

Joan Marc Bondia Pedra

**SÍNTESIS DE MATERIALS HÍBRIDS DE
CARBONI PER A LA REDUCCIÓ
ELECTROQUÍMICA DE CO₂**

Treball de fi de grau

Supervisat per Beatriu Domingo

Tutor: Prof. Emilio Palomares



**UNIVERSITAT
ROVIRA i VIRGILI**

2020-2021

Índex

1. RESUM	4
1. ABSTRACT	5
2. OBJECTIU	6
3. INTRODUCCIÓ.....	6
a. Reducció de CO ₂	8
b. Recerca de nous catalitzadors	9
4. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL: SÍNTESIS I CARACTERITZACIÓ	13
a. Reactius utilitzats	13
b. Síntesis de N-CDs dopats amb Fe, Cu i Co	14
i. Síntesis de N-CDs dopats amb urea.....	14
ii. Síntesis de N-CDs dopats amb 2,6-diaminopiridina.....	15
iii. Materials sintetitzats	16
c. Tècniques de caracterització	16
i. Absorbància i fluorescència UV-Vis.....	16
ii. Difracció de raig X (DRX)	17
iii. Voltametria Cíclica	17
5. RESULTATS I DISCUSSIÓ	20
a. Caracterització estructural i òptica	20
i. Absorbància i fluorescència UV-Vis.....	20
ii. Difracció de Raigs X.....	27
b. Caracterització electroquímica.	30
i. Voltametria Cíclica.	30
6. CONCLUSIONS	40
7. AGRAÏMENTS	44
8. BIBLIOGRAFIA.....	45

1. RESUM

L'emissió excessiva de diòxid de carboni (CO_2) a l'atmosfera és un dels majors problemes que enfronta la societat en l'actualitat. Per tal d'aprofitar aquest fet i obtenir un benefici, en els darrers anys ha crescut la necessitat de dissenyar catalitzadors estables i selectius, sintetitzats a partir d'elements abundants i de baix cost que converteixin el CO_2 a combustibles com metà, metanol, etc. Dins d'aquests materials es troben els nanomaterials amb nucli de carboni anomenats *carbon quantum dots* (CDs).

En aquest treball, diferents *carbon quantum dots* (CDs) han estat sintetitzats pel mètode hidrotermal, han estat dopats amb diverses fonts de nitrogen i s'han complexat amb Fe, Cu i Co. Finalment, els materials sintetitzats han estat caracteritzats per mitjà de les tècniques espectroscòpiques de difracció de raig X, absorbància UV-Vis i fotoluminescència i s'ha comprovat, mitjançant la tècnica de voltametria cíclica, que no són bons catalitzadors per a la reducció eficient de CO_2 en solució (en condicions homogènies).

1. ABSTRACT

Excessive emission of carbon dioxide (CO_2) into the atmosphere is one of the biggest concern that society has to face. In order to obtain a benefit from this fact, the need to synthesize stable and selective catalyst from abundant and low-cost materials for the conversion of CO_2 into fuel, such as methane or methanol, has grown. In this regard, carbon-core nanomaterials, called carbon quantum dots (CDs), are arising as new materials with outstanding properties.

In this work, different carbon quantum dots (CDs) have been synthesized by the solvothermal method, have been doped with different nitrogen sources and have been doped with Fe, Cu and Co. Finally, X-Ray diffraction, UV-Vis absorbance and photoluminescence spectroscopic techniques have been used in order to characterize these material, which have been tested to be ineffective for the efficient electrochemical reduction of CO_2 in solution (homogeneous conditions).

2. OBJECTIU

L'objectiu de la recerca és la de sintetitzar *carbon quantum dots* dopats amb nitrogen variant paràmetres de síntesis com el ràtio molar i la temperatura de síntesis, dopar-los amb diferents metalls de transició i caracteritzar-los mitjançant tècniques espectroscòpiques com difracció de raig X, absorbància UV-Vis i fotoluminescència. La finalitat d'aquesta síntesis és la de provar l'eficàcia d'aquests materials com a catalitzadors per a la reducció electroquímica de CO₂ mitjançant la tècnica de Voltametria Cíclica i determinar quins paràmetres de síntesi permeten obtenir un material catalític.

3. INTRODUCCIÓ

Degut a l'augment dels nivells de CO₂ alliberats a l'atmosfera principalment a causa de la combustió de combustibles fòssils i de la desforestació de boscos, la societat actual afronta grans problemes com l'efecte hivernacle, l'acidificació d'oceans, la descongelació dels pols, l'augment del nivell del mar i l'extinció d'espècies que com a conseqüència afecta a la salut de les persones i medi ambient.¹ Durant els darrers anys s'han dut a terme estudis i investigacions per tal de reduir aquest tipus d'emissions i les conseqüències que aquestes generen, per exemple, reciclant el CO₂ emès (veure Figura 1) i obtenint un benefici d'aquest.

