



SOLICITUD DE INSCRIPCIÓN DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

Curso académico 2019/2020 - Fase 1

Datos personales

Documento de identidad	Apellidos	Nombre
26507853P	FERNÁNDEZ MERINO	ÁNGELA
Correo electrónico	Correo electrónico UCO	Teléfono/s
q42femea@uco.es	q42femea@uco.es	654237750

Datos del Plan de Investigación

Programa de Doctorado
Electroquímica, Ciencia y Tecnología
Título de la Tesis Doctoral
Estudio de nanopartículas de carbono: síntesis, caracterización estructural y aplicaciones.

Director/es

Apellidos, Nombre	Documento	Rol	Orden
PINEDA RODRIGUEZ, MARIA TERESA	28677306D	Director/a	1

Otros datos	Firma
- Categoría: CATEDRÁTICO DE UNIVERSIDAD - Departamento: QUÍMICA FÍSICA Y TERMODINÁMICA APLICADA	

Se informa que el proyecto de tesis puede ser desarrollado en el periodo señalado por la normativa de Doctorado de la Universidad de Córdoba, y que cuenta con los medios y financiación necesarios.

Córdoba, 15 de marzo de 2020

El/la responsable de la línea de investigación

Firma del/de la solicitante

Fdo.: MANUEL BLAZQUEZ RUIZ

Fdo.: ÁNGELA FERNÁNDEZ MERINO

El/la responsable del grupo PAIDI de investigación

Fdo.: _____

MEMORIA DEL PLAN DE INVESTIGACIÓN

1. Describir brevemente las razones por las cuales se considera pertinente plantear esta investigación y, en su caso, la hipótesis de partida en la que se sustentan los objetivos del proyecto de tesis

El presente proyecto de tesis doctoral está basado en la preparación de nanopartículas de carbono, en particular, puntos cuánticos de carbono (carbon quantum dots, CDs) con determinadas propiedades. Para ello se llevarán a cabo diferentes procedimientos de síntesis y purificación hasta obtener los CDs con las propiedades idóneas. La caracterización de las propiedades fisicoquímicas y los estudios estructurales de los CDs sintetizados, así como de los obtenidos después de la modificación de su superficie permitirá su utilización en diversas aplicaciones, entre las que destacan la construcción de biosensores y las Teragnósticas. Recientemente, un trabajo seminal ha puesto de manifiesto que la literatura de CDs está contaminada de afirmaciones perniciosas, conceptos erróneos y predicciones no sustanciadas que tienen su origen fundamental en la inadecuada caracterización de la muestra. Esto se debe a la facilidad y a la multitud de métodos para su síntesis y a su gran solubilidad en disoluciones acuosas que ha hecho posible su obtención de forma masiva en los laboratorios. Estos nanomateriales se describieron por primera vez en 2004 y no es hasta los últimos años que se ha planteado en la literatura la necesidad de abordar estos problemas de caracterización de forma sistemática. En este sentido, en este trabajo se pretende arrojar una parte de la luz que está siendo reclamada, para que el uso de los CDs en las prometedoras aplicaciones que se presumen de ellos se haga una realidad.

2. Indicar los antecedentes y resultados previos que avalan la validez de la hipótesis de partida

Las nanopartículas de carbono, conocidas como *Carbon Dots* (CDs), han recibido mucha atención en los años recientes debido fundamentalmente a sus propiedades fotoluminiscentes, facilidad de preparación, baja toxicidad y gran área superficial [1-3]. Estas propiedades hacen que los CDs sean de gran aplicación en diversos campos como la catálisis, los biosensores, células solares y las biomédicas, entre otras [4].

