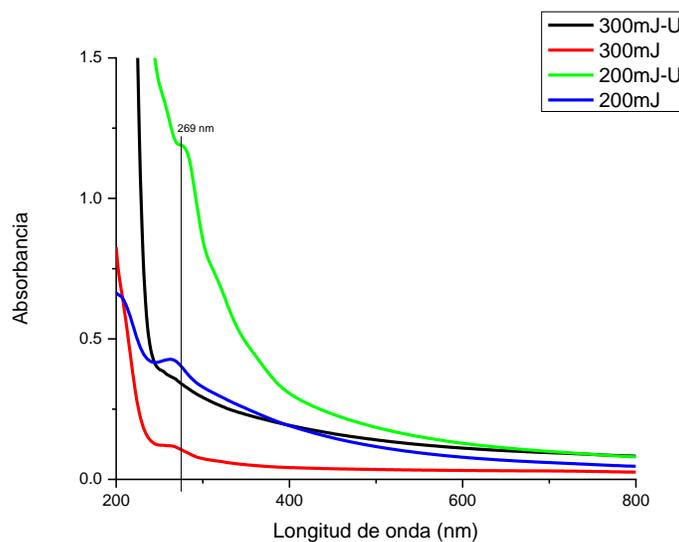


Figura 5. Espectros de absorbancia de nanoestructuras de carbono, preparadas a diferentes energías en presencia y ausencia de campo ultrasónico.

Los resultados obtenidos mediante Microscopia Electrónica de Transmisión mostraron que para las nanoestructuras sintetizadas con energía de 300 mJ y en ausencia de campo ultrasónico se observan estructuras denominadas nano-cebollas (nano-onions)[6] como se muestra en la figura 6 a) y 6 b) donde se determinó una distancia interplanar que oscila entre 0.341-0.349 nm.

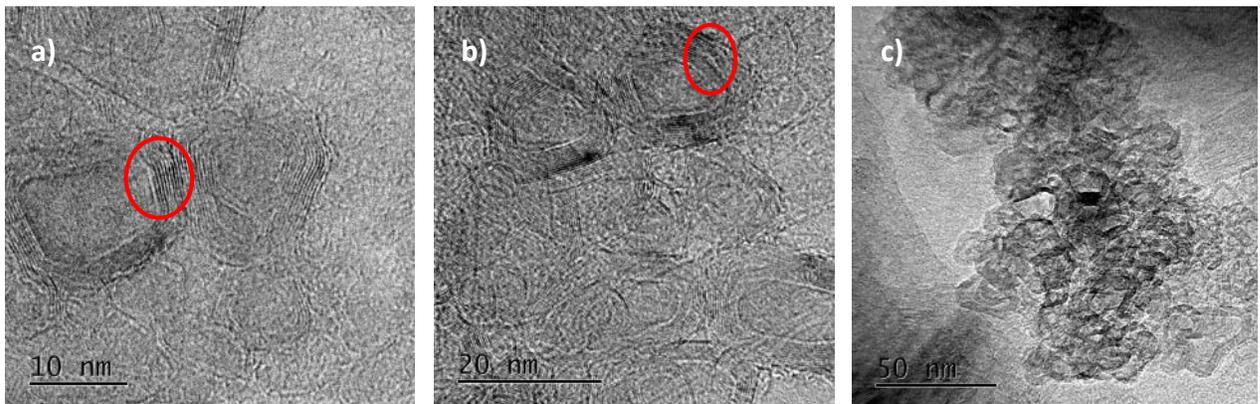


Figura 6. Imágenes de TEM de nanoestructuras de carbono a diferente amplificación, sintetizadas en ausencia de campo ultrasónico, se observa en a) y b) los planos de la nanoestructura.

Por otro lado, para el caso de las nanoestructuras sintetizadas en presencia de campo ultrasónico y con una energía de 300 mJ se observó que la morfología de las nanoestructuras cambió, como se observa en la figura 7a), en este caso, se obtuvieron nanohojas con un tamaño aproximado de 50 nm.

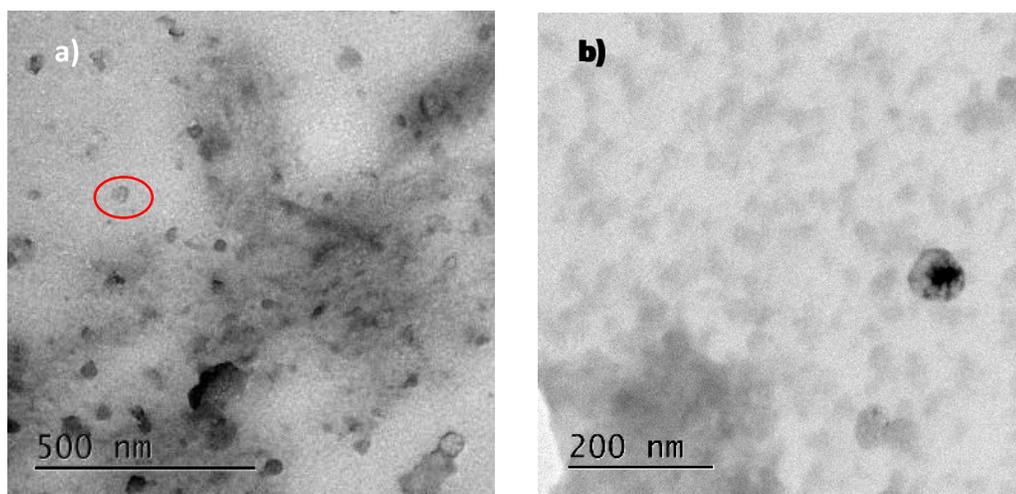


Figura 7. Imágenes de TEM de nanoestructuras de carbono a diferente amplificación, sintetizadas en presencia de campo ultrasónico, en a) se observa un conjunto de las nanoestructuras obtenidas, denominadas nanohojas.

Por último, se realizaron medidas de fotoluminiscencia empleando una longitud de onda de excitación de 320 nm, de los resultados obtenidos se observó que para la muestra preparada a 200 mJ y en presencia de un campo ultrasónico existe un máximo alrededor de 420 nm, como se observa en la figura 8, el tamaño y la forma de las nanopartículas afecta la posición del máximo de emisión.

El hecho de que las nanopartículas presenten fotoluminiscencia es de gran interés debido a sus amplias aplicaciones en la electroóptica y en la bionanotecnología.

Si bien este primer acercamiento me permitió familiarizarme con la técnica y se trabajó con la misma combinación de la técnica de ablación laser en líquidos con la combinación de un campo ultrasónico al igual que el presente trabajo con la diferencia de una variación de fluencia y condiciones de campo, resulta complicado poder realizar una comparación entre ambos trabajos ya que reproducir los resultados experimentales en ablación laser con una diferencia de tiempo de aproximadamente 5 años y haber realizado los experimentos en dos sistemas diferentes con otras condiciones experimentales hace que la comparación no sea tan directa.

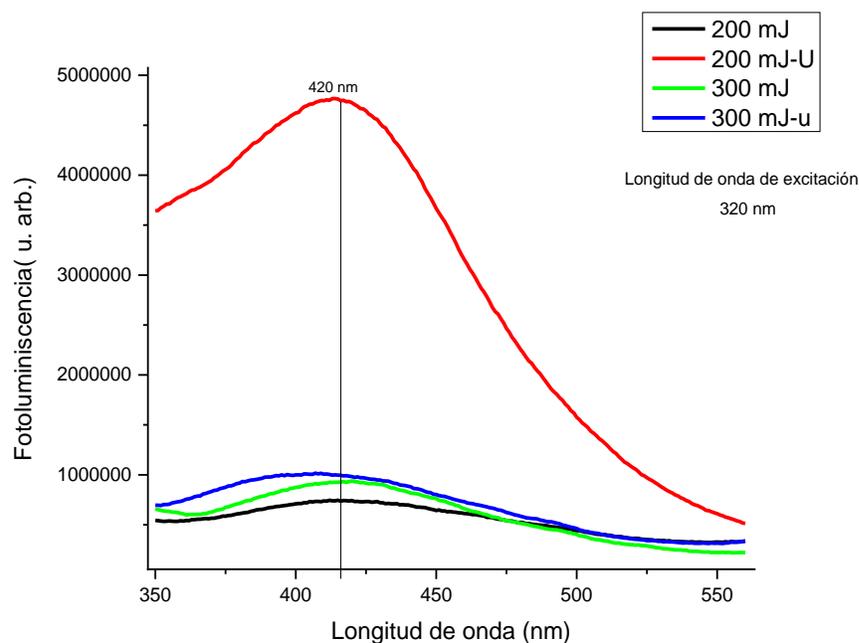


Figura 8. Espectros de emisión de nanoestructuras de carbono, preparadas a diferentes energías en presencia y ausencia de campo ultrasónico.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo General

Obtener y caracterizar nanoestructuras de carbono preparadas mediante la combinación de ablación láser en medio líquido con un campo ultrasónico, investigando sus propiedades en función de las condiciones experimentales utilizadas.

### 1.3.2 Objetivos Específicos

Obtener nanoestructuras de carbono con respuesta fotoluminiscente.

## 1.4 Hipótesis

La síntesis de nanopartículas por medio de ablación láser en líquidos en presencia de un campo ultrasónico, variando la frecuencia y potencia del campo ultrasónico podría resultar en una mejora y control de sus propiedades fotoluminiscentes.

## 1.5 Justificación

En este proyecto se propone la elaboración de nanoestructuras de carbono bajo distintas condiciones experimentales empleando un campo ultrasónico simultáneo con la ablación láser con el propósito de producir cambios en la morfología que resulten en nanoestructuras bidimensionales de escala nanométrica. Esperamos que los efectos de superficie en estas nanoestructuras se incrementen permitiendo aplicaciones potenciales en áreas como la catálisis debido a su superficie específica<sup>1</sup> muy alta, así como favorecer su emisión fotoluminiscente dependiente de la longitud de onda de excitación.

---

<sup>1</sup> La superficie específica se define como la cantidad de superficie de un cuerpo en relación con volumen total.

# CAPÍTULO 2. Introducción a los nanomateriales y ablación láser

## 2.1 Nanomateriales

La nanotecnología es la fusión de múltiples disciplinas científicas incluyendo la física, química, medicina e ingeniería, biología y la combinación de los conocimientos para elaborar materiales con tamaños de 1 a 100 nm [18], se sabe que el comportamiento de la materia puede cambiar significativamente cuando la relación superficie-volumen se incrementa drásticamente, éste hecho confiere a los materiales nanoestructurados nuevas propiedades que podrían ser más favorables, para aplicaciones específicas que aquellas del material en bulto [18].

Podemos tomar como ejemplo el carbono que puede estar presente como grafito o diamante, cada uno con diferentes particularidades físicas y químicas, a partir del grafito es posible obtener grafeno o puntos cuánticos de carbono cada uno con propiedades específicas, que a pesar de ser producidos a partir del grafito poseen propiedades completamente diferentes, el carbono no es el único material que exhibe una variedad de comportamientos según el tamaño de las partículas o la estructura de las mismas, ejemplo de materiales que exhiben este comportamiento son el oro, la plata, el bismuto, el aluminio y el silicio que muestran propiedades diferentes cuando se producen en forma de nanomateriales.

### 2.1.1 Métodos de producción de nanomateriales.

Existen dos enfoques para la síntesis de nanomateriales, de arriba-abajo (top-down) el cual es una vía interesante para acercarse a la nanoescala, comenzando con materiales en bulto (que se encuentran en el régimen de lo macroscópico) y reduciéndolos a las dimensiones a escala nanométrica, este enfoque implica la fragmentación física del material de origen a través de procesos de alta energía, con algunas desventajas como son elevados costos energéticos, una mayor imperfección en la superficie de la nanoestructura y problemas de contaminación en los nanomateriales, un ejemplo de este tipo de enfoque es el molido

mecánico. Por otro lado, el enfoque de abajo-arriba (bottom-up) implica la formación de una nanoestructura mediante el ensamblado de átomos, moléculas u otras nanopartículas, este enfoque tiene más posibilidades de producir nanoestructuras con menos defectos y una composición química más homogénea [19]. De este último enfoque, las técnicas de síntesis de materiales de tamaño nanométrico se pueden dividir en dos grandes grupos:

1. Técnicas de procesos químicos vía húmeda (wet chemical process). Son las que gozan de mayor popularidad por razones operacionales, que permiten la producción a escala industrial como el método sol-gel, tienen desventajas que las vuelven problemáticas, incluso inadecuadas, para ciertos materiales y aplicaciones [19,20].
2. Técnicas de depósito físico en fase de vapor (Physical Vapor Deposition, (PVD)). Como la pulverización (sputtering), difusión en fase de vapor o la ablación láser (Pulsed Laser Deposition, (PLD)), la cual nos permite hacer crecimiento capa a capa, o por la interacción con la superficie del sustrato, tienen la ventaja de que no requieren de un proceso de calcinación final, o de procesos de secado-mojado como en algunos procesos químicos evitando la contaminación por solventes [19,21].

### 2.1.2 Clasificación de los nanomateriales.

La nanotecnología permite la fabricación de diversos materiales nanoestructurados en que la reducción en la dimensión espacial conduce a cambios en las propiedades físicas del sistema. En la mayoría de los casos, la clasificación de los materiales y sistemas nanoestructurados depende del número de dimensiones espaciales que se encuentran en el régimen macroscópico [22].

Los nanomateriales se pueden clasificar en tres tipos:

- A) Nanomateriales de dimensión cero: Las tres dimensiones se ubican en el régimen nanométrico y tienen un tamaño inferior a 100 nm, a este grupo corresponden las

nanopartículas, fullerenos como el mostrado en la figura 9, puntos cuánticos, nanoclusters.

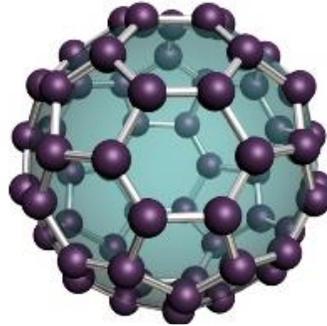


Figura 9. Estructura tridimensional de una buckybola o buckminsterfullereno<sup>[VI]</sup>

B) Nanomateriales de una dimensión: tienen una longitud\* variable conservando dos dimensiones en el régimen nanométrico, a estos corresponden los nanotubos mostrados en la Figura 10, nanovarillas, nanocables y nanofibras.

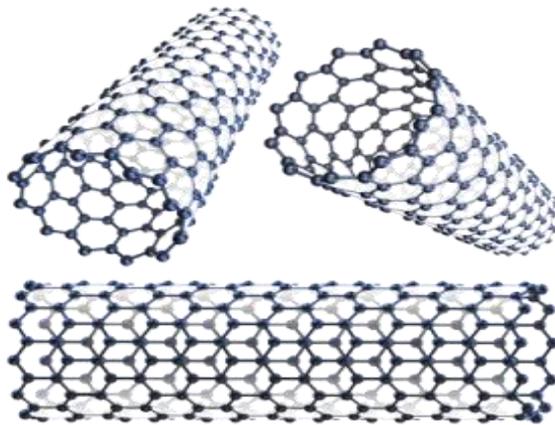


Figura 10. Estructura de nanotubo de carbono<sup>[VII]</sup> de una sola capa.

C) Nanomateriales de dos dimensiones: mantienen una de sus dimensiones con un tamaño menor a 100nm, son los materiales más delgados, lo que significa que

también poseen la superficie específica más alta de todos los materiales, a estos corresponden películas delgadas, monocapas como el grafeno, cuya estructura cristalina se muestra figura 11.

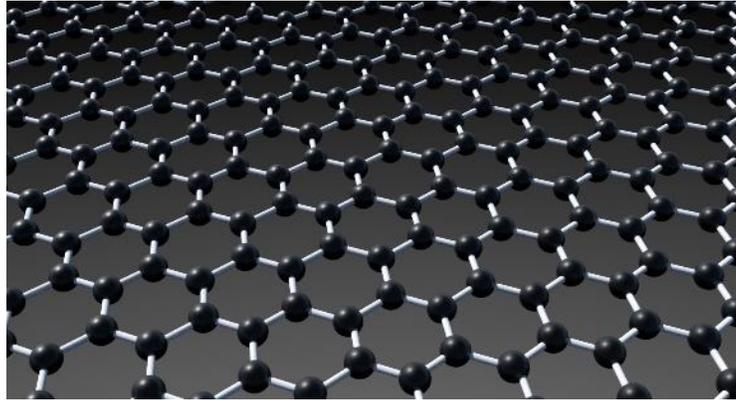


Figura 11. Estructura cristalina del grafeno, constituida por la unión en forma hexagonal de átomos de carbono <sup>[VIII]</sup>.

Cabe mencionar que los nanomateriales ya existían desde hace varios siglos, en particular en el caso de nanopartículas metálicas, la cultura egipcia empleaba nanopartículas de oro en coloides medicinales para conservar la juventud y mantener buena salud [23].

Un ejemplo interesante de bastante interés es la copa de Licurgo del siglo IV d. C., mostrada en la Figura 12, ya que presenta un color verde con la luz reflejada y es de color roja si la luz es transmitida a través de ella, lo que se debe a la presencia de nanopartículas de oro y plata. Un análisis de esta copa muestra que está compuesta de una matriz de vidrio que contiene nanopartículas metálicas (~70nm) de oro y plata en una relación molar aproximada de 14:1 y estas son las responsables de este fenómeno óptico. [2,23]



Figura 12. Copa de Licurgo del siglo IV d. C, presenta un color verde con la luz reflejada y es roja si la luz es transmitida a través de ella. [IX]

Se sabe también que los chinos utilizaban nanopartículas de oro como tinte inorgánico para introducir el color rojo en sus porcelanas desde hace más de mil años. Otro ejemplo es en la coloración en los vitrales medievales, como los presentados en la Figura 13. En cuyo proceso de elaboración tiene lugar un intercambio iónico, nucleación y posterior crecimiento/agregación de nanopartículas metálicas dispersas en la matriz del vidrio, generalmente se emplean óxidos metálicos para la coloración de los vidrios. El desarrollo de esta metodología permitió a los maestros de la época, disponer por primera vez de una herramienta para la obtención de diversas tonalidades de color [2,23].

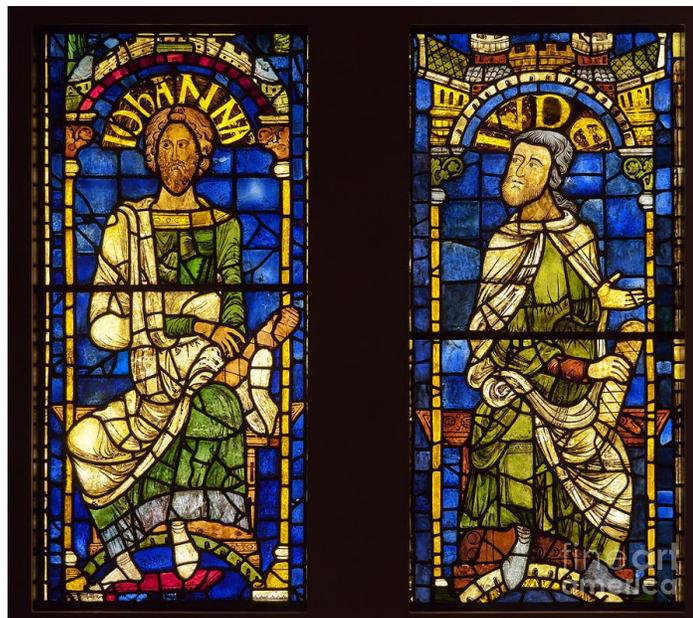


Figura 13. Vitral elaborado en la época medieval [X].