Una de les recerques més ambicioses és la d'aconseguir transformar el CO₂ en un producte d'ús a partir de l'obtenció d'energia de fonts renovables sostenibles i utilitzar aquesta per a la reducció electroquímica del CO₂. Actualment s'està investigant la forma de convertir el diòxid de carboni en combustibles, com per exemple el metanol i el metà, a partir de fonts renovables com la energia eòlica o la energia solar² amb l'ús de catalitzadors que es poden sintetitzar mitjançant metodologies de baix cost i a partir de matèria abundant en la Terra i no tòxica, com el carboni.³ Si aquest fet es pogués realitzar en grans quantitats suposaria un avanç molt important.

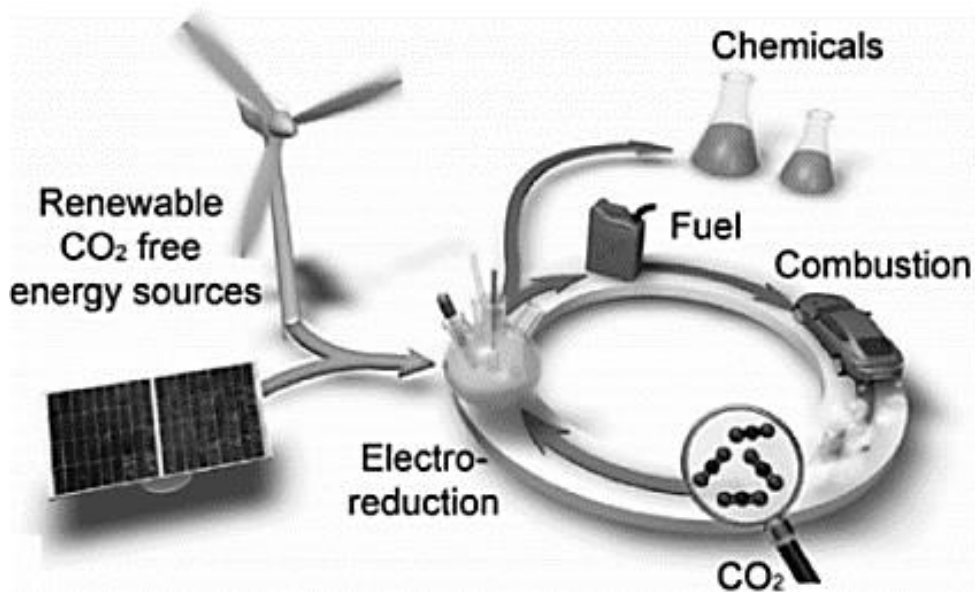


Figura 1. *Cicle de la reducció de CO₂, imatge agafada de la referència ¹.*

Cal saber que en un sistema electroquímico tenen lloc diversos processos que involucren l'ús de protons i electrons. En aquest cas, els electrons redueixen el CO₂ en enllaços simples de C-O mentre que els protons formen enllaços C-H. Els productes obtinguts de la reducció de CO₂ depenen dels catalitzadors emprats i dels paràmetres experimentals com el potencial aplicat i el sistema electrolític (veure Taula 1).

Reacció electroquímica de reducció	Potencial vs SHE (V)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,52
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0,61
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCOH} + \text{H}_2\text{O}$	-0,51
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,24
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0,34
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38

Taula 1. *Productes de la reducció de CO₂ segons el potencial aplicat en solució aquosa sota condicions experimentals estàndards (pH 7 vs elèctrode estàndard d'hidrogen (SHE) a 25°C i 1 atmosfera de pressió, i 1M de concentració del solut), vist en la referència ¹.*

a. Reducció de CO₂

El mecanisme de reducció del CO₂ normalment inclou tres etapes quan es parla de catàlisis heterogènia (catalitzador disposat sobre la superfície de l'elèctrode): L'etapa 1 que correspon a l'adsorció del CO₂ sobre l'elèctrode, l'etapa 2 que correspon a la transferència de càrrega i l'etapa 3 que implica la dissociació del producte. Les dues primeres etapes són processos electroquímics però l'etapa 3 no ho és ja que implica l'alliberament del producte obtingut de la superfície del catalitzador. El potencial que aquests processos requereixen són més negatius que el potencial d'equilibri. Aquest gran sobrepotencial que es necessita per a la reacció de reducció de CO₂ l'origina l'etapa 1, que implica el reordenament d'una molècula lineal de CO₂ a un radical aniònic doblegat. La transferència d'un electró a la molècula de CO₂ crea un intermediari CO₂^{*-} el qual és molt reactiu i reacciona amb una molècula de H₂O per formar el radical HCO₂[·]. A causa de la inestabilitat d'aquest radical, ràpidament es transforma en HCO₂⁻ alliberant-se així del lloc actiu del catalitzador.¹ El catalitzador pot estabilitzar aquest intermediari que es forma en la primera etapa.