Los CDs son nanopartículas cuasi-esféricas, de pequeño tamaño (<10 nm) que están constituidas por un núcleo "carbogenico" y diferentes grupos funcionales en la superficie. La gran solubilidad que presentan los CDs en disoluciones acuosas se debe fundamentalmente a la presencia de grupos carboxílicos en su superficie y esta característica proporciona, por otra parte, una gran facilidad de modificación superficial, tanto con especies orgánicas, inorgánicas o biológicas [2]. Desde su descripción por primera vez en 2004 [5], estos nanomateriales se han caracterizado ampliamente en relación con sus propiedades fluorescentes, en particular, como componentes en sensores [1, 2] y no se le ha prestado mucha atención a sus propiedades electroquímicas. En este sentido, se han realizado algunos estudios en los que se comparan con los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) o su actividad electrocatalítica hacia la oxidación de AA y UA, encontrándose que las primeras presentan una mayor actividad catalítica. Además, se han descrito otras aplicaciones electroquímicas como sensores cuando se utilizan CDs dopados con N [6].

Recientemente, se ha reconocido que los CDs son más prometedores que otros alótropos de carbono (nanodiamantes, grafenos, fullerenos, etc.) en muchas de las aplicaciones de estos nanomateriales. Esta afirmación se ha hecho en base a su baja toxicidad y alta solubilidad en agua y a las propiedades espectrales únicas que presentan y que se pueden controlar atendiendo a su estado superficial y a su tamaño. No obstante, no está aún claro si es solo el estado superficial o es el propio núcleo más el estado superficial lo que controla las propiedades fluorescentes de los CDs [7, 8].

Sea cual sea la nanoestructura buscada, las aproximaciones sintéticas se clasifican en dos grandes categorías, *top-down* y *bottom-up*, basadas bien en la rotura de grandes estructuras de carbono en pequeñas piezas por métodos físicos o químicos o bien en la utilización de precursores moleculares que se someten a procesos de deshidratación y carbonización, respectivamente. La utilización de los métodos *bottom-up*, que son los más versátiles, se enfrenta en la actualidad a problemas fundamentales desde el punto de vista práctico. Así, hay que considerar la posible agregación de los CDs durante la carbonización, las dificultades relacionadas con el control de tamaño y con alcanzar tanto las propiedades uniformes como las funciones superficiales apropiadas, que son críticas para obtener la solubilidad y las aplicaciones específicas. Por esta razón, se hacen necesarios tratamientos post-síntesis que permitan evitar los problemas mencionados.

A la vista de que las propiedades de estas nanopartículas de carbono dependen fuertemente de su ruta de preparación, se hace necesaria una caracterización estructural apropiada para poder entender sus propiedades. Así, las técnicas de microscopía de transmisión electrónica permiten observar la morfología laminar o esférica, así como su distribución de tamaños. Del mismo modo, la existencia de cristalinidad en la estructura se ha podido evaluar mediante difracción de rayos X

mientras que las propiedades de las capas externas y sus funciones químicas se han podido caracterizar mediante espectroscopias fotoelectrónica de rayos X, infrarrojo y Raman. Sin embargo, las propiedades ópticas de los CDs, en lo que se refiere a absorción en ultravioleta visible y fluorescencia, son bastante similares a pesar de la gran diversidad de estructuras encontradas. La fotoluminiscencia está dictada fundamentalmente por la naturaleza y el tamaño de los dominios sp^2 en la estructura y asociada a las funciones superficiales. De esta manera, la funcionalización superficial es un medio efectivo de diseñar las características electrónicas. El uso de moléculas electro-donadoras o electro-aceptoras provocan un desplazamiento de la energía de emisión y permite ajustar los niveles de energía HOMO-LUMO [3].

Es interesante destacar que los CDs muestran, además de la fotoluminiscencia, el fenómeno de electroquimiluminiscencia, que esta basado en la conversión de energía eléctrica en energía radiativa [9].

En contraste con el conocimiento bien establecido de los materiales metálicos y nanotubos de carbono, el trabajo en las propiedades electrónicas y electroquímicas de los CDs bien definidos para aplicaciones electroquímicas esta poco desarrollado. Es de esperar que el conocimiento de aspectos tales como la conductividad electrónica y los sitios para transferencia electrónica, su alta superficie y los centros de reacción fotoactivos y catalíticos proporcione oportunidades para nuevas tecnologías [10].