A pesar de que se tenía conocimiento del empleo de nanopartículas metálicas fue hasta 1857 que Faraday realiza el primer estudio sistemático de nanopartículas presentando un estudio de la síntesis y propiedades de coloides de oro.

A lo largo de la historia se han logrado grandes avances en el conocimiento y desarrollo de nanopartículas, se han propuesto diversos métodos de síntesis químicos y físicos con la finalidad de poder manipular su forma y composición.

También los efectos de superficie son de gran importancia ya que se tiene en las nanopartículas aumento de área superficial por unidad de volumen y mayor energía libre superficial en comparación a los sólidos volumétricos, debido a que los átomos en la superficie de las nanopartículas están menos enlazados que el resto de sus átomos al incrementarse su energía libre superficial afectando propiedades como temperatura de fusión y reactividad química. El conocimiento de este tipo de propiedades y características ha permitido aplicar nanopartículas en diversas áreas como la electrónica, la medicina y catálisis, entre otras.

### 2.1.3 Propiedades de los Nanomateriales

La función de las nanopartículas depende de sus propiedades químicas y físicas tales como su composición, el tamaño, la forma, el área superficial específica, la distribución de tamaño y la morfología o topografía de la superficie, la cristalinidad y los defectos, entre otros, algunas de sus propiedades son:

- ***Propiedades ópticas***

Las propiedades ópticas de los nanomateriales son de las más importantes y pueden ser caracterizadas mediante distintas técnicas espectroscópicas. Las propiedades ópticas, como la emisión y la absorción son debidas a transiciones de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción. Los semiconductores y metales muestran grandes cambios en las propiedades ópticas en función del tamaño de las partículas [22].

- ***Propiedades magnéticas***

Las propiedades magnéticas únicas de los nanomateriales resultan de la interacción entre los electrones del material constituyente, en comparación con su contraparte en bulto, debido a la gran proporción de área superficial a volumen de las nanoestructuras, los átomos constituyentes experimentan un acoplamiento magnético diferente con los átomos vecinos, lo que lleva a diferentes propiedades magnéticas [22].

- ***Propiedades electrónicas***

Las propiedades electrónicas de los materiales a nanoescala se deben a distintos mecanismos, como son la dispersión superficial, la reducción de la conductividad eléctrica cuando el tamaño de las nanoestructuras es menor al camino libre medio de los electrones. La naturaleza discreta de los estados de energía se hace evidente cuando el tamaño del sistema se vuelve comparable con la longitud de onda de De Broglie de los electrones. En algunos casos, los materiales conductores se convierten en aislantes a medida que las bandas de energía dejan de superponerse [22].

- ***Propiedades mecánicas***

La dureza y la resistencia mecánica de los materiales cristalinos aumentan con la disminución del tamaño y varían de acuerdo con la estructura que presentan las nanoestructuras [22].

- ***Propiedades catalíticas***

Las nanoestructuras de óxidos de elementos de transición como la plata entre otros exhiben interesantes propiedades catalíticas debido a su gran área superficial. La propiedad catalítica de estos sistemas se mejora decorando estas nanoestructuras con nanopartículas metálicas de oro o platino. La actividad catalítica de un material está directamente relacionada con la rugosidad de su superficie [22].

- ***Propiedades termodinámicas***

El cambio de la energía superficial de los nanomateriales produce un aumento en la capacidad calorífica, disminución de la temperatura de fusión, aumento en el coeficiente de expansión térmica, disminución en la temperatura de transición de fase [22].

## 2.2 Ablación Láser

La interacción de la luz con la materia es un proceso utilizado para la de producción de nanomateriales que se implementó poco después de la aparición del primer láser de Rubí en 1960 por Theodore Maiman, dicha interacción depende de propiedades optoelectrónicas y termodinámicas del material, así como de la energía y duración del pulso láser [24].

Un láser se caracteriza por su monocromaticidad, coherencia tanto espacial como temporal y alta intensidad, estas propiedades han permitido emplearlo en una variedad de aplicaciones, que van desde el lector de discos compactos, impresoras láser hasta la espectroscopía. Entre estas aplicaciones se encuentra la ablación láser, la cual es un proceso que consiste en la remoción de material de la superficie de un sólido resultado de la interacción láser-materia, este fenómeno se produce cuando un haz de luz láser incide sobre un material, una fracción de la energía es reflejada y otra es absorbida. Durante el tiempo de irradiación (duración del pulso), hay conducción de calor desde la superficie hacia el interior del material (denominado blanco), la energía láser depositada en la superficie del sólido es absorbida y, si la energía es lo suficientemente alta se produce una rápida evaporación o sublimación del material. La nube de material evaporado o sublimado a energías suficientemente altas alcanza la ionización y por lo tanto formación de un plasma [25].

Los parámetros que determinan la cantidad de material removido del blanco están determinados por los parámetros del haz láser como son la longitud de onda, la energía y duración del pulso, así como por las propiedades térmicas y ópticas del material. Las longitudes de onda que son utilizadas van desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, dependiendo de las características del material, la energía depositada excita electrones tanto libres como transiciones electrónicas o vibracionales en átomos, moléculas ionizadas o defectos ópticamente activos [25,26].

Actualmente se han desarrollado diversos modelos teóricos para tratar de describir distintos aspectos del proceso de ablación láser, pero aún no se cuenta con un modelo que describa completamente dicho proceso.

### 2.2.1 Ablación Láser en Medio Líquido.

A diferencia de la ablación en gas o aire, el medio líquido causa que la pluma de plasma esté más fuertemente confinada, bajo condiciones extremas de temperatura de 5,000- 25,000 K y presiones de cientos de atmósferas, lo que puede afectar en gran medida las propiedades termodinámicas y cinéticas del plasma [27].

En la interface pluma-líquido, la elevada temperatura provoca ionización y vaporización, dando como resultado la creación de una burbuja de cavitación; las reacciones químicas pueden tener lugar dentro del volumen de la burbuja, en la interfaz pluma-líquido o dentro del líquido.

Conforme la pluma se expande, se formarán dos ondas de choque, una en el blanco y otra que viaja a través del líquido y que se desplazan en dos direcciones opuestas. Durante este proceso las nanoestructuras se formarán por procesos de nucleación y crecimiento dentro del plasma.

Posteriormente, la pluma se expande y se enfría adiabáticamente liberando su energía al medio líquido y al blanco, y con ello se extingue. Por otro lado, debido a la expansión del plasma, alrededor de la pluma se genera una burbuja de cavitación que rodea al material ablacionado, la burbuja se expande y su temperatura y presión disminuyen. Esta burbuja alcanza su tamaño máximo cuando el gas dentro de ella entra en equilibrio con el líquido circundante; entonces la burbuja comienza a colapsar. Tras el colapso de la burbuja de cavitación se genera una segunda onda de choque. Finalmente, cuando colapsa la burbuja de cavitación las especies del material se distribuyen de manera homogénea en el líquido [28].

- ***Evolución temporal del proceso de ablación láser en medio líquido***

La evolución temporal de este proceso mostrada en la figura 14 consiste en:

*Propagación del pulso láser en el líquido ( $t < 0$ ):* Para poder alcanzar la superficie del blanco el pulso láser debe atravesar el líquido sin absorberse en el mismo.

*Absorción del pulso ( $t=0$  a  $t=t_p$ ):* una vez que el pulso interacciona con la superficie del blanco ( $t=0$ ), debido a la alta densidad de fotones, ocurren procesos de absorción lineal y no lineal que dan lugar a la absorción de la energía del haz en un espesor del blanco de unas cuantas micras; parte del pulso láser será absorbido por el material ablacionado produciendo fotoionización de este durante el tiempo de duración del pulso láser ( $t_p$ ) formando un plasma.

*Expulsión del material ablacionado ( $10^{-12}$  s <  $t$  <  $10^{-10}$  s):* durante este periodo de tiempo ocurre el desprendimiento de material de la superficie del blanco debido a efectos térmicos y mecanismos coulombianos, que tienen lugar en una región menor al área en que se enfoca el haz láser.

*Expansión y extinción del plasma ( $10^{-10}$  s <  $t$  <  $10^{-7}$  s):* en estas escalas de tiempo debido al confinamiento del plasma por el líquido se detiene la expansión del plasma que eventualmente lleva a su extinción transfiriendo su energía al medio líquido evaporándolo debido a su alta temperatura lo que da lugar a la formación de una burbuja.

*Expansión y colapso de la burbuja de cavitación ( $10^{-6}$  s <  $t$  <  $10^{-4}$  s):* la burbuja se expande y como resultado su temperatura decrece y su presión interna disminuye a un valor que es menor a la presión del líquido circundante, la burbuja colapsa generando una onda de choque.

*Crecimiento de las nanopartículas ( $t > 10^{-4}$  s):* Después de que se genera la onda de choque debido al colapso de la burbuja de cavitación, el sistema alcanza condiciones de equilibrio favoreciendo la formación de nanoestructuras. Este proceso termina con la liberación de nanoclusters en el líquido y la formación de una solución coloidal; el nanomaterial obtenido interacciona y en algunos casos reacciona con las moléculas del solvente circundante produciendo nuevos compuestos que contienen átomos tanto del blanco como del líquido.

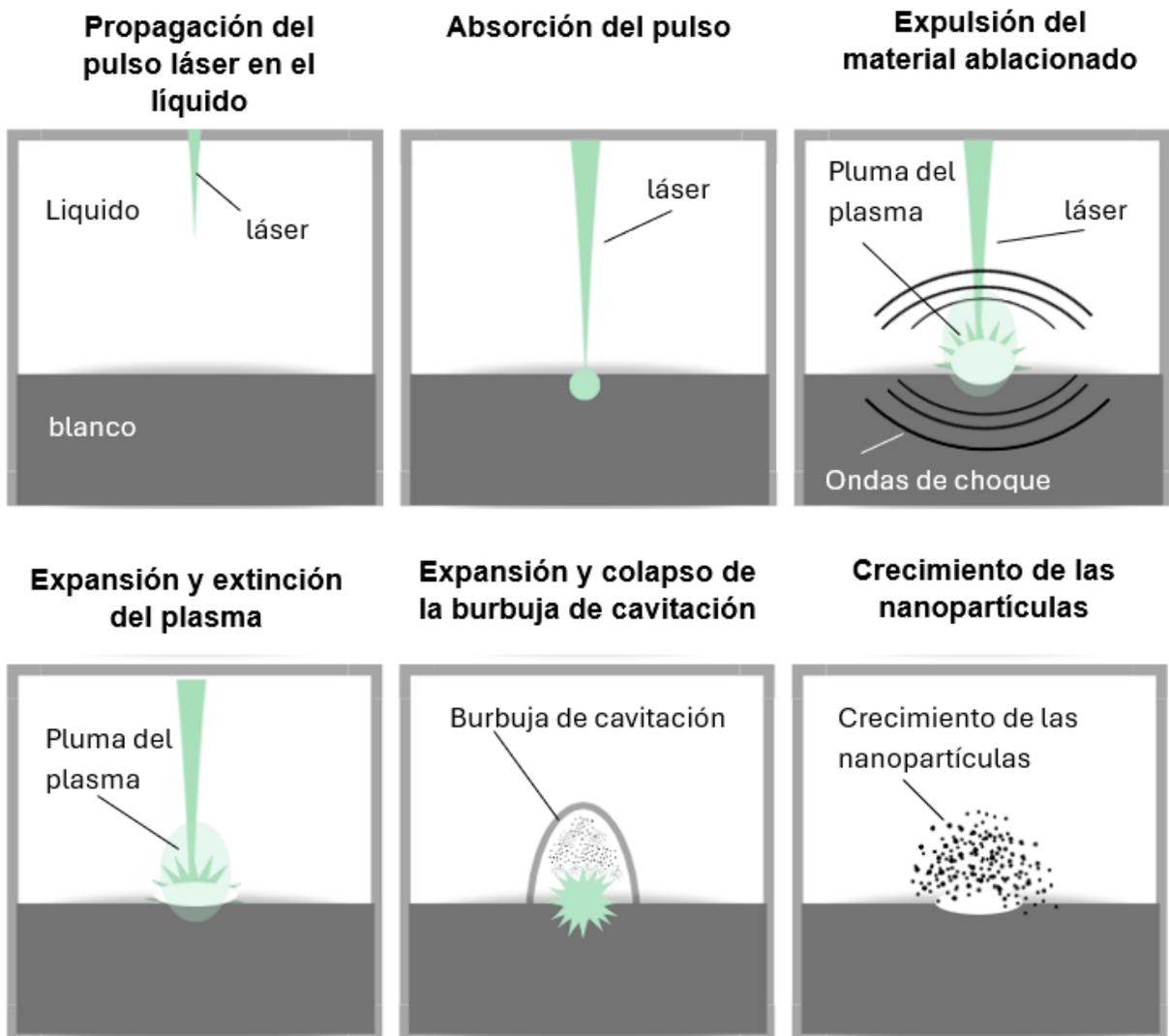


Figura 14. Evolución temporal del proceso de Ablación Láser en Líquidos.<sup>12</sup>

### 2.2.2 Ablación Láser en Líquidos en presencia de un campo ultrasónico.

Debido a la versatilidad de la técnica es posible combinarla con otros métodos, se ha investigado su combinación con campos ultrasónicos resultando en la producción más eficiente de nanomateriales, Sasaki y colaboradores han realizado un estudio sistemático de los efectos sobre los nanomateriales producidos [7,8], encontrando tasas de producción más eficientes de nanopartículas así como una mejora de su cristalinidad, mayor velocidad de síntesis y un aumento del tamaño de las nanopartículas demostrando que el ultrasonido no

solo genera dispersión sino que produce cambios importantes en la morfología de las nanoestructuras obtenidas [1].

El ultrasonido ha sido empleado desde hace tiempo para limpiar superficies y recientemente se ha aplicado para obtener nanoestructuras de diferentes materiales con diversas formas, como nanotubos, nanovarillas, fullerenos, nanoesferas. También se ha utilizado para producir nanoláminas de grafito mediante un mecanismo de exfoliación [29]. El fenómeno físico responsable de estos procesos ultrasónicos son las ondas acústicas, que se transforman en ondas que generan zonas de alta y baja presión en un medio líquido como el agua. En las regiones de baja presión, se forman burbujas que crecen hasta un diámetro de 100 micras antes de colapsar repentinamente en condiciones extremas alcanzando temperaturas que oscilan entre los 5 000- 25 000 K y presiones de unos cientos de atmósferas [27], el fenómeno que es altamente no lineal y tiene tiempos de duración de algunas micras se conoce como cavitación [1]; los campos de ultrasonido producidos dentro de una cuba de baño ultrasónico son bastante complicados, pero se pueden identificar las regiones de alta y baja presión.

### 2.3 Nanomateriales basados en Carbono

El carbono es un elemento excepcional debido a que puede generar diferentes alótropos en su forma pura. En cada una de sus formas alotrópicas, el carbono tiene características únicas. Cada una de sus formas resultan de los diferentes tipos de hibridación de los átomos de carbono que dan lugar a las diferentes formas cristalinas de este elemento. Además de las diferencias encontradas, resultan sorprendentes las propiedades que presentan diversas estructuras de tamaño nanométrico formadas exclusivamente por carbono.

Desde el descubrimiento de algunos de los alótropos del carbono como el grafeno, el fullereno C<sub>60</sub> y los nanotubos de carbono, el estudio de las propiedades y aplicaciones de las formas nanoalotrópicas del carbono se ha convertido en un activo campo de investigación. [16].

## ▪ *Grafeno*

Por mucho tiempo la existencia de capas de grafito de un átomo de espesor permaneció en el campo de la teoría y fue hasta el 2004 cuando los físicos Andre Geim y Konstantin Novoselov lograron obtener láminas de grafeno por medio de un proceso físico sencillísimo, que consiste en desprenderlas del grafito con cinta adhesiva transparente [30]. El grafeno, mostrado en la figura 15, es una estructura cristalina bidimensional, una vez obtenido el grafeno, Geim y Novoselov fabricaron con él un tipo especial de transistor y llevaron a cabo muchos experimentos para explorar sus propiedades físicas, en particular el comportamiento de las corrientes eléctricas en el grafeno. Esto desencadenó un auge mundial de investigaciones sobre el grafeno que no da señales de disminuir [31].

Lo que hace tan valioso al grafeno es un conjunto de propiedades físicas muy particulares, como son: alta conductividad tanto eléctrica como térmica, es un material elástico y flexible, pero a la vez con alta dureza y resistencia, por tener un grosor de un solo átomo, es un material completamente transparente, puede generar electricidad por exposición a la luz solar.

Por mencionar algunas de sus aplicaciones están las pantallas flexibles, los circuitos electrónicos flexibles, los recubrimientos anticorrosivos, los paneles solares muy eficientes, los sistemas de secuenciación de ADN y biosensores.

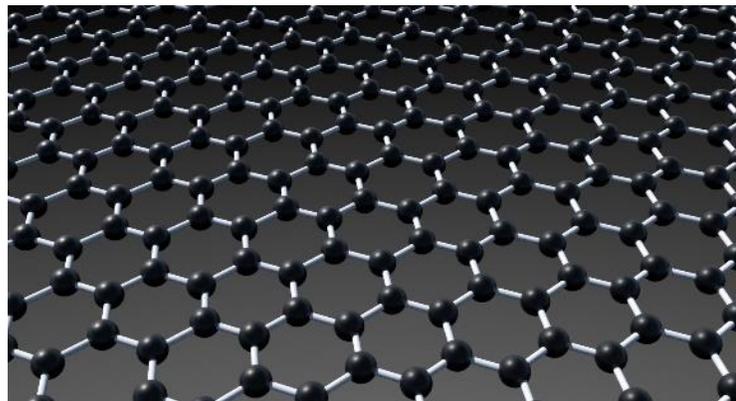


Figura 15. Estructura cristalina del grafeno, constituida por la unión en forma hexagonal de átomos de carbono [VIII].

- **Fullerenos**

En 1985 los investigadores Curl, Kroto y Smalley lograron sintetizar por primera vez el fullereno  $C_{60}$ , cuya estructura icosaédrica fue descrita teóricamente por Osawa en 1970 [32]. Los fullerenos son estructuras moleculares cerradas formadas únicamente por átomos de carbono en las que se presentan arreglos en forma de anillos de 4 a 7 átomos con forma de esfera como se muestra en la figura 16 es similar a un balón de fútbol. Dentro de las propiedades que tienen este tipo de nanoestructuras están su alta conductividad eléctrica y térmica, alta resistencia a la tensión, forman un material muy dúctil, son relativamente inertes a las reacciones químicas. Dentro de sus aplicaciones están la administración de fármacos, en este caso los fullerenos deben ser modificados químicamente para que contengan otros átomos fuera o dentro de la esfera, los fullerenos generalmente cambian sus propiedades bajo la acción de la luz ultravioleta por lo que pueden tener aplicaciones ópticas como fotolitografía [33].

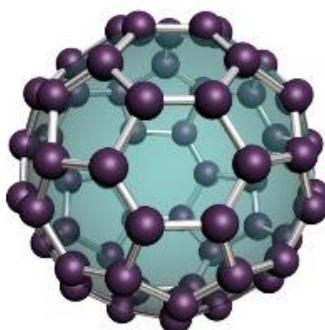


Figura 16. Estructura tridimensional de una buckybola o buckminsterfullereno<sup>[VI]</sup>

- **Nanotubos**

En 1991 Sumio Iijima obtuvo por primera vez, mediante vaporización de grafito por descarga de arco eléctrico en atmósfera de gas noble, unas estructuras microscópicas con forma de aguja, que hoy conocemos como nanotubos de carbono, que también habían sido descritos con anterioridad, en 1952, por los investigadores rusos Radushkevich y Lukyanovich. Su estructura, mostrada en la figura 17, tiene como origen una lámina de

grafeno enrollada sobre sí misma. Debido al grado de enrollamiento, y la manera como se conforma la lámina original, muestran distinto diámetro y geometría interna. [34].