Després de l'activació de la molècula de CO₂, el primer hidrogen es pot enllaçar en l'àtom de O o C per formar els intermediaris *COOH i *OCOH. En funció de quin catalitzador s'utilitzi, els intermediaris tindran o no estats d'adsorció estables, donant així un producte final diferent.¹

Quan es parla de catàlisis homogènia molecular, el catalitzador presenta una estructura ben definida i està dissolt en la dissolució. Primerament, el catalitzador es desplaça cap a la superfície de l'elèctrode (on aquest actua simplement com a donador d'electrons al catalitzador) on es reduirà. Posteriorment, la molècula de CO₂ és coordinarà al catalitzador, es produirà la reacció de reducció del CO₂ i el catalitzador es regenera (veure en la Figura 2).⁴

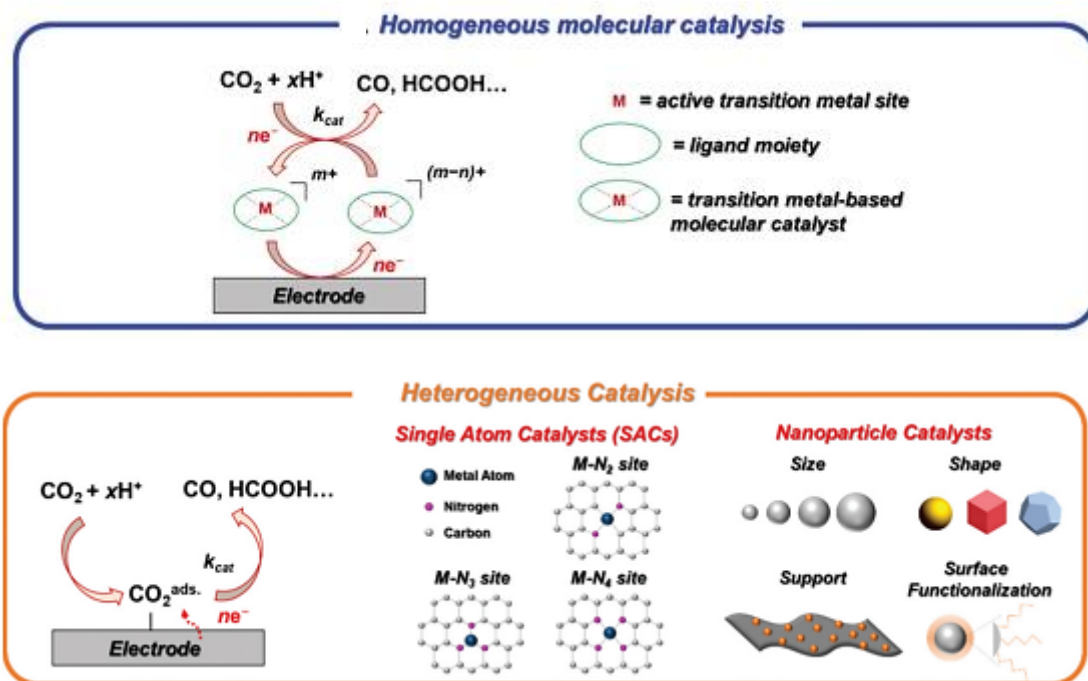
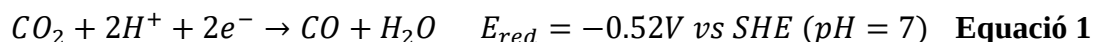


Figura 2. Esquema de reducció de CO_2 en condicions de catàlisi homogènia i heterogènia respectivament, imatge agafada de la referència ⁴.

Com s'ha comentat, es poden obtenir molts productes de la reducció del CO_2 , però el més comú és el monòxid de carboni (CO) que es forma mitjançant la següent equació²:



Per tant, la necessitat de trobar un bon catalitzador és molt important si es vol aconseguir una reducció eficient de CO_2 . No obstant, a més dels grans sobrepotencials que implica dur a terme una reacció d'aquestes característiques a causa de l'alta estabilitat que presenta la molècula de CO_2 , també té l'inconvenient de ser una reacció poc selectiva que competeix amb la reacció de formació de l'hidrogen, és a dir, sense presència de catalitzador, seria molt complicat poder reduir CO_2 en front de H^+ de manera selectiva.

b. Recerca de nous catalitzadors

Recentment, mitjançant diversos estudis, han sorgit uns nous materials anomenats *carbon quantum dots* que actuen com a catalitzadors per a la reducció electroquímica de CO_2 i també poden fer possible aquest repte.