3. Enumerar brevemente y describir con claridad, precisión y de manera realista (es decir, acorde con la duración prevista de la tesis) los objetivos concretos que se persiguen

Los objetivos que se persiguen en el presente proyecto de tesis se enumeran a continuación:

1. Síntesis de nanomateriales de carbono.

La síntesis de nanomateriales de carbono se realizará mediante los métodos basados en la aproximación bottom-up a partir de diferentes precursores químicos que permitan obtener tanto CDs homogéneos como dopados con diferentes elementos químicos, en particular con nitrógeno, que les proporcionen nuevas propiedades, haciendo énfasis en las características fluorescentes y conductoras del material.

Dentro de las opciones de síntesis se elegirán los métodos hidrotermales y los que se llevan a cabo en reactores microondas.

2. Purificación de los nanomateriales de carbono.

Es bien conocido que los métodos de síntesis que se usan en la actualidad no dan lugar a preparaciones homogéneas y monodispersas. En este sentido, se pretenden llevar a cabo procedimientos de purificación de los nanomateriales obtenidos utilizando las metodologías al alcance, como son la centrifugación, diálisis, cromatografía en columna, entre otras.

3. Funcionalización superficial de los nanomateriales de carbono.

A partir del hecho de la presencia de funciones oxigenadas en la superficie de los CDs, se intentará su funcionalización utilizando las estrategias sintéticas que emplean reacciones de formación de grupos amida. De esta forma, se obtendrán las funcionalidades requeridas para la utilización del material en los diferentes entornos y aplicaciones. Por otra parte, se procederá al crecimiento de polímeros tanto conductores como no conductores sobre la superficie de los nanomateriales. Estos polímeros se crecerán de forma espontánea, cuando lo permitan los monómeros empleados o bien, utilizando la metodología de polimerización radical (atom transfer radical polymerization, ATRP).

4. Caracterización de los CDs prístinos y modificados en la superficie.

Una vez obtenidos los CDs con las características idóneas buscadas se procederá a su caracterización estructural. La determinación del tamaño y su distribución se realizará mediante microscopia de transmisión electrónica (TEM). La cristalinidad de los núcleos de carbono se estudiará mediante difracción de rayos X. Además, los aspectos relacionados con la presencia de material grafitico o tipo diamante, es decir, la existencia de clústeres de C en disposición sp^2 o sp^3 , se estudiará con espectroscopia Raman. La caracterización de los grupos funcionales en la superficie, después de la síntesis o tras la modificación superficial, se llevará a cabo con las técnicas de espectroscopia UV-visible, infrarroja, Raman, fotoelectrónica de rayos X, entre otras.

5. Estudio de las propiedades fotoluminiscentes de los CDs.

Se llevará a cabo un estudio de las propiedades fotoluminiscentes tanto empleando las técnicas de fluorescencia en estado

estacionario como no estacionario. Conocidas las características fluorescentes, se buscarán aplicaciones en el ámbito de la nanomedicina, con el objeto de examinar la habilidad de estos nanomateriales en ensayos de reconocimiento molecular o bien como agentes de imagen.

6. Estudio de las propiedades electroquímicas y electroluminiscentes de los CDs.

Las propiedades electroquímicas de los CDs están poco exploradas. En este sentido se pretende llevar a cabo un estudio de caracterización electroquímica de los mismos, empleando técnicas de voltamperometría cíclica, espectroscopia de impedancia y otras que puedan arrojar información novedosa sobre estos sistemas. Conocidas las propiedades conductoras o redox de los nanomateriales se llevarán a cabo estudios de exploración del uso de los mismos en sistemas de biosensado y electrocatálisis.