Existen diferentes tipos de nanotubos de carbono en función de las capas de grafito que los forman, estos pueden ser nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT's por sus siglas en inglés) y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT's) que pueden considerarse como capas de grafeno enrolladas concéntricamente donde cada átomo de carbono está unido con otros tres mediante hibridación  $sp^2$ . Poseen las mismas propiedades básicas de los buckybola, pero al ser alargados, son mejores conductores de la electricidad en la dirección axial.

Dentro de sus usos destaca la fabricación de materiales nanocompuestos con propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas únicas, en sistemas de electrónica molecular, biosensores de alta sensibilidad, sistemas de almacenamiento de energía [35].

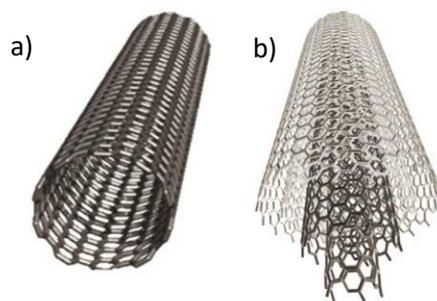


Figura 17. Estructura cristalina de a) nanotubo de carbono de pared simple y b) nanotubo de carbono de pared múltiple [VI].

#### ▪ ***Nanoespuma de carbono***

La nanoespuma de carbono fue descubierta en 1997 por Andrei V. Rode y colaboradores en la Australian National University en Canberra, Australia [36] y consiste en un ensamblado de cúmulos de baja densidad de átomos de carbono, mantenidos en una red tridimensional amorfa. Cada cúmulo es de aproximadamente 6 nm de ancho, y contiene aproximadamente 4000 átomos de carbono, unidos en hojas similares a las del grafito, pero con una curvatura negativa debido a la inclusión de heptágonos.

La nanoespuma de carbono, mostrada en la figura 18, es uno de los materiales sólidos más ligeros que se conocen en la actualidad, con una densidad de  $\sim 2 \text{ mg/cm}^3$ . Tiene un área superficial extremadamente alta y es un buen aislante eléctrico. Es altamente transparente, muy quebradizo y puede soportar temperaturas muy altas. Más interesante aún, la nanoespuma de carbono contiene electrones desapareados que dan lugar al ferromagnetismo en el material recién preparado a temperatura ambiente que tiende a desaparecer con el tiempo. Sin embargo, la propiedad ferromagnética de la nanoespuma de carbono se conserva a temperaturas más bajas, por debajo de 90 K. Se espera que una propiedad magnética intrínseca tan inusual de un material de carbono tenga tremendas aplicaciones en el campo de los dispositivos basados en espintrónica y en biomedicina para la obtención de imágenes [37].

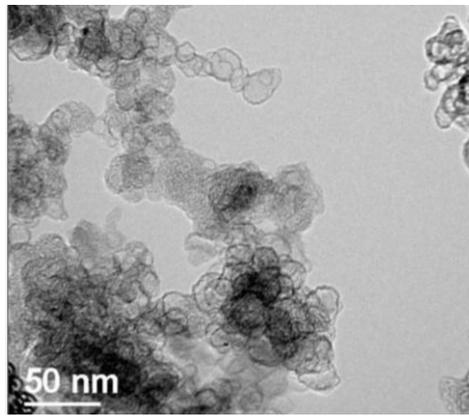


Figura 18. Micrografía TEM de nanoespuma de carbono.

- ***Puntos cuánticos***

Los puntos cuánticos de carbono son una clase naciente de nanomateriales de carbono con propiedades fisicoquímicas y ópticas sobresalientes, en los cuales los efectos de confinamiento cuántico aparecen, con un tamaño de 2 a 10 nm, son una alternativa no tóxica y barata para varias aplicaciones entre ellas imagenología, sensores, fotónica y catálisis. Fueron descubiertos por primera vez por Xu y colaboradores en 2004 [38], accidentalmente durante la purificación de nanotubos de carbono de pared simple. Este descubrimiento

provocó extensos estudios para explotar las propiedades de fluorescencia de los puntos cuánticos de carbono. Como una nueva clase de nanomateriales de carbono fluorescentes, mostrados en la figura 19, los puntos cuánticos de carbono poseen las atractivas propiedades de alta estabilidad, buena conductividad eléctrica, baja toxicidad y propiedades ópticas interesantes [39].



Figura 19. Suspensión coloidal irradiada con un láser de longitud de onda de 420 nm, se observa emisión luminiscente por la presencia de puntos cuánticos.

# CAPÍTULO 3. Síntesis de Nanoestructuras de Carbono por el método de Ablación Láser en Líquidos

---

En esta sección se describe el procedimiento experimental de la síntesis de las nanoestructuras y se describen los métodos de caracterización que se emplearon.

## 3.1 Arreglo experimental.

La obtención de las nanoestructuras se llevó a cabo empleando el arreglo mostrado en la figura 20, como se mencionó, es una técnica sencilla, en la cual se hace incidir pulsos láser sobre un blanco de carbono con la finalidad de ablacionar material del blanco, el cual se encuentra inmerso en un líquido. Los parámetros de irradiación tales como, la longitud de onda del haz incidente, el tiempo de ablación, la energía del pulso laser es de gran importancia para la producción de nanoestructuras.

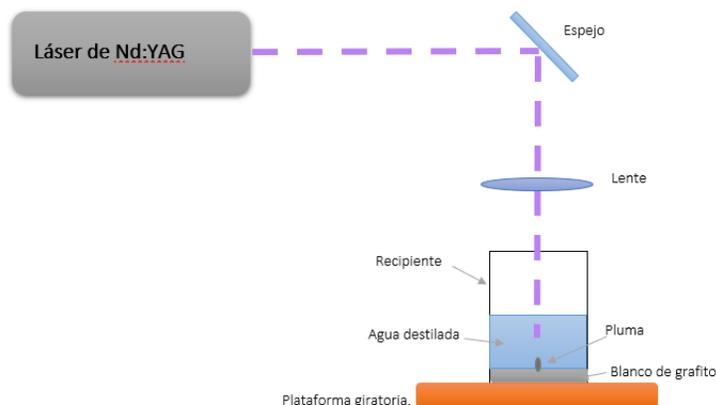


Figura 20. Diagrama esquemático del arreglo experimental.

Como se muestra en el esquema anterior se empleó un láser de Nd: YAG, el haz fue direccionado con la ayuda de espejos 100% reflejantes y fue enfocado sobre la superficie del

blanco mediante una lente con una distancia focal de 120 mm, la lente fue colocada de tal modo que la distancia de la lente a la superficie del blanco se pudiera variar con la finalidad de poder obtener diferentes diámetros de enfoque y en consecuencia distintas densidades de energía, que se definen como el cociente de la energía por pulso entre el área de enfoque (denominada fluencia).

$$Fluencia = \frac{Energía}{área}$$

Posteriormente el blanco de grafito se colocó dentro de un recipiente cilíndrico de vidrio con un diámetro interno de 2.5 cm y posteriormente se agregaron 10 ml de agua destilada. Para el caso de los experimentos realizados en ausencia de campos ultrasónicos el recipiente se colocó sobre una plataforma giratoria a una velocidad constante con el fin de evitar la formación de un cráter en el blanco; el tiempo de ablación fue de 10 min (6,000 pulsos), operando a 10 Hz para cada una de las muestras.

El equipo láser que se empleó para realizar la ablación es un láser pulsado de estado sólido Nd: YAG, el láser emite en 3 longitudes de onda: 1064 nm como longitud fundamental, 532 nm y 355 nm, en este tipo de láseres es posible elegir su longitud de onda. Se ha reportado la producción de nanoestructuras de carbono empleando esta técnica con una longitud de onda de 532 nm [6], en este caso se eligió la emisión en 1064 nm para poder estudiar el efecto de esta variable en las nanoestructuras producidas, la duración de pulso fue de 5 ns, trabajando a una frecuencia de repetición de 10 Hz, la energía por pulso fue de 348.2 mJ. Se empleó un blanco de grafito policristalino comercial de alta pureza (99,99%), con diámetro de 2.5 cm y espesor de 0.6cm y el medio líquido empleado fue agua destilada.

### 3.1.1 Efecto de la fluencia sin ultrasonido.

Inicialmente se realizaron experimentos en ausencia de campo ultrasónico con el fin de determinar el efecto que tenía la variación de la fluencia en la producción de las nanopartículas, las diferentes fluencias se obtuvieron variando el grado de enfoque del láser sobre la superficie del blanco, se midió el área de enfoque empleando un microscopio digital previamente calibrado usando el software del microscopio, en el presente trabajo el spot se

mide una vez que se finalizó el proceso de ablación para cada una de las muestras, por la manera en la cual se realiza la medición del área de enfoque, el material y el líquido no tienen un impacto importante en la medición, ya que se realiza de manera directa en el blanco. Las condiciones experimentales empleadas se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales para la síntesis de nanoestructuras en ausencia de ultrasonido.

Muestra	Energía (mJ)	Distancia superficie del blanco- lente (cm)	Diámetro del Spot (cm)	Área de enfoque (cm <sup>2</sup> )	Fluencia (J/cm <sup>2</sup> )
NPs C M-6(SU)	34.8	13.0	0.12	0.011	3.0 ± 0.03
NPs C M-7(SU)	34.8	13.5	0.10	0.008	4.5 ± 0.04
NPs C M-5(SU)	34.8	14.0	0.08	0.005	7.3 ± 0.05

### 3.1.2 Efecto del campo ultrasónico.

Una vez determinada la fluencia óptima con la cual se obtenían nanoestructuras con las características estructurales y ópticas buscadas, esto es aquellos nanomateriales que cumplan con las características de puntos cuánticos, en este caso al emplear grafito como blanco, nos interesa obtener nanomateriales que estén constituidos de pocas capas de grafeno, en los espectros Raman se puede observar que se tienen los picos característicos del grafeno, aunque en términos generales los espectros son muy similares algunas diferencias son evidentes, por ejemplo la intensidad y forma de la banda 2D es diferente en cada caso, además la forma de la banda G y la relación de intensidad de las bandas G y D también son diferentes, en el caso de los experimentos realizados a una fluencia de 4.5 J/cm<sup>2</sup> se observó que la relación de intensidades 2D/G es más alta lo cual sugiere un menor apilamiento de capas de grafeno, quiere decir un contenido más alto de grafeno, mientras que para el resto de las fluencias la relación de intensidades se obtenía mayor apilamiento de capas de grafeno, posteriormente se procedió a realizar los experimentos en presencia de un campo ultrasónico empleando un baño ultrasónico comercial que trabaja a una potencia variable que va desde 20 a 100 W y a dos frecuencias diferentes, 37 y 80 KHz. El recipiente conteniendo el blanco y el líquido se colocó dentro del baño de ultrasonido.

- Efecto de la Potencia del campo ultrasónico.

Para este caso se utilizaron dos potencias, 30 y 100 Watts, manteniendo la frecuencia fija en 37 kHz, las condiciones se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Características del campo ultrasónico, para la síntesis realizada a potencia variable.

Muestra	Frecuencia (kHz)	Potencia (W)
NPs C M- 9 (CU)	37	100
NPS C M-10 (CU)	37	30

- Efecto de la Frecuencia del campo ultrasónico.

Se realizaron experimentos manteniendo fija la potencia en 100 W a dos valores de frecuencia, 37 y 80 kHz, las condiciones de síntesis se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Características del campo ultrasónico, para la síntesis realizada a frecuencia variable.

Muestra	Frecuencia (kHz)	Potencia (W)
NPs C M- 9 (CU)	37	100
NPs C M-11 (CU)	80	100

### 3.2 Caracterización del material obtenido

Una vez obtenidas las nanoestructuras de carbono en soluciones coloidales, se caracterizaron de la siguiente manera: para la observación y caracterización de la morfología de las nanoestructuras se realizó Microscopía Electrónica de Barrido; Espectroscopía Raman, para estudiar las características vibracionales de las nanoestructuras; Espectroscopía Ultravioleta-Visible para el estudio de las propiedades ópticas de los coloides; fotoluminiscencia para la caracterización de la emisión fotoluminiscente de los

coloides de carbono con y sin ultrasonido, se determinó la forma y tamaño de las nanoestructuras empleando Microscopía Electrónica de Transmisión. Con la información obtenida se analizó el efecto de los diferentes parámetros experimentales en las propiedades de las nanoestructuras de carbono.

### 3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido.

La Microscopía Electrónica de Barrido permite la observación y caracterización superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, dando información sobre las características morfológicas superficiales de la muestra, adicionalmente si se cuenta con una sonda de energía dispersiva de rayos X se puede determinar la composición química. Una de sus características más importantes es su alta resolución espacial (de 20 a 50 Å), así como la apariencia tridimensional de las imágenes producto de una gran profundidad de campo.

Estos microscopios trabajan en condiciones de alto vacío con un haz de electrones para generar la imagen, las partes esenciales del microscopio son: columna electroóptica, consola de control y sistema de adquisición de imágenes, mostradas en la figura 21.

En esta técnica los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de  $10^{-7}$  Torr. En ella el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas mediante los cuales el diámetro del haz disminuirá hasta tener un diámetro de aproximadamente 2nm, al mismo tiempo la intensidad de corriente disminuye, derivado de esta disminución de corriente existirá una menor cantidad de electrones primarios.

El haz electrónico con estas últimas características es desplazado sobre la superficie de la muestra barriendo la superficie de manera uniforme con continuas idas y venidas, esta modalidad se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento.

Una vez que los electrones incidentes interactúan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales como son:

- Electrones secundarios: que proporcionan información morfológica superficial de la muestra.
- Electrones retrodispersados: generan una imagen con diferente brillantez en función de la composición química superficial.
- Espectrometría de energía dispersada de Rayos X: detecta los rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la muestra.

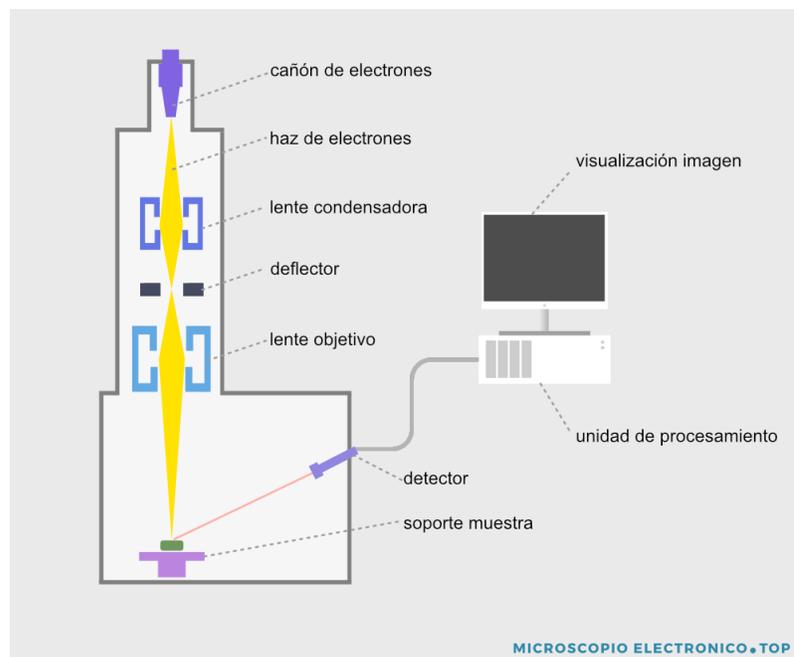


Figura 21. Partes del Microscopio Electrónico de Barrido [X1].

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que permite caracterizar una gran variedad de materiales, como nanoestructuras, aleaciones metálicas, polímeros, minerales, fibras, películas delgadas, biomateriales [40].

### 3.2.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que permite caracterizar las propiedades vibracionales de un material, es extremadamente sensible a la estructura geométrica y al tipo de enlaces de las moléculas. Incluso pequeñas diferencias en la estructura geométrica conducen a diferencias significativas en los espectros Raman observados de una molécula, se produce a partir de la manera en que la luz incidente es dispersada por la materia.

El análisis mediante la espectroscopía Raman se basa en el estudio de la luz dispersada por un material cuando sobre este incide un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia de la luz incidente.

En espectroscopía Raman se hace incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, para posteriormente examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente y solo una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia. La luz con la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre las propiedades vibracionales de la muestra. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la estructura molecular de la muestra y se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias  $\nu_0 + \nu_r$  y  $\nu_0 - \nu_r$ , son las frecuencias Raman, características del material bajo estudio [41].

En espectroscopia Raman se pueden distinguir los siguientes casos:

- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes de la interacción y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh.
- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta del incidente, se dice que el choque es inelástico (existe

transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden ocurrir dos procesos:

- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor al incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 - \nu_r$  a este proceso se le conoce como dispersión Raman Stokes.
- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula inicialmente antes de la interacción no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después de la interacción pasa a este estado; el fotón es dispersado con una frecuencia  $\nu_0 + \nu_r$  que se denomina dispersión Raman anti-Stokes, cada uno de los procesos mencionadas anteriormente se muestran en la figura 22. Cada material tendrá un conjunto de valores  $\nu_r$  característicos de su estructura atómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman.

El espectro Raman representa la intensidad de la luz dispersada en función de la diferencia entre la frecuencia respecto a la frecuencia incidente, que se denomina desplazamiento Raman y tiene unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .

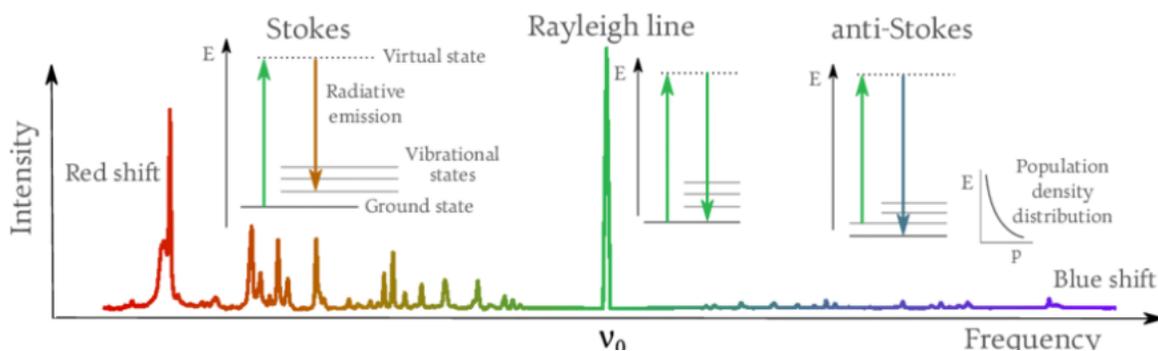
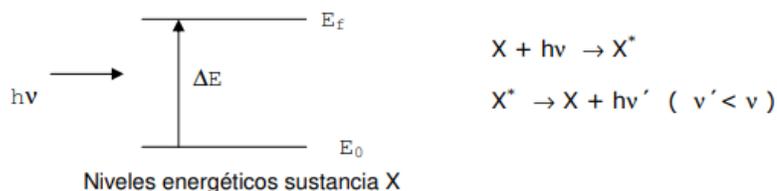


Figura 22. Procesos de dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes [XII].

### 3.2.3 Espectroscopía Ultravioleta Visible

La espectroscopía UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 200 y 700 nm) que es absorbida o transmitida a través de una muestra. La cantidad de radiación absorbida y/o transmitida depende de la composición de muestra y la concentración de cromóforo presente, en general se considera una técnica no destructiva [42].

Todas las técnicas de absorción suponen que cuando la radiación incide sobre una muestra se produce la absorción parcial de la radiación debido a transiciones entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ion, pasando al estado excitado, mientras que el resto de la radiación es transmitida.