Els *carbon quantum dots* són nanomaterials amb un nucli de carboni els quals poden presentar una estructura de tipus gràfítica, cristal·lina o amorfa⁵ (Figura 3). La passivació i funcionalització de la seva superfície dona lloc al control de les seves propietats fisicoquímiques permetent la seva aplicació en camps com els de la detecció química, biodetecció, bioimatge, nanomedicina, fotocàtálisis i electrocàtálisis.⁶ El gran increment de l'interès per la recerca d'aquestes nanopartícules no només recau en el fet que s'acaba d'anomenar, si no que també presenten unes propietats físiques bastant exclusives, particularment les seves propietats luminescents ja que són capaces de generar radiació lluminosa quantitzada quan l'electró excitat retorna a l'estat fonamental, es a dir, emeten llum a una longitud d'ona determinada quan la mostra es excitada amb llum. A més, el fet de que sigui un material format per carboni, element el qual és molt abundant i gens tòxic, fa encara més atractiva la seva investigació.³

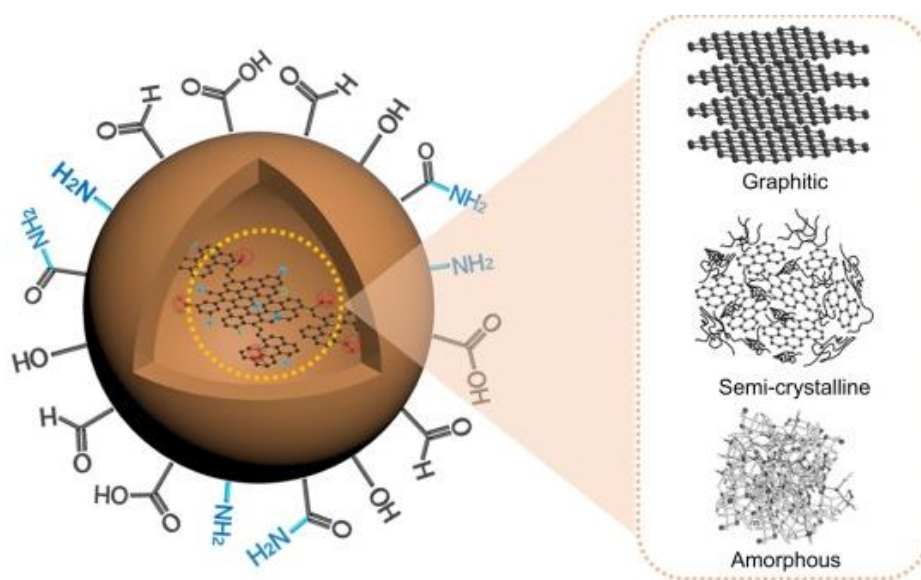


Figura 3. Estructura carbon quantum dot (CDs), imatge agafada de la referència ⁵.

El dopatge dels materials de carboni amb heteroàtoms augmenta i millora eficaçment les seves propietats intrínseques com les característiques òptiques i químiques.

L'àtom de nitrogen, que té una mida comparable als àtoms de carboni i disposa de 5 electrons de valència per tal de realitzar forts enllaços covalents, podria alterar les seves característiques electròniques i oferir més llocs actius produint fenòmens i propietats no esperades. El dopatge pot trencar l'electroneutralitat del carboni i millorar la capacitat d'adsorció del CO_2 .⁷

En la Figura 4 es pot observar quina dependència té la reacció de reducció del CO_2 quan s'utilitza un material de nanotubs de carboni en front a un material de nanotubs de carboni dopat amb nitrogen. Aquest últim, té una major adsorció amb el CO_2 i en el gràfic de l'esquerra, corresponent a la voltametria cíclica, s'observa com la intensitat de corrent augmenta quan la font de gas es canvia de CO_2 , tot indicant que es produeix reacció de reducció de CO_2 (a més de reducció de H^+).⁸

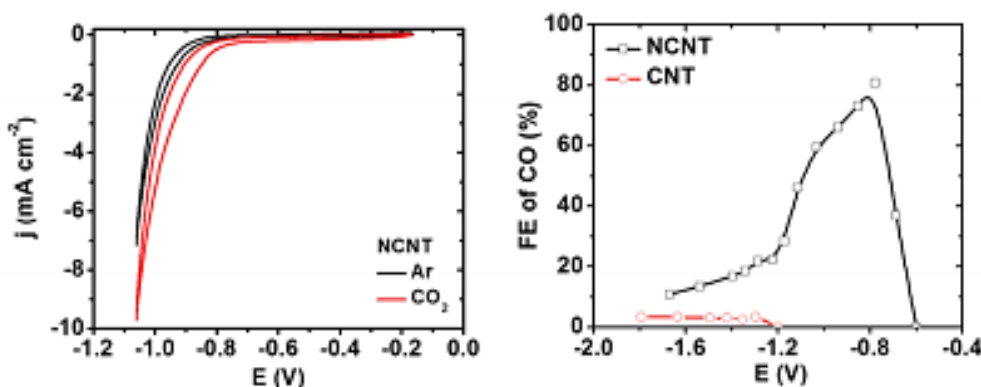


Figura 4. Exemple de l'efecte de nanotubs de carboni amb o sense dopatge de nitrogen (NCNT o CNT, respectivament) en la reducció de CO_2 . Figures provinents de la referència⁸.