4. Especificar brevemente el diseño experimental (en su caso) o el trabajo empírico a realizar en términos de metodología y procedimientos objetivables, o indicar 3 publicaciones de los últimos 6 años del director/es en las que se utilice dicha metodología

Autores: R. del Caño, J.M. Gisbert-Gonzalez, J. Rodríguez-Gonzalez, G. Sánchez-Obrero, R. Madueño, M. Blázquez, T. Pineda

Título: Effective replacement of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) by mercaptoalkanoic acids on gold nanorod (AuNR) surfaces in aqueous solutions.

Revista: Nanoscale, 12 (2020) 658-668

Autores: R. del Caño, L. Mateus, G. Sánchez-Obrero, J. M. Sevilla, R. Madueño, M. Blázquez, T. Pineda.

Title: Hemoglobin bioconjugates with surface-protected gold nanoparticles in aqueous media: The stability depends on solution pH and protein properties.

Journal: J. Colloid Interface Sci. 505 (2018) 1165-1171.

Autores: R. del Caño, L. Mateus, G. Sánchez-Obrero, J. M. Sevilla, R. Madueño, M. Blázquez, T. Pineda.

Título: Hemoglobin becomes electroactive upon interaction with surface-protected Au nanoparticles.

Revista: Talanta 176 (2018) 667-673

5. Referencias bibliográficas (máximo 10, de gran relevancia para el trabajo que se emprende) que han debido ser mencionadas de manera precisa en los apartados 2 y 4

[1] V. Georgakilas, J.A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures, Chemical Reviews 115(11) (2015) 4744-4822.

[2] D. Konstantinos, Carbon Quantum Dots: Surface Passivation and Functionalization, Current Organic Chemistry 20(6) (2016) 682-695.

[3] K. Nekoueian, M. Amiri, M. Sillanpää, F. Marken, R. Boukherroub, S. Szunerits, Carbon-based quantum particles: an electroanalytical and biomedical perspective, Chemical Society Reviews 48(15) (2019) 4281-4316.

[4] N. Panwar, A.M. Soehartono, K.K. Chan, S. Zeng, G. Xu, J. Qu, P. Coquet, K.-T. Yong, X. Chen, Nanocarbons for Biology and Medicine: Sensing, Imaging, and Drug Delivery, Chemical Reviews 119(16) (2019) 9559-9656.

- [5] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W.A. Scrivens, Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments, *Journal of the American Chemical Society* 126(40) (2004) 12736-12737.
- [6] R. Karthikeyan, D.J. Nelson, A. Ajith, S.A. John, Hetero atoms doped carbon dots modified electrodes for the sensitive and selective determination of phenolic anti-oxidant in coconut oil, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 848 (2019) 113297.
- [7] H. Nie, M. Li, Q. Li, S. Liang, Y. Tan, L. Sheng, W. Shi, S.X.-A. Zhang, Carbon Dots with Continuously Tunable Full-Color Emission and Their Application in Ratiometric pH Sensing, *Chemistry of Materials* 26(10) (2014) 3104-3112.
- [8] X. Zhai, P. Zhang, C. Liu, T. Bai, W. Li, L. Dai, W. Liu, Highly luminescent carbon nanodots by microwave-assisted pyrolysis, *Chemical Communications* 48(64) (2012) 7955-7957.
- [9] Y. Xu, J. Liu, C. Gao, E. Wang, Applications of carbon quantum dots in electrochemiluminescence: A mini review, *Electrochemistry Communications* 48 (2014) 151-154.
- [10] X. Duan, J. Xu, Z. Wei, J. Ma, S. Guo, S. Wang, H. Liu, S. Dou, Metal-Free Carbon Materials for CO₂ Electrochemical Reduction, *Advanced Materials* 29(41) (2017) 1701784.
-

SHA: 7c0bfb4b1dcdef60275367c0eca2a7cf45de1e01e58488392266a04ff3b23726dfce567ef17a5935698063128b3096eaf83e94ad0b17be97bf797e998690b1f6