El cambio en la energía ( $\Delta E$ ) es característico de los niveles energéticos de cada sustancia, lo que proporciona información cuantitativa de la estructura electrónica de la muestra, esta técnica emplea un Espectrofotómetro, Figura 23.

La proporcionalidad entre intensidad de luz absorbida o transmitida y la concentración del analito está determinada por la ley de Lambert-Beer [42]:

$$I = I_0 e^{-A}$$

Donde:

$A$ : absorbancia,

$I_0$ : intensidad de la luz incidente,

$I$ : intensidad de la luz transmitida,

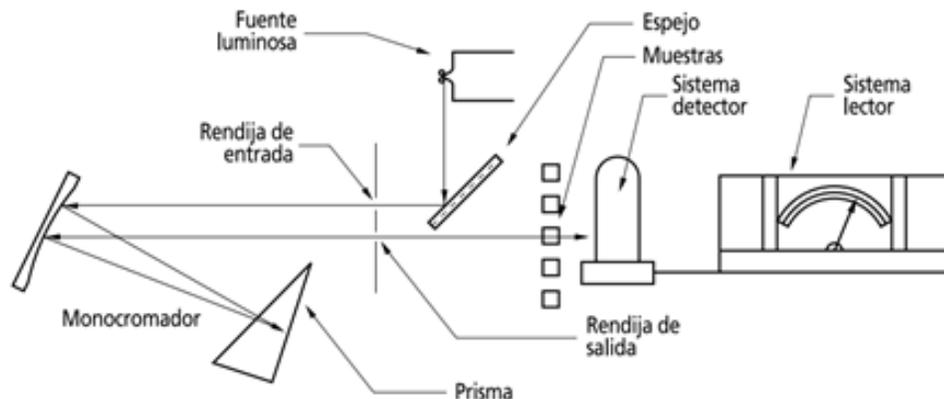


Figura 23. Diagrama esquemático de un Espectrofotómetro [XIII].

### 3.2.4 Fotoluminiscencia

La espectroscopía de fotoluminiscencia es un método que permite conocer la estructura electrónica de los materiales. En este caso la luz es dirigida sobre una muestra, donde es absorbida e imparte exceso de energía al material en un proceso llamado foto-excitación. Una forma en que este exceso de energía puede ser disipado por la muestra es a través de la emisión de luz, o luminiscencia. En el caso de la foto-excitación, esta luminiscencia se denomina fotoluminiscencia. Esto da como resultado un espectro de emisión debido al decaimiento desde los distintos niveles de energía que fueron excitados [43].

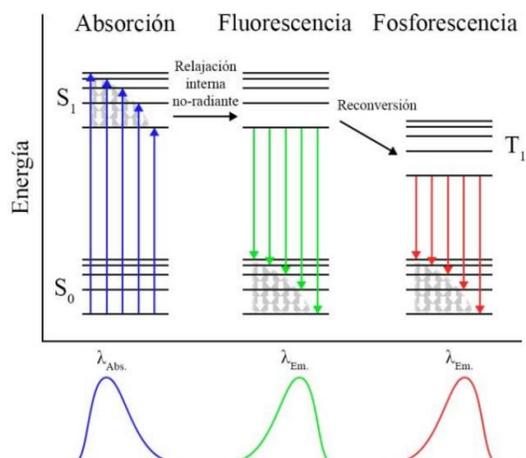


Figura 24. Diagrama de Jablonski donde se representan las principales transiciones energéticas que dan lugar a la fluorescencia y fosforescencia [XV].

La foto-excitación consiste en transiciones electrónicas que provocan que los electrones del material se muevan hacia estados excitados permitidos. Cuando estos electrones regresan a su estado de equilibrio, el exceso de energía se libera y puede o no incluir la emisión de luz, quiere decir que ocurren transiciones radiativas o no radiativas. La energía puede ser disipada por la muestra a través de la emisión de luz, o fotoluminiscencia, lo anterior se muestra esquemáticamente en la figura 24.

La energía del fotón emitido es una medida directa de la diferencia de energía entre los orbitales o bandas involucradas, este fenómeno no se observa en los metales ya que estos tienen un continuo de estados electrónicos.

La fotoluminiscencia se analiza generalmente con un Fluorómetro, los principales componentes ópticos de este instrumento son: una lámpara que proporciona la luz utilizada para la excitación, la muestra, dos monocromadores, uno para la excitación y otro para la emisión y un detector, mostrados en la figura 25 [43].

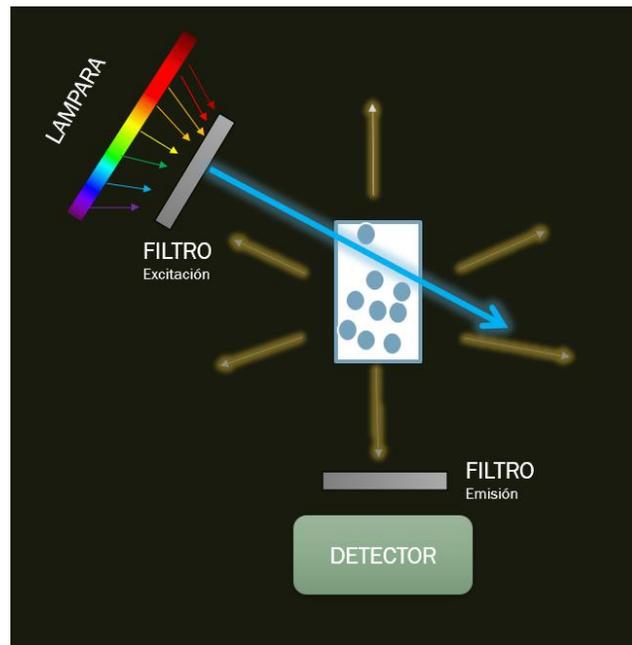


Figura 25. Esquema típico que muestra los componentes de un Fluorómetro

### 3.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.

La Microscopía Electrónica de Transmisión, es una herramienta de caracterización estructural de alta resolución espacial, opera con los principios básicos de un microscopio óptico, pero usando un haz de electrones en lugar del haz de luz visible, esto se debe a que éstos tienen una longitud de onda del orden de picómetros, lo que hace posible alcanzar resoluciones mucho mayores que un microscopio electrónico de barrido. Tiene la posibilidad de examinar las características estructurales de los materiales tales como la forma y tamaño de las nanoestructuras. Con un diseño avanzado, los microscopios electrónicos de transmisión modernos permiten ver defectos de red, átomos e incluso su movimiento [44].

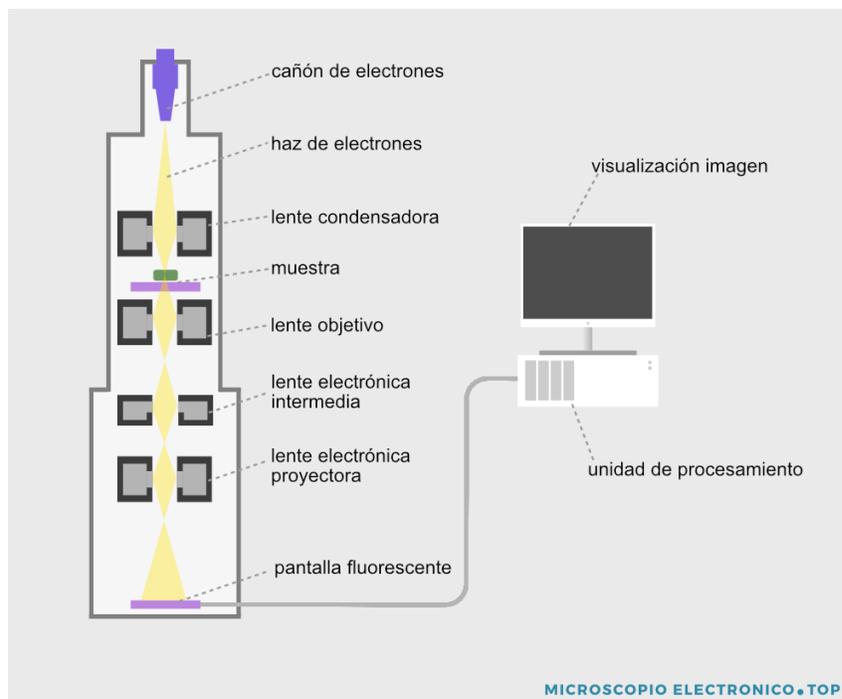


Figura 26. Partes del Microscopio Electrónico de Transmisión [XIII]

En la figura 26 se muestran las partes principales de un microscopio electrónico de transmisión las cuales son:

*Cañón de electrones:* emite los electrones que atraviesan la muestra bajo estudio para crear una imagen de muy alta amplificación, normalmente se utiliza un filamento de tungsteno.

*Ánodo:* se utiliza para acelerar a los electrones y es polarizado mediante una fuente de alto voltaje.

*Lentes magnéticas:* son bobinas electromagnéticas que se utilizan para dirigir y enfocar el haz de electrones en la muestra.

*Sistema de vacío:* es una parte muy importante del microscopio electrónico, debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, las presiones son del orden de  $7.5 \times 10^{-8}$  torr en el interior de un microscopio de estas características.

*Placa fotográfica o pantalla fluorescente:* es el detector que se coloca detrás de la muestra que se está observando para visualizar una imagen con alta amplificación (típicamente amplificada hasta 800 mil veces).

*Sistema de adquisición de imágenes:* que despliega la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora [44].

## CAPÍTULO 4. Análisis y discusión de resultados.

---

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos de la caracterización de las nanoestructuras preparadas utilizando los métodos mencionados anteriormente, lo que permitirá determinar el efecto que tiene la variación de los diferentes parámetros experimentales en las propiedades de las nanoestructuras obtenidas.

Como se observa en la figura 27, los coloides obtenidos mostraron una coloración característica dependiendo de los parámetros de preparación, se observa una tonalidad café con distinta coloración, característica del carbono nanoestructurado, la cual es más clara u oscura al cambiar los parámetros. Esto se debe a que al interaccionar la luz con las nanoestructuras ocurre la absorción de radiación electromagnética en la región visible y UV cercano del espectro electromagnético, se puede especular que la coloración de los coloides puede atribuirse a la cantidad y tamaño de nanoestructuras obtenidas, para el caso de la fluencia más baja hay menor cantidad de nanopartículas en comparación de las elaboradas a una mayor fluencia, es importante destacar que la estabilidad de los coloides es de dos meses y cada muestra se caracterizó aproximadamente al mismo tiempo.

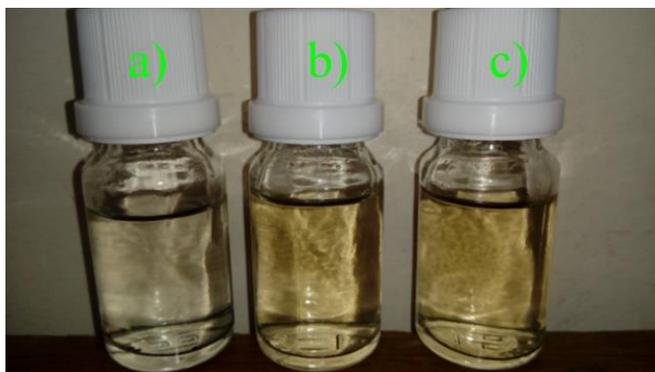


Figura 27. Coloides de nanoestructuras de carbono obtenidos por ablación láser en medio líquido en agua destilada con un láser de  $\lambda = 1064$  nm a las tres fluencias utilizadas: a)  $3.0 \text{ J/cm}^2$ , b)  $4.5 \text{ J/cm}^2$ , c)  $7.2 \text{ J/cm}^2$ .

## 4.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Se realizó la caracterización de los coloides mediante Microscopía Electrónica de Barrido, para este propósito se depositaron gotas de los coloides obtenidos sobre pedazos de silicio, las muestras se analizaron en un microscopio JSM5900-LV de Jeol, trabajando a un voltaje de 20 kV.

### 4.1.1 Muestras preparadas a diferente fluencia.

Los resultados obtenidos para las muestras preparadas a una fluencia de  $7.3 \text{ J/cm}^2$  se muestran en la figura 28 donde se puede observar la presencia de nanoestructuras 2D aglomeradas y con formas irregulares.

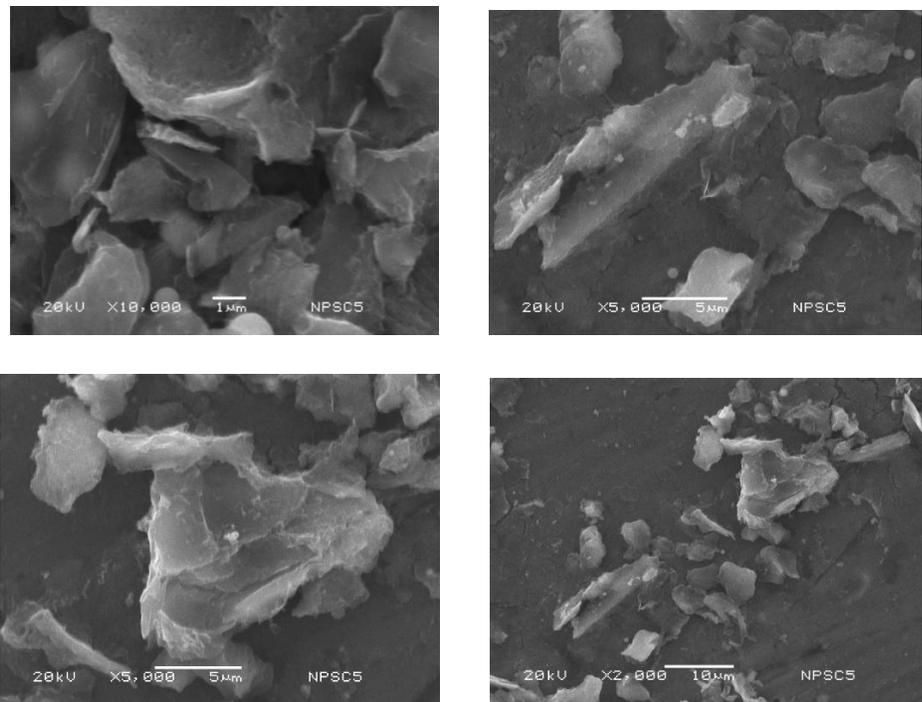


Fig. 28. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido a diferente amplificación de muestras preparadas a una fluencia de  $7.3 \text{ J/cm}^2$  en ausencia de campo ultrasónico.

Los resultados obtenidos para las muestras preparadas a una fluencia de  $3 \text{ J/cm}^2$  se muestran en la figura 29 donde se puede observar que se obtienen nanoestructuras bidimensionales de forma laminar.

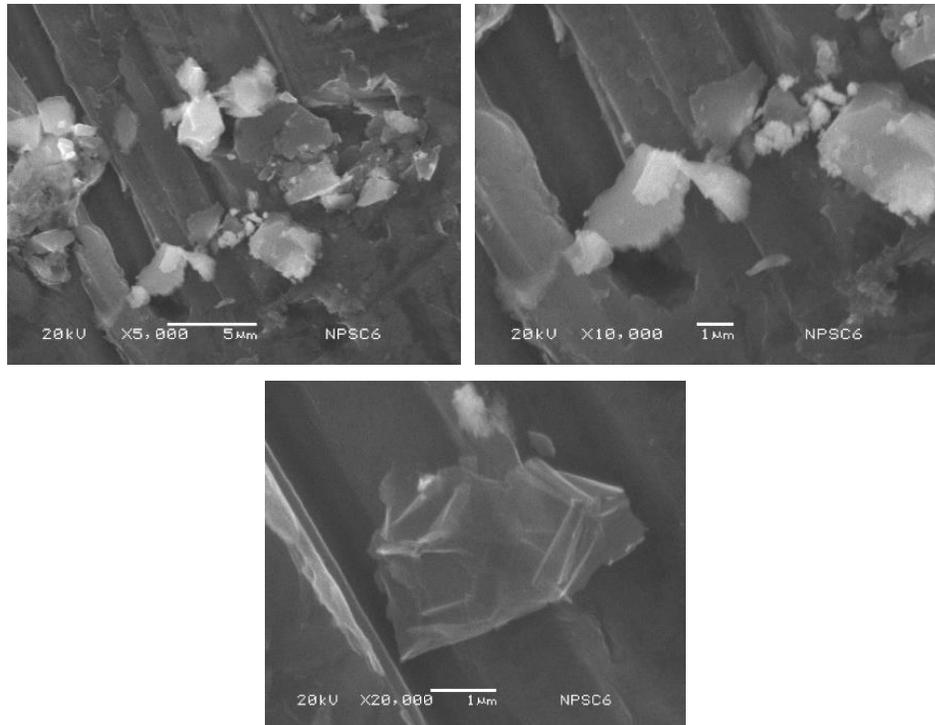


Figura 29. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido a diferente amplificación de muestras preparadas a una fluencia de  $3 \text{ J/cm}^2$  en ausencia de campo ultrasónico.

Los resultados obtenidos para las muestras preparadas a una fluencia de  $4.5 \text{ J/cm}^2$  se muestran en la figura 30, se puede observar que se obtienen nanoestructuras laminares con tamaños de aproximadamente  $1 \mu\text{m}$  de formas más regulares y menos aglomeradas, podemos apreciar estructuras de menor tamaño y por la transparencia que se observa en estas estructuras podemos inferir que están formadas por pocas capas de grafeno.

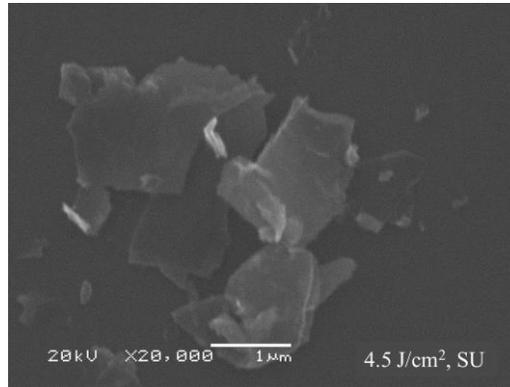


Figura 30. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de muestras preparadas a una fluencia de 4.5 J/cm<sup>2</sup> en ausencia de campo ultrasónico.

#### 4.1.2 Muestras preparadas en presencia de un campo ultrasónico a diferente potencia.

Al aplicar el campo ultrasónico, con la frecuencia y potencia menores utilizadas en los experimentos realizados (37 kHz y 30 W), como se muestra en la figura 31 se pueden observar estructuras laminares de mayor tamaño (de aproximadamente 5 µm), aunque con formas menos regulares que en el caso anterior, las cuales parecen aglomerarse más, la aparición de estructuras de menor tamaño también parece aumentar, aunque es evidente que en algunas regiones es posible observar aun formas irregulares.

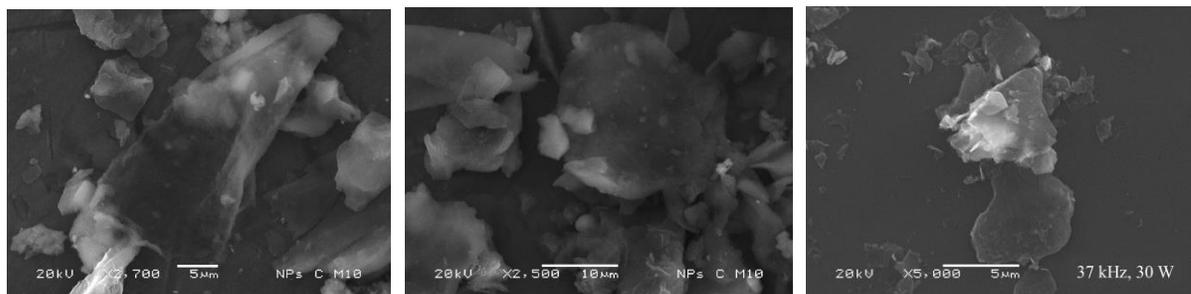


Figura 31. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido a diferente amplificación de muestras preparadas a una fluencia de 4.5 J/cm<sup>2</sup> en presencia de un campo ultrasónico.