Al voltant de 2009, van sorgir els *carbon quantum dots* dopats amb nitrogen (N-CDs) els quals mostren una activitat catalítica comparable a la dels metalls nobles i fins i tot tenen una vida útil més llarga, una major tolerància al combustible i una elevada versatilitat a l'hora de catalitzar una gran varietat de reaccions, com per exemple la reacció de reducció del oxigen (ORR), fent-los materials vàlids per a la reducció de CO_2 .⁹

A més, s'ha reportat que la incorporació d'àtoms de metalls en la matriu del nanomaterial de carboni dopat amb N pot millorar les propietats catalítiques dels *carbon dots* ja que els centres metàl·lics de la molècula actuarien com a centres actius catalítics. S'han observat bons resultats en la reacció de reducció del oxigen (ORR, oxygen reduction reaction) i en la reacció de reducció del hidrogen (HER, hydrogen evolution reaction) utilitzant metalls com Fe, Co i Ni, però es creu que aquest fet milloraria eliminant els enllaços metall-metall (M-M) i formant enllaços M-N-C.¹⁰

La finalitat de la síntesis d'aquests materials és trobar un catalitzador òptim per a la reducció electroquímica del CO_2 i d'aquesta manera poder utilitzar energia renovable per dur a terme la seva reducció electroquímicament. Amb aquest propòsit, en aquest treball

he sintetitzat *carbon quantum dots* (CDs) dopats amb diferents fonts de nitrogen (N-CDs), com urea o 2,6-diaminopiridina, variant així paràmetres experimentals de síntesi amb la intenció d'obtenir diferents materials, i intentar incorporar en la matriu metalls de transició com Fe, Co o Cu amb l'objectiu de millorar l'efecte catalític per a la reducció de CO₂ mitjançant la tècnica Voltametria Cíclica. Per aquest motiu, a més, el dopatge amb metalls s'ha dut a terme durant la síntesi o posteriorment i s'ha estudiat l'efectivitat de formació del complex metall-material.

4. PROCEDIMENT EXPERIMENTAL: SÍNTESIS I CARACTERITZACIÓ

a. Reactius utilitzats

Reactiu	Puresa (%)	Toxicitat	Manipulació
Àcid Cítric	99	Irritant 	Ús d'ulleres/guants de protecció.
Urea	99	Irritant en abundants concentracions 	Ús d'ulleres/guants de protecció.
2,6-diaminopiridina (PDA)	98	Tòxic 	Ús de guants, bata i ulleres de protecció. Evitar respirar, menjar i beure.
FeCl ₃	97	Irritant 	Ús d'ulleres/guants de protecció.
CoCl ₂	97	Tòxic i perillós per al medi ambient  	Ús d'ulleres/guants/màscara de protecció.
CuCl ₂	97	Tòxic i perillós per al medi ambient   	Ús de guants/ulleres de protecció.
N,N-dimetilformamida (DMF)	99,9%	Inflamable, irritant i nociu per inhalació.   	Ús d'ulleres/guants/màscara de protecció.

Taula 2. Puresa, manipulació i toxicitat dels reactius emprats.

b. Síntesis de N-CDs dopats amb Fe, Cu i Co

i. Síntesis de N-CDs dopats amb urea

Es va utilitzar el mètode hidrotermal¹¹ per sintetitzar N-CDs d'àcid cítric (CA) com a font de carboni i Urea com a font de nitrogen. La síntesis es va realitzar a dues temperatures diferents, 160 °C i 200 °C, i amb un ràtio molar CA / Urea de 0,2. Amb aquest propòsit, 1,279 g de CA i 2 g d'Urea es van dissoldre en 10 ml de dimetilformamida (DMF) en un autoclau de Tefló. Es va agitar magnèticament la dissolució durant 30-40 min, es va portar al forn a 160 °C o 200 °C (depenent de la temperatura de síntesis) amb una rampa de 5 °C/min durant 19 hores i es va deixar refredar fins assolir una temperatura ambient. A continuació, el producte obtingut es va rentar amb èter:acetat d'etil (1:4) per centrifugació a 4500 rpm durant 20 minuts (la centrifugació es va realitzar tres cops). Finalment, es va obtenir el precipitat sòlid negre que es va posar a l'estufa a 70-80 °C durant un dia per tal d'obtenir el producte sec.

Per tal d'eliminar productes secundaris de reacció i precursors, part del producte sec es va dissoldre en aproximadament 10 ml d'aigua i es va dialitzar durant 24 hores contra aigua Mili-Q amb una membrana RC Spectra/Por™ 6 d'1 kDa MWCO. La part restant del producte es va guardar per anàlisis posteriors.

Finalment, el dialitzat es van portar al rotoevaporador per tal d'obtenir el producte sec i purificat.

- Dopatge amb FeCl₃ durant la síntesis:

Per tal de dur a terme el dopatge durant la síntesi dels N-CDs, es va seguir el mateix procediment descrit en l'apartat anterior, però en aquest cas, es van afegir 2 g de FeCl₃ juntament amb el CA i la Urea en l'autoclau de Tefló. Part del material obtingut es va dialitzar de la mateixa manera que els N-CDs no dopats.

- Dopatge post-síntesis amb FeCl₃, CuCl₂ o CoCl₂:

Per tal de dur a terme el dopatge post-síntesis dels N-CDs, es van pesar 0,5 g de N-CDs prèviament sintetitzats i 0,5 g de FeCl₃, CoCl₂ o CuCl₂ (depenent del dopatge) i es van dissoldre en 10 ml d'aigua Mili-Q en un matràs de fons rodó. La dissolució es va sonicar durant 30 minuts i seguidament es va agitar magnèticament durant 30-40 min. Part d'aquesta dissolució es va dialitzar seguint el procediment descrit anteriorment per tal

d'eliminar la sal de Fe^{3+} no complexada. Finalment, tant la mostra dialitzada com la no dialitzada es van portar al rotoevaporador per obtenir el material sec.

ii. Síntesis de N-CDs dopats amb 2,6-diaminopiridina

Es va utilitzar el mètode hidrotermal¹¹ per sintetitzar N-CDs d'àcid cítric (CA) com a font de carboni i 2,6-diaminopiridina (PDA) com a font de nitrogen. La síntesis es va realitzar a 250 °C, i amb una relació molar CA / PDA de 0,8 o 1,4. Amb aquest propòsit, 1,40 g (ràtio molar 0,8) o 2,46 g (ràtio molar 1,4) de CA i 1 g de PDA es van dissoldre en 10 ml de d'aigua Mili-Q en un autoclau de Tefló. Es va agitar magnèticament la dissolució durant 30-40 min, es va portar al forn a 250 °C amb una rampa de 5 °C/min durant 5 hores i es va deixar refredar fins assolir temperatura ambient. A continuació, el producte obtingut es va centrifugar a 4500 rpm durant 20 minuts per tal d'eliminar qualsevol precipitat. Finalment, es va obtenir un material líquid marró.

Per tal d'eliminar productes secundaris de la reacció i precursors, part del producte es va dialitzar durant 24 hores contra aigua Mili-Q amb una membrana RC Spectra/PorTM 6 d'1 kDa MWCO. Per tal d'obtenir el producte sòlid i sec, tant el dialitzat com el no dialitzat es va portar la dissolució a 80 °C en un bany d'oli per tal d'eliminar el dissolvent i el sòlid obtingut es va posar a l'estufa.

- Dopatge amb FeCl_3 i CoCl_2 durant la síntesis:

Per tal de dur a terme el dopatge durant la síntesi dels N-CDs, es va seguir el mateix procediment descrit en l'apartat anterior, però en aquest cas, es van afegir 1,19 g de FeCl_3 o 0,95 g de CoCl_2 (dependent del dopatge) juntament amb el CA i la Urea en l'autoclau de Tefló.

- Dopatge post-síntesis amb FeCl_3 :

Per tal de dur a terme el dopatge post-síntesis dels N-CDs, es van pesar 0,24 g de N-CDs prèviament sintetitzats i 0,24 g de FeCl_3 i es van dissoldre en 10 ml de DMF en un matràs de fons rodó. La dissolució es va posar a reflux a una temperatura de 150 °C amb agitació magnètica durant 48 hores. Part d'aquesta dissolució es va dialitzar seguint el procediment descrit anteriorment per tal d'eliminar la sal de Fe^{3+} no complexada. Finalment, tant la mostra dialitzada com la no dialitzada es van portar al rotoevaporador i el sòlid obtingut es va deixar a l'estufa durant 1 dia per tal d'obtenir el producte sec.

iii. Materials sintetitzats

En la següent taula estan recollits els materials que es van obtenir amb cada un dels seus paràmetres experimentals de síntesis, com la font de nitrogen utilitzada en cada material, el ràtio d'àcid cítric (font de carboni)/font de nitrogen, la temperatura de síntesis, el metall utilitzat per al dopatge i quan es va efectuar el dopatge. En aquesta taula la font de carboni no s'especifica ja que en tots els materials es va utilitzar àcid cítric.