Para el caso en el cual se emplea la frecuencia y potencia más altas utilizadas para el campo ultrasónico (80 kHz y 100W), las nanoestructuras tienen un tamaño menor en comparación con las obtenidas a potencia y frecuencia más bajas y parece aumentar el apilamiento de las capas de grafeno, como se observa en la figura 32.

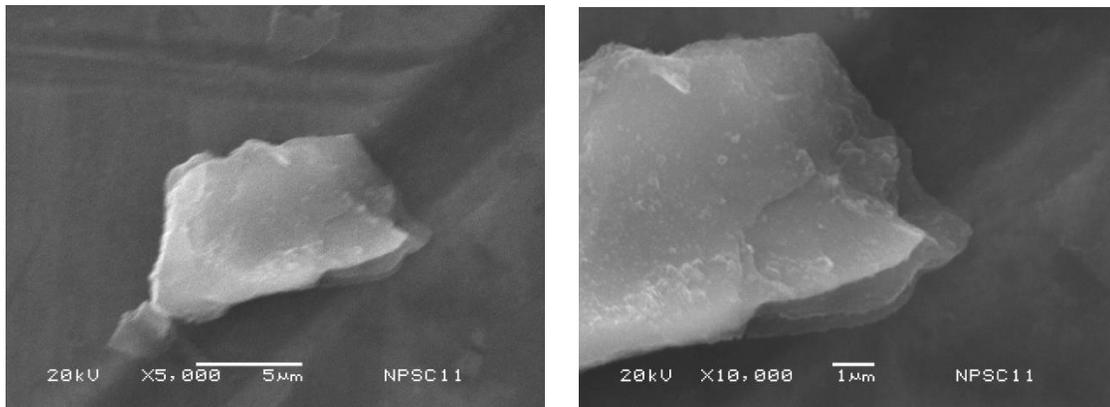


Figura. 32. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido a diferente amplificación de muestras preparadas a una fluencia de  $4.5 \text{ J/cm}^2$  en presencia de un campo ultrasónico.

Finalmente, si se utiliza un campo de 37 kHz y 100W, se observan partículas aglomeradas de tamaños más pequeños, como se puede observar en la Figura 33.

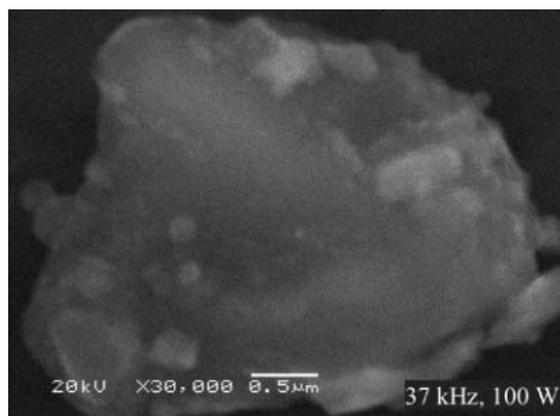


Figura 33. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de muestras preparadas a una fluencia de  $4.5 \text{ J/cm}^2$  en presencia de un campo ultrasónico.

Lo anterior muestra que las condiciones del campo ultrasónico tienen efectos importantes en la forma y tamaño de las nanoestructuras de carbono obtenidas.

## 4.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica vibracional que es extremadamente sensible a la estructura geométrica y al tipo de enlaces de las moléculas. Incluso pequeñas diferencias en la estructura geométrica conducen a diferencias significativas en los espectros Raman observados de una molécula. Esta sensibilidad a la estructura geométrica es extremadamente útil para el estudio de los diferentes alótropos del carbono (diamante, nanotubos de carbono, fullerenos, nanocintas de carbono, etc.) donde las diferentes formas difieren sólo en la posición relativa de sus átomos de carbono y la naturaleza de los enlaces entre ellos. De hecho, la espectroscopía Raman se ha convertido en una herramienta indispensable en los laboratorios que investigan el naciente campo de los nanomateriales de carbono.

El espectro Raman de grafito mostrado en la figura 34, se caracteriza por dos bandas principales alrededor de  $1580$  y  $2700\text{ cm}^{-1}$ , designadas como bandas G y 2D respectivamente, aunque en general aparece una tercera banda aproximadamente en  $1330\text{ cm}^{-1}$ , la banda D, que se manifiesta en el grafeno y grafito cuando los defectos de la red de carbono están presentes dando lugar a desorden en la estructura. Se debe mencionar que, aunque los espectros de distintas muestras sean muy similares, en general hay diferencias en las posiciones de las bandas y sus formas, principalmente de las bandas 2D y G, las intensidades relativas de estas bandas también pueden ser significativamente diferentes. Estas diferencias, aunque en algunos casos parezcan sutiles, proporcionan información muy importante cuando se analizan de manera detallada. La espectroscopía Raman tiene la capacidad de diferenciar entre el grafeno de una sola capa, de varias capas y del grafito. En otras palabras, es capaz de determinar el grosor de la capa con resolución de una capa atómica para espesores de capa de grafeno de menos de cuatro capas, es decir, espesores que son de interés en el campo actual de la investigación del grafeno.

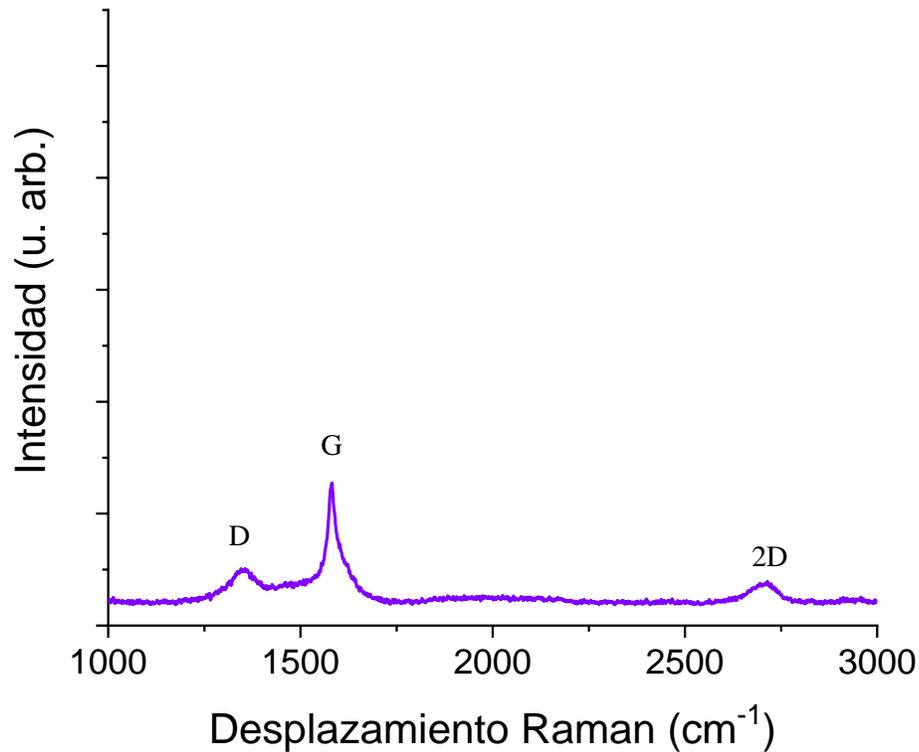


Figura 34. Espectro Raman de Grafito, se muestran las bandas características del material.<sup>16\*</sup>

Las nanoestructuras preparadas se caracterizaron utilizando un sistema HR LabRam 800. En la figura 35 se presentan los espectros Raman de las muestras obtenidas a diferente fluencia láser, se incluye para propósitos de comparación el espectro del blanco de carbono (grafito) ablacionado. Para facilitar la comparación, los espectros se han normalizado a la intensidad de la banda G. Se observa que los diferentes espectros muestran las bandas características de materiales basados en carbono, las bandas D, G y 2D, aunque en términos generales los espectros son muy parecidos se observan algunas diferencias importantes, por ejemplo, la intensidad y forma de la banda 2D es diferente en cada caso, observándose que es más intensa para el caso de una fluencia de 4.5 J/cm<sup>2</sup>. En el caso de la banda G se puede observar que la posición y la forma son distintas para cada caso y la razón de intensidades de las bandas G a D es diferente.

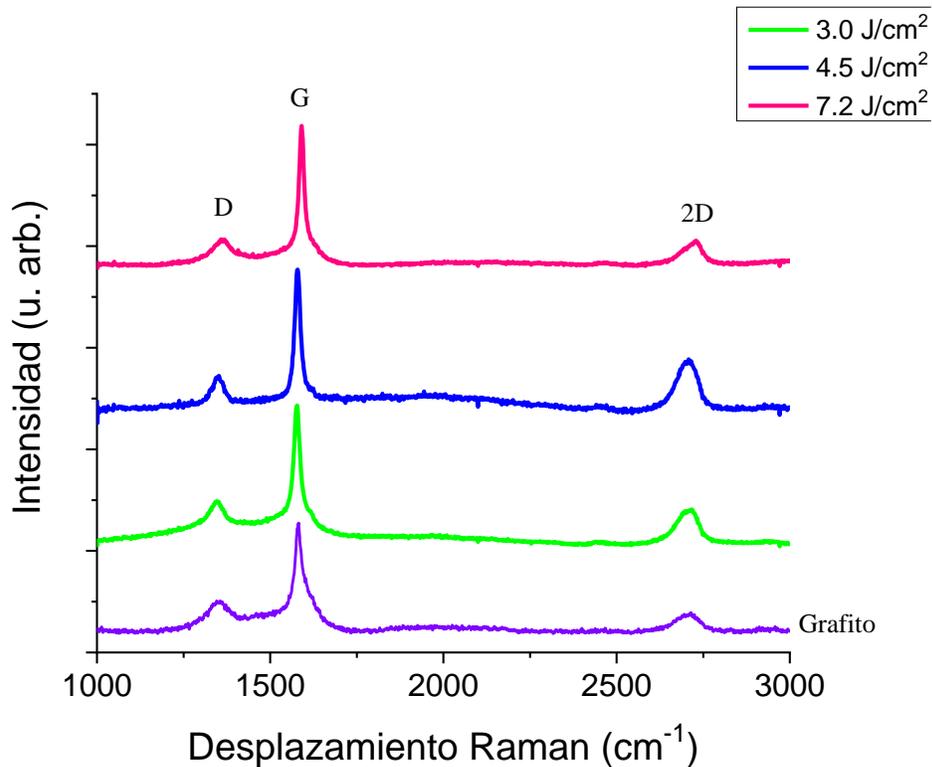


Figura 35. Espectros Raman de las muestras obtenidas a diferentes fluencias en ausencia de campos ultrasónicos.

Con el propósito de realizar un análisis detallado que permita entender las características de las nanoestructuras de carbono obtenidas en cada caso, se realizó la deconvolución de todos los espectros Raman, dividiéndolos en 2 regiones, la primera de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  y la segunda de 2500 a 2900  $\text{cm}^{-1}$ .

A manera de ejemplo, en la figura 36 se muestran los ajustes realizados a los espectros del carbono usado como blanco (figuras 36 a) y 36b) )y a la muestra preparada a una fluencia de 4.5  $\text{J}/\text{cm}^2$ . Las deconvoluciones se hicieron usando el software LabSpect del sistema Raman, utilizando funciones Voigt que son una convolución de una distribución de Cauchy-Lorentz y una distribución Gaussiana. Como puede observarse en todos los casos la función usada se ajusta bastante bien al espectro experimental.

En el caso de la región de 1200 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  se ajustaron dos bandas como se muestra en la figura 36 c), aunque en algunos casos fue necesario incluir una tercera banda alrededor de 1609  $\text{cm}^{-1}$  como se muestra en la figura 36 a).

Cabe mencionar que la señal en  $1620\text{ cm}^{-1}$  conocida como banda  $D'$ , aparece en grafito con defectos. La banda de alta frecuencia,  $2D$ , se ajustó usando dos perfiles Voigt, denominados  $2D_1$  y  $2D_2$ , como se muestra en las figuras 36b y 36d, aquí vale la pena mencionar que la forma de esta banda, y las intensidades relativas de  $2D_1$  y  $2D_2$ , proporcionan información del número de capas de grafeno presentes; en el caso de grafito las intensidades de  $2D_1$  y  $2D_2$  son aproximadamente 0.25 y 0.5 veces la intensidad de la banda  $G$ , adicionalmente, entre menos capas estén presentes la intensidad de  $D_1$  se incrementa y viceversa, como se muestra claramente en las figuras 36 b) y 36 d).

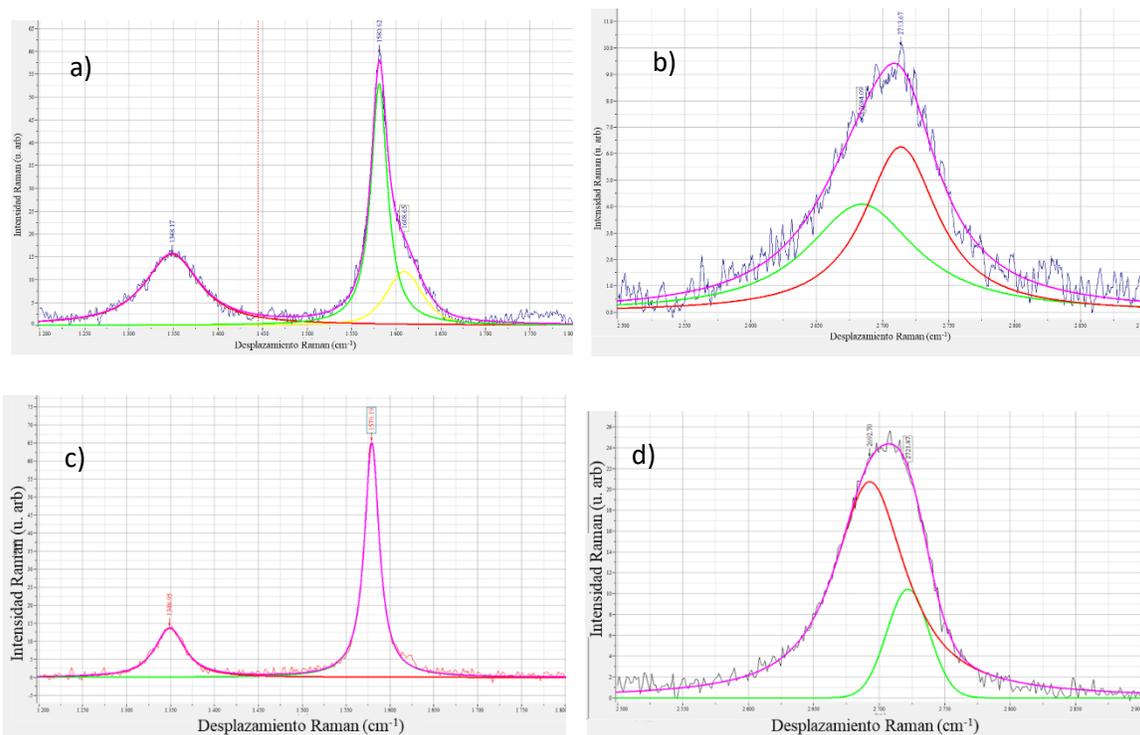


Figura 36. Deconvoluciones de los espectros Raman.

En la tabla 5 se resumen los resultados de las deconvoluciones realizadas a las muestras preparadas a diferente fluencia, en las cuales se reportan las posiciones de los máximos de las bandas D, G y 2D, sus intensidades ( $I_G$ ,  $I_D$ ,  $I_{2D}$ ), las razones  $I_D/I_G$ ,  $I_{2D}/I_G$  y los FWHM de cada banda.

Tabla 5. Resultados de las deconvoluciones realizadas a las muestras preparadas a diferente fluencia.

Fluencia (J/cm <sup>2</sup> )	D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	2D (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>G</sub>	I <sub>D</sub>	I <sub>2D</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>
blanco	1348.1	1582.7	2703.7	53.8	15.5	9.4	0.28	0.17
3	1344.4	1577.0	2705.5	59.0	10.7	17.1	0.18	0.29
4.5	1348.9	1579.2	2702.7	65.1	13.6	25.2	0.20	0.39
7.2	1359.1	1590.6	2718.2	63.2	9.4	11.9	0.15	0.18

La figura 37 muestra los espectros Raman de las muestras obtenidas a una fluencia láser de 4.5 J/cm<sup>2</sup>, sin ultrasonido y sometidas a un campo ultrasónico de 37 kHz de frecuencia y a potencias de 30 y 100 W.

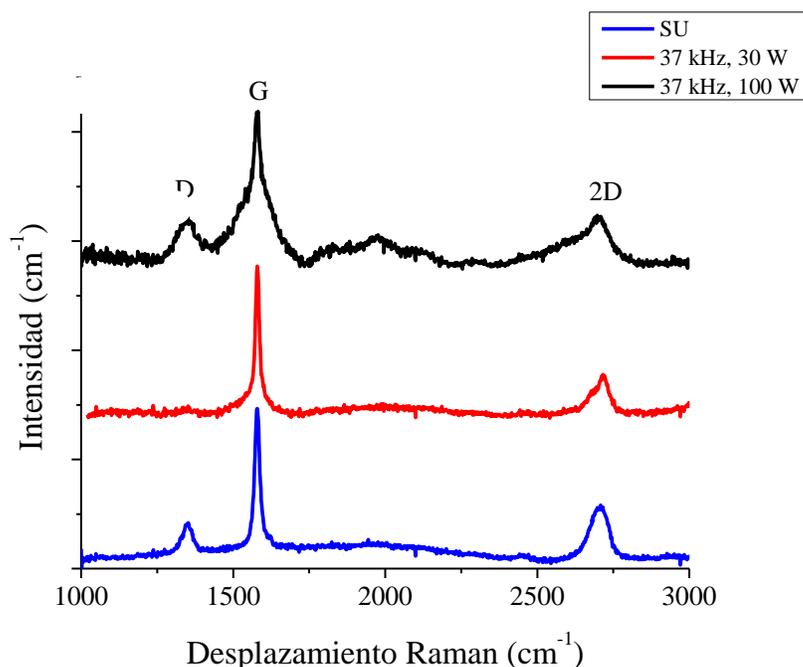


Figura 37. Espectros Raman de muestras preparadas a diferente potencia del campo ultrasónico.

La tabla 6 resume los resultados de las deconvoluciones realizadas a estos espectros. Se observa que el campo ultrasónico tiene efectos importantes en la estructura de los materiales obtenidos; en el caso de la muestra preparada a la potencia más baja (30 W) la banda D es prácticamente inexistente, lo que indica que esta es una muestra prácticamente libre de defectos, aunque el valor de la razón  $I_{2D}/I_G$  sugiere un material con muchas capas de grafeno apiladas.

Tabla 6. Resultados de las deconvoluciones realizadas a las muestras sintetizadas a diferente potencia.

Potencia	D ( $\text{cm}^{-1}$ )	G ( $\text{cm}^{-1}$ )	2D ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_G$	$I_D$	$I_{2D}$	$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_G$
SU	1348.9	1579.2	2702.7	65.1	13.6	25.2	0.20	0.39
30W	1349.9	1579.6	2709.4	65.1	3.0	16.7	0.04	0.25
100W	1345.8	1578.5	2697.9	55.36	18.0	21.0	0.32	0.38

El espectro de la muestra preparada a 100W presenta bandas bastante anchas que son indicativas de un material muy desordenado. Esto último puede atribuirse a que la mayor potencia del campo ultrasónico produce por un lado delaminación de los aglomerados de carbono, pero por otro también puede ser que induzca desorden.

La figura 38 muestra los espectros Raman de las muestras obtenidas a una fluencia láser de  $4.5 \text{ J/cm}^2$ , sin ultrasonido y sometidas a un campo ultrasónico de 100W de potencia a dos frecuencias de campo ultrasónico, 37 y 80 kHz.

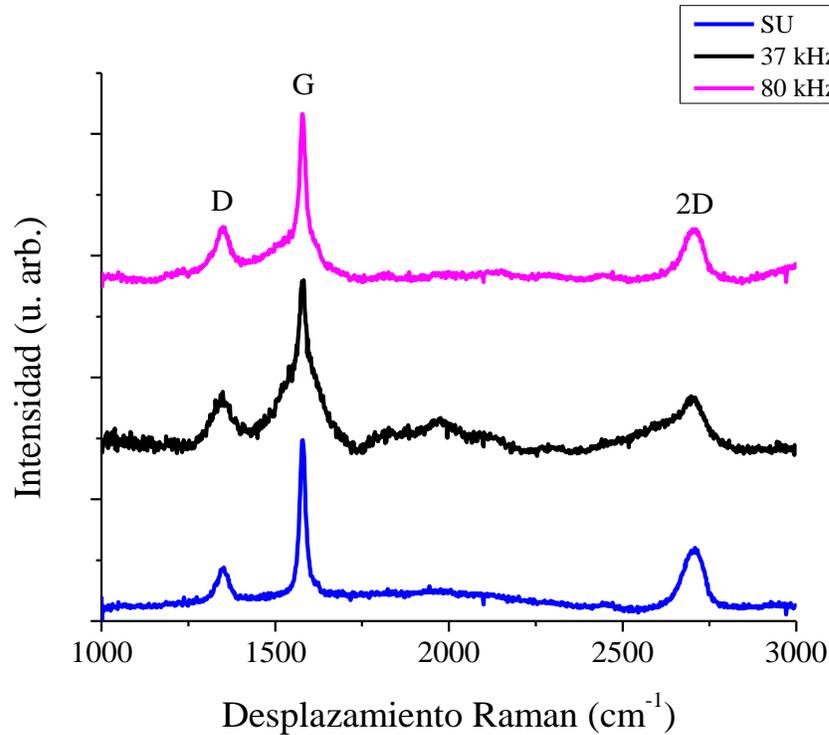


Figura 38. Espectros Raman de muestras preparadas a diferente frecuencia del campo ultrasónico.

La tabla 7 resume los resultados de las deconvoluciones realizadas a los espectros realizadas a estas muestras. Como se comentó anteriormente la muestra preparada a 100W y 37 kHz indican que se tiene un material muy desordenado. En el caso de la muestra preparada a 100W y 80 kHz produce un material con muchas capas apiladas muy semejante al grafito.

Tabla 7. Resultados de las deconvoluciones realizadas a las muestras sintetizadas a diferente fluencia.

Frecuencia	D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	2D (cm <sup>-1</sup> )	I <sub>G</sub>	I <sub>D</sub>	I <sub>2D</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>	I <sub>2D</sub> /I <sub>G</sub>
SU	1348.9	1579.2	2702.7	65.1	13.6	25.2	0.20	0.39
37kHz	1345.8	1578.5	2697.9	55.36	18.0	21.0	0.32	0.38
80kHz	1348.7	1578.8	2702.5	57.5	18.7	21.7	0.32	0.37

La figura 39 muestra los espectros Raman de las nanoestructuras obtenidas en ausencia y presencia del campo ultrasónico, con las variaciones de frecuencia y potencia del campo, es evidente que dependiendo las condiciones del campo ultrasónico la forma y tamaño de las bandas son distintas para cada caso.

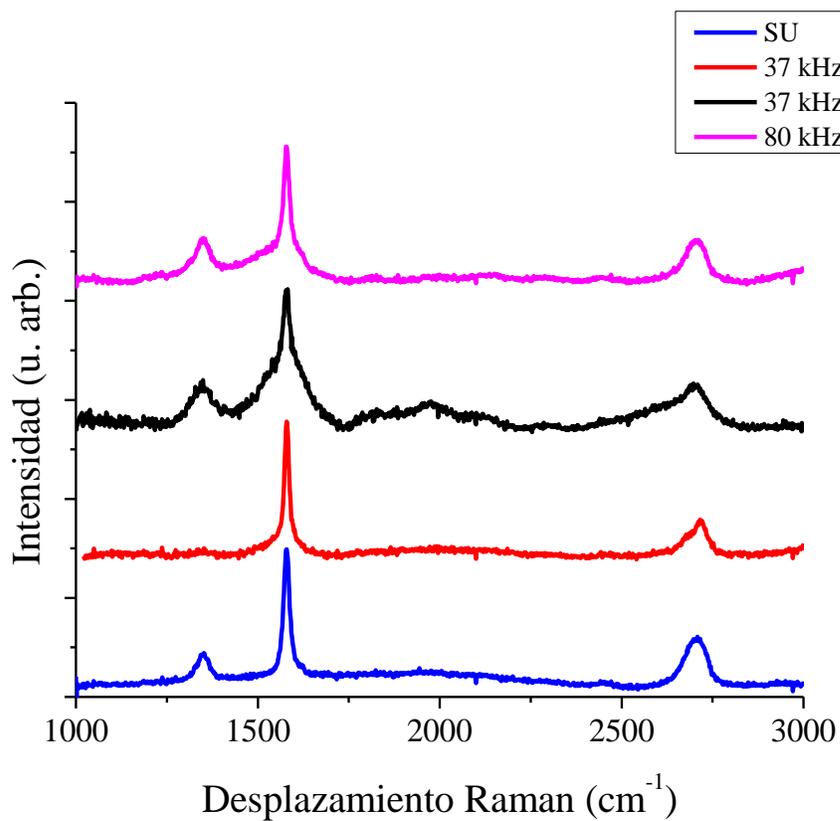


Figura 39. Espectros Raman de muestras preparadas a diferente frecuencia y potencia del campo ultrasónico.

### 4.3 Espectroscopía UV-Vis

Los distintos coloides obtenidos a diferente fluencia se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis, empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer lambda-35, los espectros de absorción óptica obtenidos se muestran en la figura 40, en la que se observa el pico de absorción característico del carbono nanométrico, alrededor de los 265 nm atribuido a transiciones  $\pi - \pi^*$  de enlaces C-C. Se observa que al incrementarse la fluencia láser la absorbancia se incrementa, lo cual es indicativo de una mayor producción de nanoestructuras de carbono.

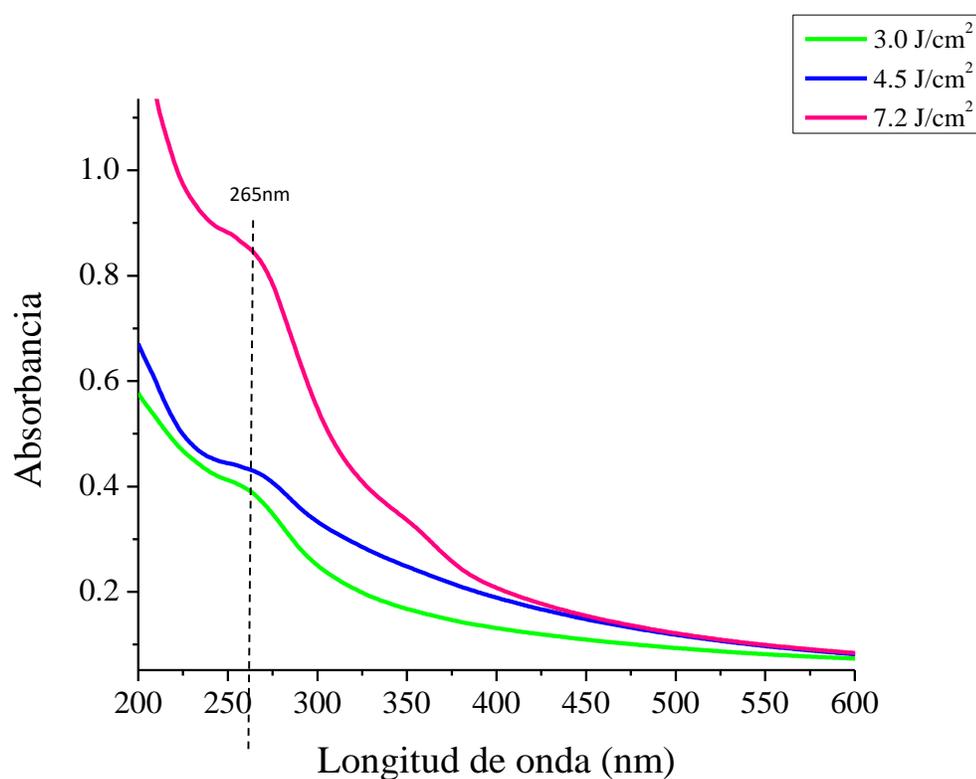


Figura 40. Espectros de absorción de nanoestructuras de carbono obtenidas a diferentes fluencias.

En el caso de los coloides obtenidos bajo las mismas condiciones experimentales, pero en presencia de un campo ultrasónico mostrados en la figura 41 se sigue observando el pico característico alrededor de los 265 nm, aunque es evidente que hay un efecto importante debido al ultrasonido; lo primero que se observa es que las muestras preparadas con

excitación ultrasónica presentan una absorbancia mayor que la muestra preparada sin ultrasonido, alcanzando prácticamente el doble de absorbancia lo cual es indicativo de una mayor cantidad de material.

En el caso del campo ultrasónico, se observa que para la misma frecuencia (37 kHz) la muestra preparada a una potencia de 30 W incrementa su absorbancia en un 47%, mientras que a una potencia de 100W se observa una disminución de la absorbancia de aproximadamente 7%. En cuanto al efecto de la frecuencia del campo ultrasónico manteniendo la potencia en 100W, se observa que a 80 kHz se tiene el máximo de absorbancia, alcanzando aproximadamente un 80% más que la muestra sin ultrasonido. Estos resultados sugieren que, en términos generales, el campo ultrasónico promueve una mayor producción de nanoestructuras de carbono.

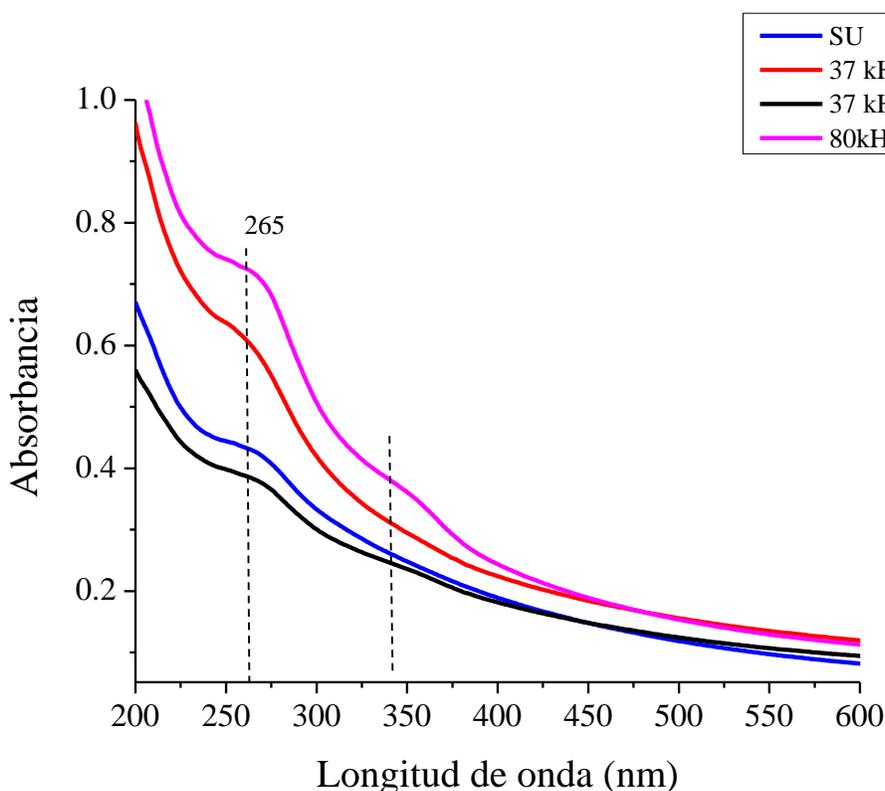


Figura 41. Espectros de absorbancia de nanoestructuras de carbono obtenidas a diferentes condiciones de campo ultrasónico.

#### 4.4 Espectroscopía Fotoluminiscente

La emisión fotoluminiscente está entre las propiedades de las nanoestructuras de carbono que han llamado la atención de los investigadores en los últimos años debido a sus potenciales aplicaciones para obtener bioimágenes, así como en iluminación de estado sólido. Se empleó un equipo FluoroMax 4, Horiba Jobin Yvon, para estudiar la emisión fotoluminiscente de las muestras preparadas. En la fotografía de la figura 42 a) se muestra el efecto de iluminar los coloides con luz UV de 254 nm de una lámpara de mercurio, como puede verse el frasco del lado izquierdo que solo contiene agua no muestra ningún efecto, mientras que los coloides presentan emisión luminiscente de color verde. En la figura 42 b) se muestra el efecto de iluminar un coloide con un apuntador láser emitiendo en 404 nm, nuevamente el frasco del lado izquierdo solo con agua no muestra ningún efecto, sin embargo el coloide presenta emisión intensa en el azul.

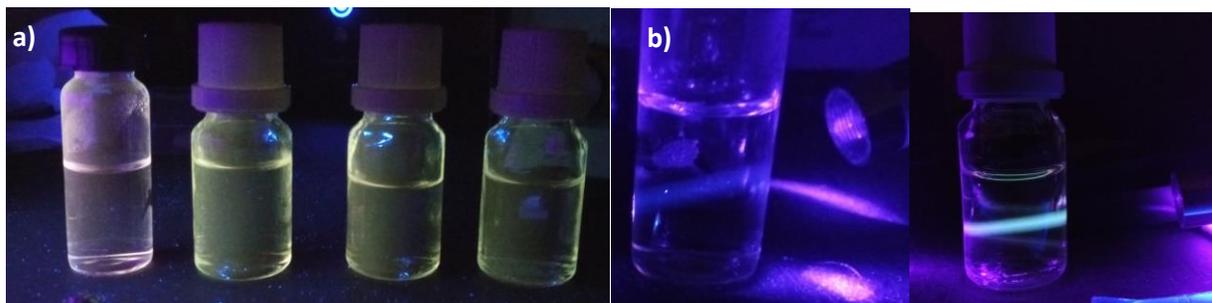


Figura 42. Efecto de iluminar los coloides con distinta longitud de onda.

La figura 43 muestra los espectros de fotoluminiscencia correspondientes a las muestras preparadas a diferente fluencia sin la presencia del campo ultrasónico, usando una longitud de onda de excitación de 290 nm. Se observa emisión fotoluminiscente en el azul que varía linealmente (figura 43 b). Se observa que al incrementarse la fluencia láser la intensidad de la emisión aumenta y se corre a longitudes de onda menores. Este resultado sugiere que un incremento en la fluencia láser produce nanoestructuras de menor tamaño, dado que menores tamaños incrementan los efectos de confinamiento cuántico produciendo la emisión a energías mayores.

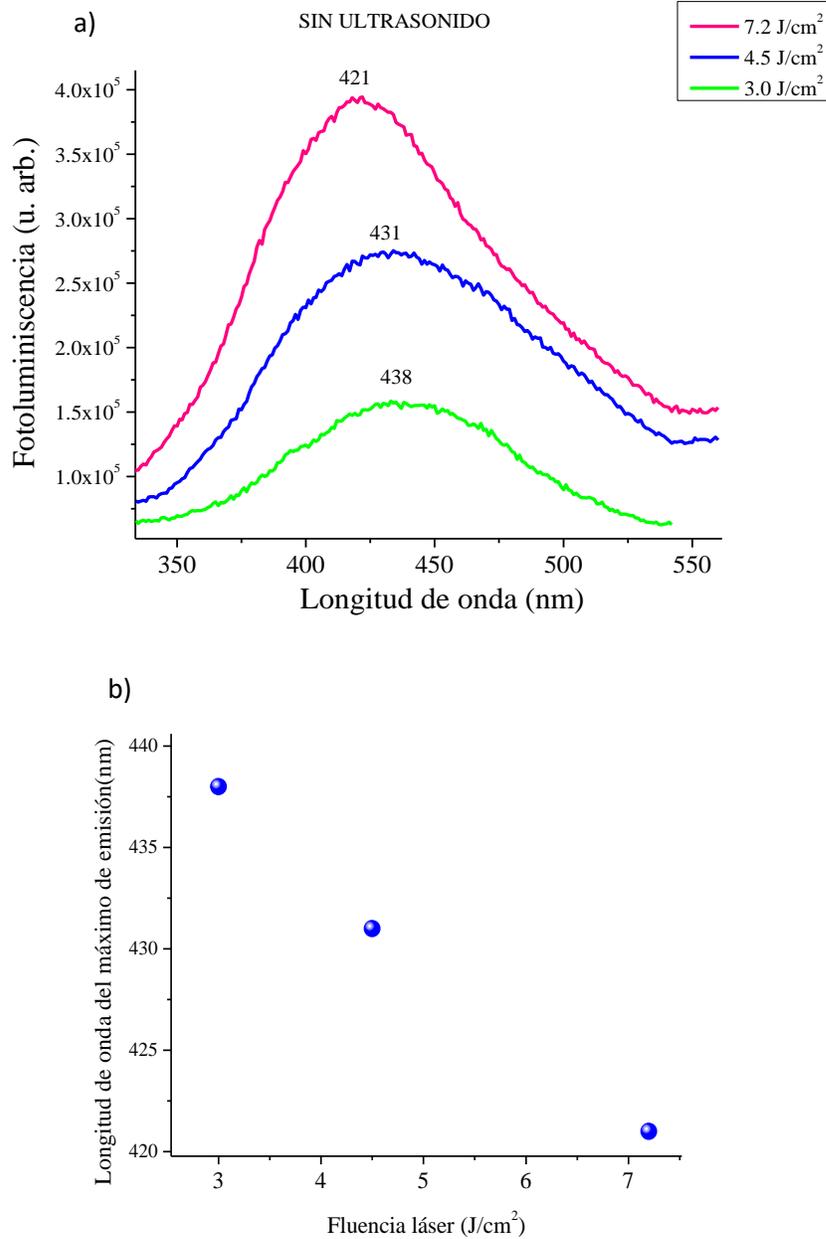


Figura 43. Espectros de fotoluminiscencia de muestras preparadas a distinta fluencia y ausencia del campo ultrasónico.

La figura 44 a) muestra el comportamiento de la emisión luminiscente como función de la longitud de onda de excitación para la muestra preparada a una fluencia de 4.5 J/cm<sup>2</sup> en ausencia de campo ultrasónico. Se observa que al aumentar la longitud de onda de excitación la emisión se corre a mayores longitudes de onda siguiendo un comportamiento monótono aproximadamente lineal, lo cual se muestra claramente en la figura 44 b). Este resultado

sugiere que se puede sintonizar la emisión de manera simple controlando la longitud de onda de excitación.