Font de N	Ràtio C/N	Temperatura de síntesis (°C)	Metall	Dopatge	Mostra
Urea	0,2	200	---	---	Ur_0.2_T200
Urea	0,2	200	Fe	Durant la síntesis	Ur_0.2_T200_FeCl ₃
Urea	0,2	200	Fe	Post-síntesis	Ur_0.2_T200_psFe
Urea	0,2	200	Cu	Post-síntesis	Ur_0.2_T200_psCu
Urea	0,2	200	Co	Post-síntesis	Ur_0.2_T200_psCo
PDA	1,4	250	---	---	PDA_1.4_T250
PDA	1,4	250	Fe	Post-síntesis	PDA_1.4_T250_psFe
PDA	0,8	250	Fe	Durant la síntesis	PDA_0.8_T250_FeCl ₃
PDA	0,8	250	Co	Durant la síntesis	PDA_0.8_T250_CoCl ₂

Taula 3. Materials sintetitzats amb la seva nomenclatura corresponents i amb els diferents paràmetres experimentals de síntesis usats.

c. Tècniques de caracterització

i. Absorbància i fluorescència UV-Vis

Les mesures d'absorció i emissió, que permeten estudiar les propietats òptiques dels materials, es van realitzar amb l'espectròmetre Shimadzu UV 1700 i l'espectròmetre Fluorolog Horiba Jobin Ivon respectivament. Pel que fa a l'absorció, es va mesurar en un rang de 700 nm fins a 210 nm amb una velocitat d'escaneig intermèdia amb un interval de mostreig de 1,0 nm. Pel que fa a l'emissió, es van fer mesures a diferent longituds d'ona d'excitació i es va recollir l'emissió des de la longitud d'ona d'excitació (més 10 nm) fins a 700 nm amb una esclatxa (slit) del monocromador de 2 nm.

Per realitzar les mesures, es va preparar una dissolució de 5 mg/ml de N-CDs/Etanol. Es va utilitzar una cubeta de quars d'1 cm de longitud, es van afegir aproximadament 2 µL de les dissolucions preparades i es va enrasar amb etanol fins 2 ml.

ii. Difracció de raig X (DRX)

L'espectre de difracció de raig X de cada mostra, que permet determinar l'estructura del material, es va obtenir utilitzant l'equip D8 Advanced Series 2 θ / θ . Per a cada mesura es va utilitzar una punta d'espàtula de cada mostra seca de N-CDs i es va mesurar un rang de 10 ° a 80 °.

iii. Voltametria Cíclica

Per tal de provar l'eficiència dels N-CDs sintetitzats com a catalitzadors per a la reducció electroquímica de CO₂, es van realitzar mesures de voltametria cíclica amb un potenciostat CHI Instruments amb un muntatge de tres elèctrodes en una cel·la de vidre amb atmosfera tancada com la que es mostra en la Figura 5.

L'estructura d'aquesta cel·la està dissenyada específicament d'aquesta forma amb la finalitat de que l'elèctrode de referència quedi en aquesta disposició disminuint així la distància amb l'elèctrode de treball. D'aquesta manera, es disminueix l'efecte de la caiguda òhmica, que aquest factor depèn principalment de la resistivitat del dissolvent i de la distància entre els elèctrodes, evitant d'aquesta forma que es falsegi el valor del potencial obtingut durant la mesura provocant que es pugin obtenir pics a potencials que no són correctes.

Es va utilitzar un elèctrode de carboni vitri com a elèctrode de treball, un filferro de platí com contra elèctrode i un elèctrode Ag/Ag⁺ calibrat amb ferrocè com a elèctrode de referència. En tots els experiments es va utilitzar una dissolució de DMF amb 0,1 M tetrabutilamoni hexafluorofosfat (TBAF₆P) com a electròlit.

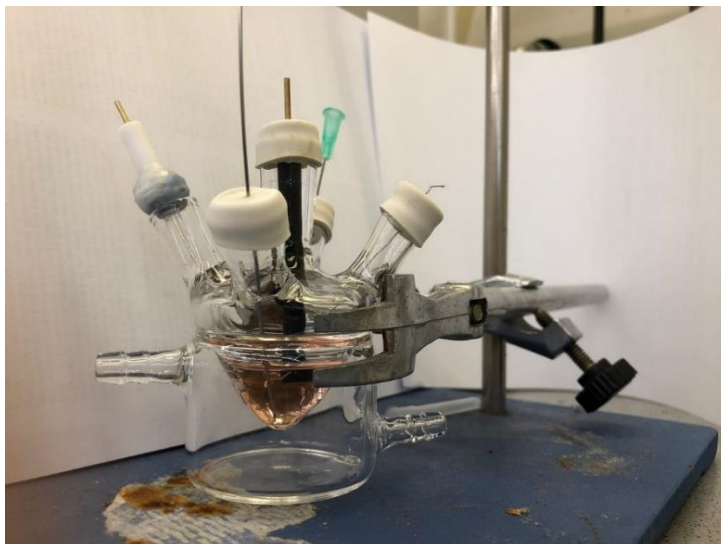


Figura 5. Muntatge de la cel·la electroquímica per a les mesures de Voltametria Cíclica. A l'esquerra s'observa l'elèctrode Ag/Ag^+ (elèctrode de referència), al centre l'elèctrode de treball de carboni vitri i a la dreta el filferro de platí (contra elèctrode).