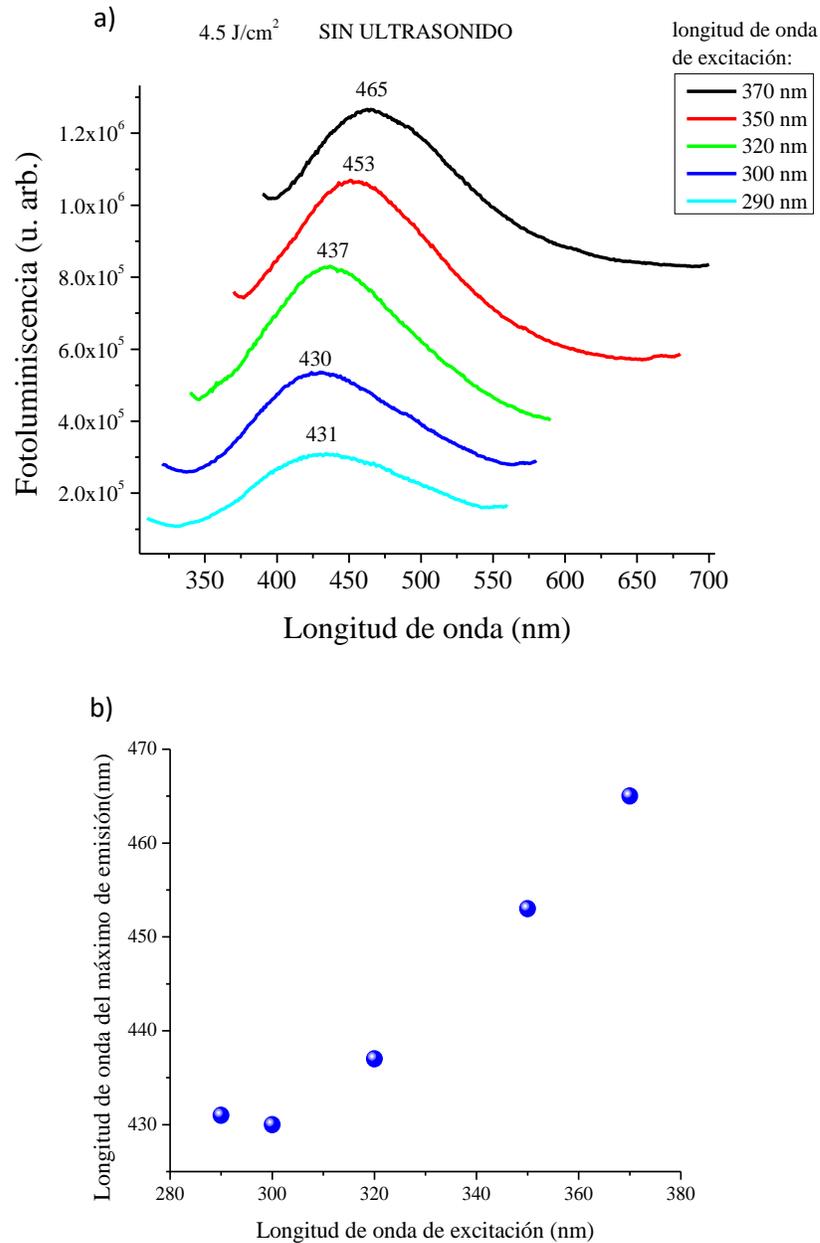


Figura 44. Espectros de fotoluminiscencia a diferente longitud de onda de excitación preparadas a una fluencia de 4.5 J/cm<sup>2</sup> en ausencia de campo ultrasónico.

En la figura 45 a) muestra el comportamiento de la emisión luminiscente como función de la longitud de onda de excitación para la muestra preparada a una fluencia de  $4.5 \text{ J/cm}^2$  en presencia de un campo ultrasónico de  $30 \text{ W}$  de potencia y una frecuencia de  $37 \text{ kHz}$ . Es evidente que la presencia del campo ultrasónico modifica de manera importante el tamaño de las nanoestructuras formadas, en este caso se observa un corrimiento a longitudes de onda menores al incrementarse la longitud de onda de excitación, comportamiento contrario a lo observado en general.

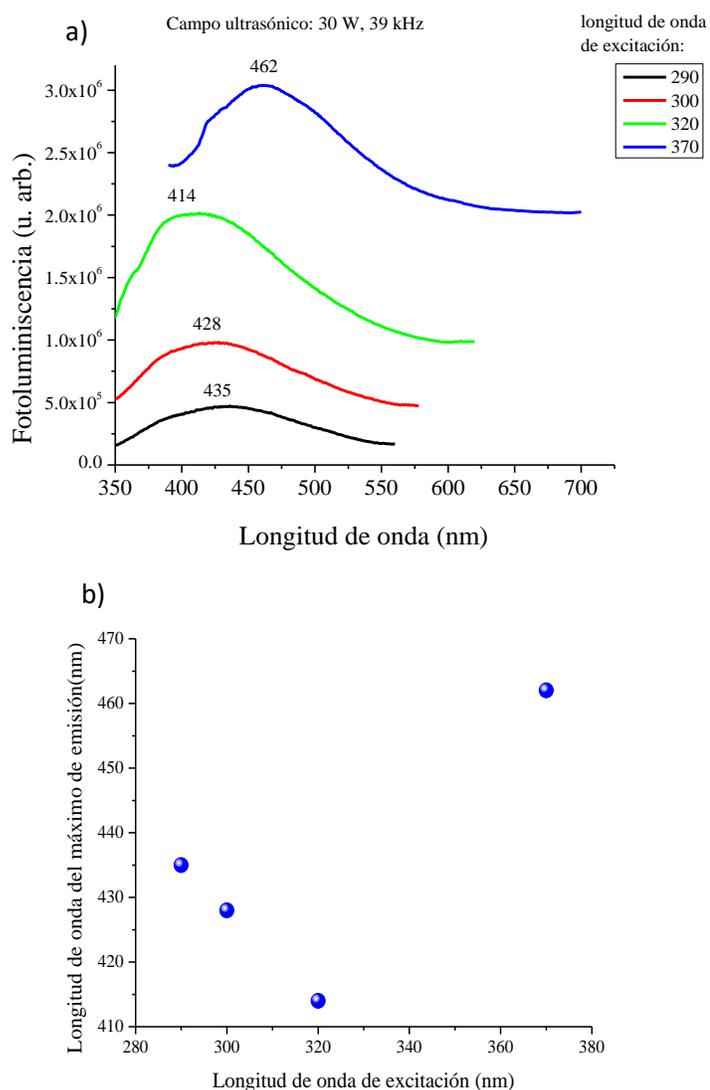


Figura 45. Espectros de fotoluminiscencia a diferente longitud de onda de excitación de muestras preparadas a potencia y frecuencia más bajas de campo ultrasónico.

La figura 46 a) muestra el comportamiento de la emisión luminiscente como función de la longitud de onda de excitación para la muestra preparada a una fluencia de  $4.5 \text{ J/cm}^2$  en presencia de un campo ultrasónico de  $100 \text{ W}$  de potencia y una frecuencia de  $80 \text{ kHz}$ . Es evidente que la presencia del campo ultrasónico modifica de manera importante el tamaño de las nanoestructuras formadas, en este caso se observa un corrimiento a longitudes de onda menores al incrementarse la longitud de onda de excitación, comportamiento similar al caso anterior para potencia y frecuencia más bajas.

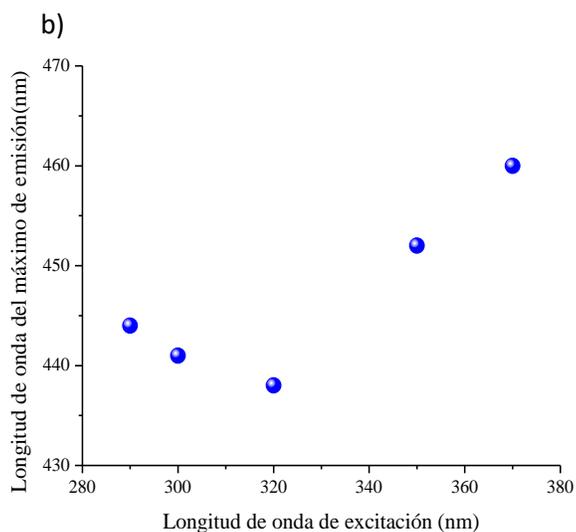
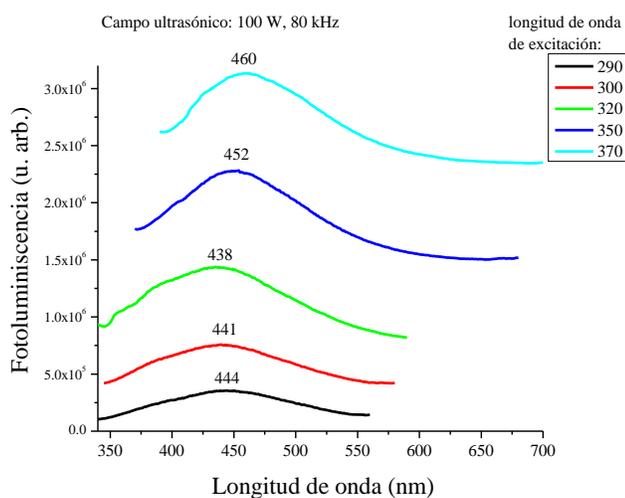


Figura 46. Espectros de fotoluminiscencia a diferente longitud de onda de excitación de las muestras preparadas a una frecuencia y potencia más altas de campo ultrasónico.

Se puede observar que para las muestras preparadas en ausencia de ultrasonido al aumentar la longitud de onda de excitación, la emisión se desplaza a longitudes de onda más largas siguiendo una longitud de onda aproximadamente lineal, mientras que en el caso de las muestras preparadas en presencia de ultrasonido se observa que la presencia del campo ultrasonido modifica significativamente la emisión fotoluminiscente, se observa un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas al aumentar la longitud de onda de excitación, comportamiento contrario al observado, que podría atribuirse a los diferentes tipos de nanoestructuras formadas con tamaños más pequeños, sin embargo a mayor longitud de onda de excitación, superior a los 320 nm, se observa un desplazamiento a longitudes de onda más largas

El desplazamiento al azul para las muestras preparadas con ultrasonidos es coherente con una disminución del tamaño de los puntos cuánticos de carbono presentes en estas muestras. Sin embargo, el origen de este comportamiento no está claro, se puede especular que la presencia de efectos de tamaño y forma de las nanoestructuras preparadas bajo la presencia de un campo ultrasónico afecta significativamente a las propiedades luminiscentes de las nanoestructuras de carbono.

#### 4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Se empleó un microscopio electrónico de transmisión, JEOL 2100. Los resultados obtenidos para las estructuras sintetizadas a una fluencia de  $7.3 \text{ J/cm}^2$ , se muestran en la figura 47 a) un panorama general de las nanopartículas producidas bajo estas condiciones, en la cual se observan nanopartículas esferoidales de tamaños aproximados de entre 17-23 nm de diámetro.

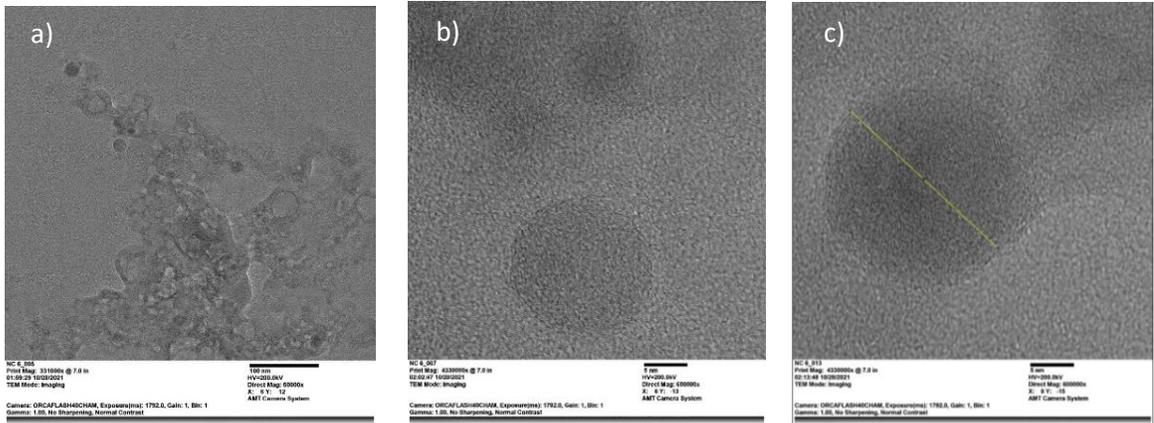


Figura 47. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de las muestras preparadas en ausencia de campo ultrasónico y una fluencia de  $7.3 \text{ J/cm}^2$

Para el caso de la muestra sintetizada a una fluencia de  $4.5 \text{ J/cm}^2$ , se puede observar en la figura 48 a) mayor cantidad de nanopartículas esféricas con diámetro aproximado de  $14.9\text{-}16.0 \text{ nm}$  y en este caso se puede apreciar la formación de planos.

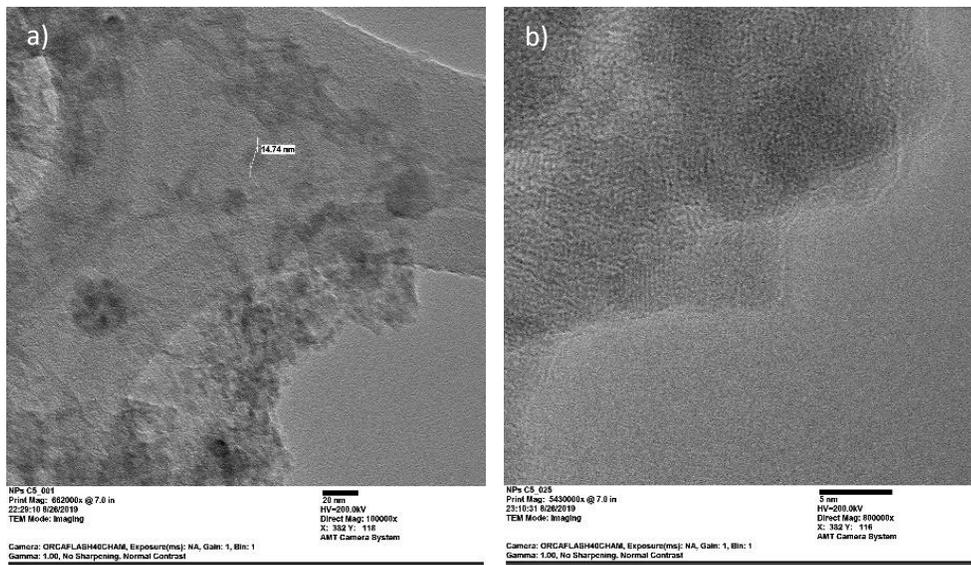


Figura 48. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de las muestras preparadas en ausencia de campo ultrasónico y una fluencia de  $4.5 \text{ J/cm}^2$

Para el caso de las muestras preparadas a una fluencia de  $4.5 \text{ J/cm}^2$  y en presencia de un campo ultrasónico a  $37 \text{ KHz}$  y  $100 \text{ W}$ , las nanoestructuras formadas son mostradas en la figura 49 a), es evidente que las nanopartículas esféricas se encuentran en menor cantidad y tenemos estructuras más regulares.

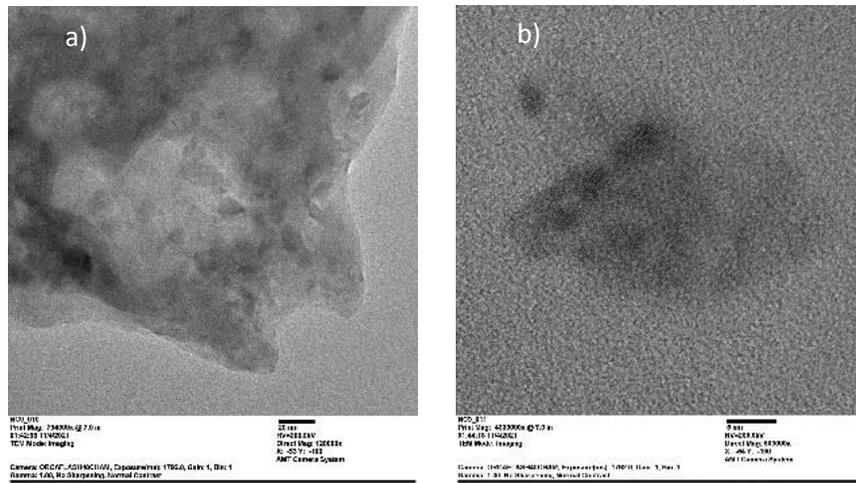


Figura 49. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de las muestras preparadas en presencia de campo ultrasónico y una fluencia de  $4.5 \text{ J/cm}^2$

Para el caso de las muestras preparadas en presencia de un campo ultrasónico a una frecuencia de  $37 \text{ kHz}$  y una potencia de  $30 \text{ W}$  se observa que el ultrasonido promueve la generación de estructuras 2D mostradas en la figura 50 c), pero también genera una mezcla con nanopartículas como se muestra en la Figura 50 a) y 50 b).

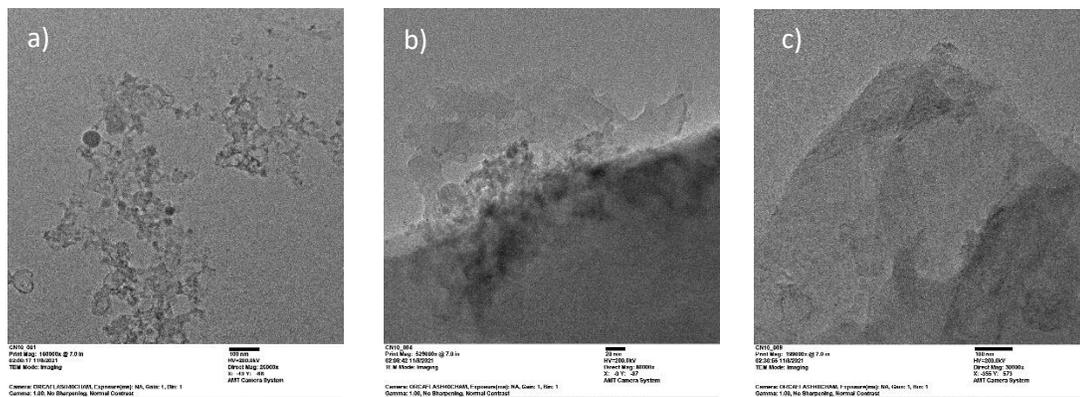


Figura 50. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de las muestras preparadas en presencia de campo ultrasónico y una fluencia de  $4.5 \text{ J/cm}^2$

Finalmente se observan las muestras preparadas en presencia de un campo ultrasónico trabajando a una frecuencia de 80 kHz y una potencia de 100 W, podemos notar que el ultrasonido genera las estructuras 2D en forma laminar mostradas en la figura 51 b) y 51 c), se puede apreciar otro tipo de nanoestructuras, sin forma definida, se podría especular que son una especie de nanopartículas tipo núcleo-coraza *las cuales son mostradas en la Figura 51 a), b) y c).*

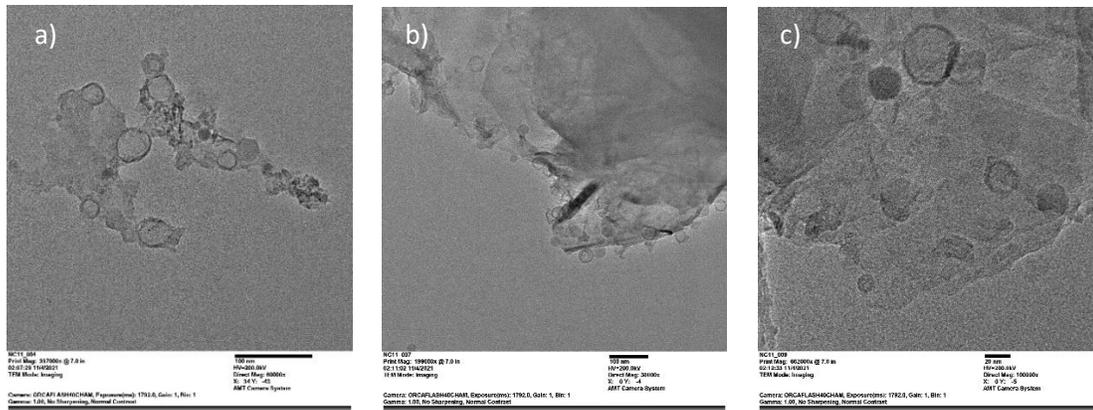


Figura 51. Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de las muestras preparadas en presencia de campo ultrasónico y una fluencia de 4.5 J/cm<sup>2</sup>

## CAPÍTULO 5. Conclusiones.

---

Los resultados obtenidos me han permitido corroborar la hipótesis propuesta, en la cual se planteaba que la síntesis de nanopartículas por medio de ablación laser en líquidos en presencia de un campo ultrasónico, variando la frecuencia y potencia del campo ultrasónico, podría resultar en una mejora y control de sus propiedades fotoluminiscentes. Entre los puntos más sobresalientes que podemos destacar que:

- Se observó que la fluencia empleada para la síntesis tiene un efecto importante en la morfología y tamaño de las nanoestructuras obtenidas.
- Emplear un campo ultrasónico simultáneo al proceso de ablación permite obtener mayor producción de nanoestructuras en comparación a las producidas en ausencia del campo ultrasónico, se observó en la caracterización mediante espectroscopia UV-Vis que a mayor absorbancia existe mayor cantidad de material, ya que la respuesta depende de los centros absorbedores; adicionalmente emplear ultrasonido en un líquido produce un fenómeno físico llamado cavitación y dada esta combinación ultrasonido-líquido se forman burbujas de cavitación, que tienen como características principales: altas temperaturas y presiones, que ciertamente puede ayudar a remover más material de la superficie, no con fotones pero si a través de las burbujas de cavitación; emplear un campo ultrasónico tiene efectos importantes tanto en el tamaño, forma y en las propiedades luminiscentes de las nanoestructuras, en el caso de los resultados de TEM y SEM se mostró la presencia de estructuras laminares.

Es importante destacar que las características del campo ultrasónico tienen un efecto importante en las características de las nanoestructuras obtenidas, por ejemplo, la variación de la potencia tiene efectos importantes sobre la morfología del material ya que para potencias mayores, en este caso de 100 W los espectros Raman revelaron una banda D muy amplia indicativo de un material con defectos, mientras que para el

caso de potencias más bajas 30 W la banda D no está presente lo cual indica la presencia de material libre de defectos, en este último caso se observaron monocapas de grafeno.

- Finalmente en el caso de la fotoluminiscencia se obtuvo que para las muestras preparadas en ausencia de ultrasonido al aumentar la longitud de onda de excitación, la emisión se desplaza a longitudes de onda más largas siguiendo una longitud de onda aproximadamente lineal, mientras que en el caso de las muestras preparadas en presencia de ultrasonido es evidente que la presencia del campo ultrasonido modifica significativamente la emisión fotoluminiscente, existe un desplazamiento hacia longitudes de onda más cortas al aumentar la longitud de onda de excitación, comportamiento contrario al observado, que podría atribuirse a los diferentes tipos de nanoestructuras formadas con tamaños más pequeños, sin embargo a mayor longitud de onda de excitación, superior a los 320 nm, tenemos un desplazamiento a longitudes de onda más largas permitiéndonos así la posibilidad de sintonizar la longitud de onda de emisión.

El desplazamiento al azul para las muestras preparadas con ultrasonidos es coherente con una disminución del tamaño de los puntos cuánticos de carbono presentes en estas muestras. Sin embargo, el origen de este comportamiento no está claro, se puede especular que la presencia de efectos de tamaño y forma de las nanoestructuras preparadas bajo la presencia de un campo ultrasónico afectan significativamente a las propiedades luminiscentes de las nanoestructuras de carbono.

Ciertamente es un fenómeno interesante que amerita que se estudie con más cuidado para entender este comportamiento, pero no tenemos hasta el momento alguna respuesta sobre a que se deba esto.



## Luminescent carbon nanostructures synthesized by ultrasound-assisted laser ablation in liquid media

L. Escobar-Alarcon<sup>1</sup> · A. Limas-Escobar<sup>2</sup> · D. A. Solls-Casados<sup>3</sup> · S. Romero<sup>1</sup> · E. Haro-Poniatowski<sup>2</sup>

Received: 24 May 2022 / Accepted: 30 July 2022  
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2022

### Abstract

In this work, it is shown that the use of liquid laser ablation assisted by an ultrasonic field allows the preparation of carbon nanostructures with photoluminescent properties. The ablation of a high purity carbon target submerged in deionized water, in absence and in presence of an ultrasonic field, variable in power and frequency, was performed using a nanosecond Nd:YAG laser emitting at 1064 nm. The obtained nanostructures were characterized by UV-Vis, Raman, and Photoluminescence spectroscopies, as well as by Scanning and Transmission Electron Microscopies. In general terms, the characterization results reveal important effects due to the application of the ultrasonic field, particularly, modifying their photoluminescence emission properties.

**Keywords** Carbon nanostructures · Photoluminescence · Laser ablation in liquid media

### 1 Introduction

Laser ablation in liquids has been widely used to produce a variety of nanostructures with different shapes and sizes of metals, alloys, and oxides, with applications in different scientific and technological areas [1–7]. An important advantage of this method is its versatility enabling its combination with other techniques in an easy way. The combination of laser ablation in liquids with an ultrasound field has already been investigated to study the effects of the ultrasonic excitation on the structure of laser-ablated nanoparticles and it has been found to lead to an enhancement of the production rate of the nanoparticles [8]. In previous works, we have reported that the combination of ultrasound with laser ablation results in important changes in the morphology of the

nanostructures producing nanosheets in colloidal suspensions [9, 10]. In addition, we have shown that the combination of laser ablation in liquid media of some metals with an ultrasonic field allows the generation of hydrogen directly by water splitting. The proposed procedure has as main advantages the generation of H<sub>2</sub> of high purity as well as a low amount of metal mass consumed leading to maximum production rates close to 1300 mL/min/gr of aluminum, comparable or even higher than previously reported values. At the same time, nanomaterials in colloidal form are produced; this proposed procedure is then a bifunctional method [11, 12].

Concerning carbon nanostructures, it has been observed that they exhibit interesting properties; particularly, fluorescence of carbon nanoparticles has attracted increasing research attention due to their promising applications ranging from electro-optics to bio-nanotechnology [13]; currently photoluminescent nanoparticles have been developed from lead, cadmium and silicon compounds, but it has been observed that these materials are the cause of some health problems due to their potential toxicity, environmental damage and poor photostability [10, 13]. Fluorescent carbon nanostructures are stable and less toxic being suitable for biological applications [13]. In this work, it is shown that the use of liquid laser ablation assisted by an ultrasonic field allows the preparation of carbon nanostructures with photoluminescent properties.

✉ E. Haro-Poniatowski  
haro@xanum.uam.mx

<sup>1</sup> Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carr. México-Toluca S/N, La Marquesa Ocoyoacac, C.P. 52750 Estado de México, México

<sup>2</sup> Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Apdo. Postal 55-534 Mexico City, México

<sup>3</sup> Universidad Autónoma del Estado de México, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, C.P. 50200 Estado de México, México

## Referencias.

- [1] L. Escobar-Alarcón, E. Velarde Granados, D. A. Solís-Casados, O. Olea-Mejía, M. Espinosa-Pesqueira, E. Haro-Poniatowski. Preparation of bismuth-based nanosheets by ultrasound-assisted liquid laser ablation. *Appl. Phys. A* (2016) 122:433.
- [2] Florian J. Heiligtag and Markus Niederberger. The fascinating world of nanoparticle Research. *Materials Today* Volume 16, Issues 7–8, July–August 2013, P. 262-271.
- [3] Myungjoon Kim, Saho Osone, Taesung Kim, Hidenori Higashi, Takafumi Seto. (2016) Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review. *Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review. KONA Powder and Particle Journal*. Volume 34, Pages 80-90, (2017).
- [4] Khawla S. Khashan, Majid S. Jabir, Farah A. Abdulameer. Carbon Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Liquid Environment, *Surface Review and Letters (SRL)*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Vol. 26, No. 10, 1950078 (2019).
- [5] A. Al-Hamaoy, E. Chikarakara, H. Jawad, K. Gupta, D. Kumar, M.S.R. Rao, S. Krishnamurthy, M. Morshed, E. Fox, D. Brougham, X. He, M. Vázquez, D. Brabazon, Liquid phase pulsed laser ablation: a route to fabricate different carbon nanostructures, *Applied Surface Science* (2013).
- [6] L. Escobar-Alarcón· M. E. Espinosa-Pesqueira· D. A. Solís-Casados· J. Gonzalo4 · J. Solís· M. Martinez-Orts·E. Haro-Poniatowski. Two-dimensional carbon nanostructures obtained by laser ablation in liquid: effect of an ultrasonic field. *Applied Physics A* volume 124, Article number: 141 (2018).
- [7] N. Takada, A. Fujikawa, N. Koshizaki, K. Sasaki. Effect of ultrasonic wave on the syntheses of Au and ZnO nanoparticles by laser ablation in water. *Applied Physics A* volumen 110, Article number: 885 (2013).

- [8] N. Takada, A. Fujikawa, K. Sasaki. The Japan Society of Applied Physics, find out more Control of Plasma and Cavitation Bubble in Liquid-Phase Laser Ablation Using Supersonic Waves. Japanese Journal of Applied Physics. Volume 50, 126201 (2011).
- [9] S. Dadras, P. Jafarkhanu, M.J. Torkamany, J. Sabbaghzadeh. Effects of ultrasound radiation on the synthesis of laser ablated gold nanoparticles. J. Phys. D Appl. Phys. 42, 025405 (2009).
- [10] Haitao Li, Xiaodie He, Yang Liu, Hui Huang, Suoyuan Lian, Shuit-Tong Lee, Zhenhui Kang. One-step ultrasonic synthesis of water-soluble carbon nanoparticles with excellent photoluminescent properties. CARBON 49 (2011) 605–609.
- [11] A. Małolepszy, S. Błonski, J. Chrzanowska-Giżyńska, M. Wojasiński, T. Płocinski, L. Stobinski, Z. Szymanski. Fluorescent carbon and graphene oxide nanoparticles synthesized by the laser ablation in liquid. Applied Physics A (2018) 124:282.
- [12] G. Kumar Yogesh, E.P. Shuaib, P. Roopmani, M. B. Gumpu, U. M. Krishnan, D. Sastikumar. Synthesis, characterization and bioimaging application of laser-ablated graphene-oxide nanoparticles (nGOs). Diamond and Related Materials Volume 104, 107733 (2020).
- [13] A. Eatemadi, H. Daraee, H. Karimkhanloo, M. Kouhi, N. Zarghami, A. Akbarzadeh, M. Abasi, Y. Hanifehpour and S. Woo Joo. Carbon nanotubes: properties, synthesis, purification, and medical applications. Nanoscale Research Letters 9, Article number: 393 (2014).
- [14] Meiling, T., Cywiński, P. & Bald, I. White carbon: Fluorescent carbon nanoparticles with tunable quantum yield in a reproducible green synthesis. Sci. Rep. 6, Article number: 28557 (2016).
- [15] C. J. Reckmeier, J. Schneider, A. S. Susha, and A. L. Rogach. Luminescent colloidal carbon dots: optical properties and effects of doping. Opt Express. (2016) Jan 25;24(2): A312-40.

- [16] Jordi Pereyra. El carbono, la base de la vida. Revista Muy Interesante. <https://www.muyinteresante.es/ciencia/articulo/el-carbono-la-base-de-la-vida>  
581463573586
- [17] Joaquín Palacios Alquisira. Elementos Químicos: El Carbono, C. Bol. Soc. Quim. Mex. (2019) ISSN 1870 – 1809.
- [18] Guadalupe Mendoza Uribe. José Luis Rodríguez-López. La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso.2006. ISSN 0188-7653.
- [19] Rodolfo Zanella. Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología. pp 69-81 Vol. 5, No. 1, enero-junio, 2012.
- [20] M. L. Hitchman y K. F. Jensen, Edits., Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications, London: Academic Press, 1997.
- [21] W. Marine, L. Patrone, B. Luk'yanchuk y M. Sentis, «Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation» Applied Surface Science, Vols. 154-155, pp. 345-352, 2000.
- [22] Gouzhong Cao, Ying Wang; “Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications” Imperial College Press (2004).
- [23] Gutiérrez, Claudia. “Las Nanoparticulas: Pequeñas Estructuras Con Gran Potencial.” Contacto Nuclear, 2005, 24-29.
- [24] S. Barcikowski, G. Marzun, V. Amendola, C. Rehbock, Handbook of Laser Synthesis of Colloids, Universität Duisburg-Essen.

- [25] Carpenne, E., Höche, D., & Schaaf, P. (2010). Fundamental of Laser-Materials Interactions. En P. Schaaf, Laser Processing of Materials (págs. 21-47). Berlin Heidelberg: Springer. doi:10.1007/978-3-642-13281-0
- [26]. Semaltianos, N. (2010). Nanoparticles by Laser Ablation. En M. Aliofkhazraei, Handbook of Nanoparticles (pág. 67/92). Switzerland: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-15338-4\_1
- [27] A. Gedanken, Ultrason. Sonochem. 11, 47 (2004)
- [28] Yu V Petrov et al 2020 J. Phys.: Conf. Ser. 1556 012002
- [29] S.M. Notley, Langmuir 28, 14110 (2012)
- [30] Gerstner, E. Nobel Prize 2010: Andre Geim & Konstantin Novoselov. Nature Phys 6, 836 (2010).
- [31] Bharech, Somnath, Kumar, Richa. A Review on the Properties and Applications of Graphene. Journal of Material Science and Mechanical Engineering (2015) (JMSME), Vol. 2, pp 70-73.
- [32] Angel Herráez. Las asombrosas estructuras del carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos. Universidad de Alcalá. Nov.-Dic. 2011.
- [33] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, Nature, 318 (1985) 162-163.
- [34] Iijima, S. (1991) Synthesis of Carbon Nanotubes. Nature, 354, 56-58.
- [35] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 354 (1991) 56-58.

- [36] Rode, A., Gamaly, E. & Luther-Davies, B. Formation of cluster-assembled carbon nanofoam by high-repetition-rate laser ablation. *Appl Phys A* 70, 135–144 (2000).
- [37] S. Nufer, P. Lynch, M. Cann, M. J. Large, J. P. Salvage, S. V.-Román, J. Hernández-Ferrer, M. Benito, K. Maser, A. Brunton, and A. B. Dalton. Carbon Nanofoam Supercapacitor Electrodes with Enhanced Performance Using a Water-Transfer Process. *ACS Omega* 2018 3 (11), 15134-15139.
- [38] X. Y. Xu, R. Ray, Y. L. Gu, H. J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker and W. A. Scrivens, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 12736–12737
- [39] *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 362-381
- [40] Miguel Ipohorski, Patricia B. Bozzano. Microscopía Electrónica de Barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*. Tomo 63 No. 3, 2013. pp 43-53.
- [41] F. Agulló Rueda, “Espectroscopía Raman,” en *Ciencia e Ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*, 1st ed., Madrid, 200AD, pp. 561–571.
- [42] Cosimo A. De Caro, Haller Claudia. UV/VIS Spectrophotometry - Fundamentals and Applications. Mettler-Toledo Publication No. ME-30256131, September 2015.
- [43] Sally Eaton-Magaña. An Introduction to Photoluminescence Spectroscopy for Diamond and Its Applications in Gemology. *Gems and Gemology* · April 2016. pp.2-17.
- [44] Sehasree Mohanta, Transmission Electron Microscopy. Indian Association for The Cultivation of Science.

## Referencias de Sitios Web.

- [I] Carbon, Material Properties de <https://material-properties.org/Carbon-mechanical-properties-strength-hardness-crystal-structure/>
- [II] Manuel D'Alessandro. Diamante, Rocas y Minerales de <https://www.rocasyminales.net/diamante/>
- [III] Ribeiro, D., (2014) Diamante, Casa das Ciências de <https://wikiciencias.casadasciencias.org/wiki/index.php/Diamante>
- [IV] Grafito. Minerales y Rocas de <https://mineralesyrocas.com/grafito/>  
<https://www.alamy.com/stock-photo-graphite-crystal-structure-also-known-as-pencil-lead-atoms-from-3-140019115.html>
- [V] Graphite, crystal structure. Alamy de <https://www.alamy.com/stock-photo-graphite-crystal-structure-also-known-as-pencil-lead-atoms-from-3-140019115.html>
- [VI] Olena Mykhailiv, Halyna Zubyk, Marta E. Plonska-Brzezinska. Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications, Volume 468, Inorganica Chimica Acta .1 November 2017, Pages 49-66.
- [VII] Fullerenos. Estructuras Cristalinas, derematerialia de <http://www.derematerialia.com/estructuras-cristalinas/fullerenos/>
- [VIII] Carbon Nanotubes, Fullerenes and Fullerene derivatives. Nano- <https://fineartamerica.com/featured/medieval-stained-glass-john-gaffen.html> de <https://nano-c.com/>
- [IX] Decoder-pr0, Graphene Nanostructure. Turbosquid de <https://www.turbosquid.com/3d-models/graphene-nanostructure-obj/1122221>
- [X] DenovaC, Historia de la Nanotecnología de <https://www.timetoast.com/timelines/nanotecnologia-c1cf48a1-7212-4fa4-9511-50be58ce50ed>
- [XI] John Gaffen, Medieval Stained-Glass Window: Canterbury Cathedral, Canterbury, Kent, UK. Fine Art America de <https://fineartamerica.com/featured/medieval-stained-glass-john-gaffen.html>

[XII] Pablo Fernández. Funcionamiento Microscopio Electronico. Microscopio Electronico. Top de <https://www.microscopioelectronico.top/como-funciona-el-microscopio-electronico/>

[XIII] Roman Kiselev. Towards clinical translation of raman spectroscopy for tumor cell identification. April 2019. ResearchGate de [https://www.researchgate.net/publication/334285454\\_Towards\\_clinical\\_translation\\_of\\_raman\\_spectroscopy\\_for\\_tumor\\_cell\\_identification](https://www.researchgate.net/publication/334285454_Towards_clinical_translation_of_raman_spectroscopy_for_tumor_cell_identification)

[XIV] Reata Arias Espectrofotómetro. EMAZE de <https://www.emaze.com/@AZRZIRWC/ESPECTROFOTOMETRO>

[XV] Angel Sampedro. Cyclic oligosquaramides: synthesis and biological activity. May 2015. ResearchGate de [https://www.researchgate.net/figure/Figura-45-Diagrama-de-Jablonski-donde-se-representan-las-principales-transiciones\\_fig8\\_278678440](https://www.researchgate.net/figure/Figura-45-Diagrama-de-Jablonski-donde-se-representan-las-principales-transiciones_fig8_278678440)



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00139

Matrícula: 2191802901

Preparación y  
Caracterización de  
nanoestructuras de carbono  
por medio de ablación láser  
en medio líquido.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 30 del mes de julio del año 2024 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. EMMANUEL HARO PONIATOWSKI  
DRA. CITLALI SANCHEZ AKE  
DR. LUIS GUILLERMO MENDOZA LUNA



ANAHI LIMAS ESCOBAR  
ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (FÍSICA)

DE: ANAHI LIMAS ESCOBAR

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

REVISÓ

MTRA. ROSALVA SERRANO DE LA PAZ  
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. EMMANUEL HARO PONIATOWSKI

VOCAL

DRA. CITLALI SANCHEZ AKE

SECRETARIO

DR. LUIS GUILLERMO MENDOZA LUNA