Per tal de caracteritzar cadascun dels materials per Voltametria Cíclica usant la cel·la de la Figura 5 es van seguir els següents passos: primerament, 6 ml d'electròlit purgat amb Ar durant 15 minuts van servir com a blanc per assegurar l'absència d'impureses en l'electròlit i el bon estat de l'elèctrode de treball. En segon lloc, es va afegir el material, prèviament dissolt en electròlit, fins a una concentració de 0,1 mg/ml i es va realitzar una mesura per observar els canvis intrínsecs del material sota l'aplicació de potencial. En tercer lloc, la cel·la es va purgar amb CO_2 durant 15 minuts i es va realitzar una altra mesura per determinar la presència d'ones catalítiques per la reducció del CO_2 . Finalment, es va afegir aigua Mili-Q fins una concentració del 5 % i es va realitzar la darrera mesura per estudiar la selectivitat del catalitzador per la reducció del CO_2 respecte la reducció de l' H_2O . En alguns casos, l'aigua es va afegir abans de purgar la cel·la amb CO_2 i es va fer una mesura per tal d'investigar la capacitat del material per generar H_2 . Les mesures es van realitzar amb una velocitat d'escaneig de 50 mV/s i en una finestra de potencial de 0 V a -2.5 V (vs. Fc/Fc^+). Per a cada mesura es van realitzar 7 escanejos, es a dir, 3 voltes completes, i finalment es va representar la última.

- **Deposició del material Ur_0.2_T200_FeCl₃ sobre l'elèctrode**

Es van pesar 2 mg de la mostra Ur_0.2_T200_FeCl₃ i es van afegir a 1 mL d'aigua Mili-Q (un dissolvent orgànic més volàtil seria una millor opció ja que com més volàtil sigui el dissolvent, més ràpidament es assecarà la mostra). Es va posar a sonicar la dissolució durant 5-10 minuts. D'aquesta dissolució se'n va preparar un replicat.

Per tal de poder depositar els N-CDs, han de quedar suportats sobre un material insoluble i conductor amb el que hi interaccionin físicament. Generalment s'utilitzen en aquest cas dos tipus de suports de carboni, Vulcan XC72 o nanotubs de C. Per tant, en un dels dials es van afegir 2 mg aproximadament de Vulcan XC72 (suport de carboni) i en l'altre de nanotubs de carboni. La dissolució s'hauria de dispersar per tal de dur a terme una bona deposició. Amb aquest propòsit, es van deixar sonicar els dos vials durant 30 minuts. En el cas dels nanotubs la dispersió no va ser efectiva, però en el cas del Vulcan XC72 si, per tant, es va seguir el procediment amb el vial dels N-CDs i el Vulcan XC72.

Es van afegir 80 µL de Nafion 5 % en EtOH (polímer que encapsula el material, és hidrofòbic i permet que l'aigua no interaccioni quan el material estigui depositat a sobre de l'elèctrode). Es va deixar sonicant durant 30 minuts. Finalment, 3 µL de la dispersió es van dipositar a sobre de l'elèctrode de treball de carboni vitri (a la punta de l'elèctrode) i es va deixar secant durant tota la nit (12 hores). Les mesures experimentals es van realitzar amb el mateix equip utilitzat anteriorment. El mateix sistema de 3 elèctrodes (elèctrode de treball, elèctrode de referencia i contra elèctrode) i la mateixa cel·la van ser utilitzats amb la finalitat d'adquirir les dades dels experiments. En aquest cas, en tots els experiments es va utilitzar una dissolució d'aigua Mili-Q amb KHCO₃ com a electròlit.

5. RESULTATS I DISCUSSIÓ

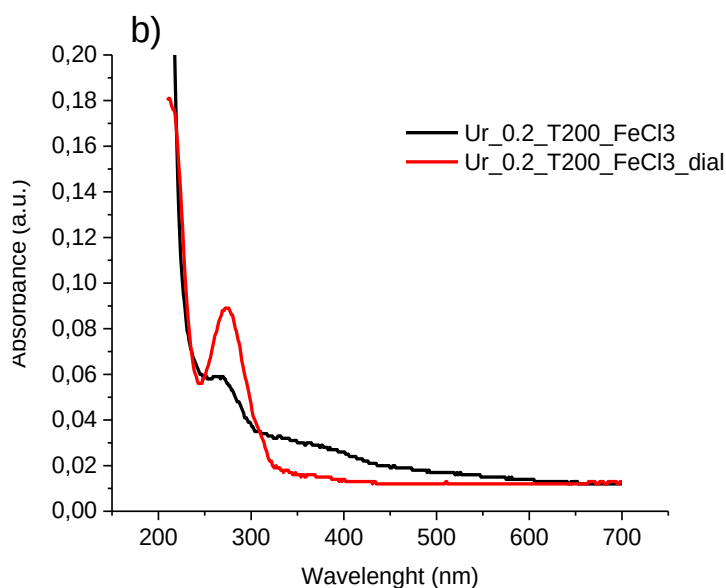
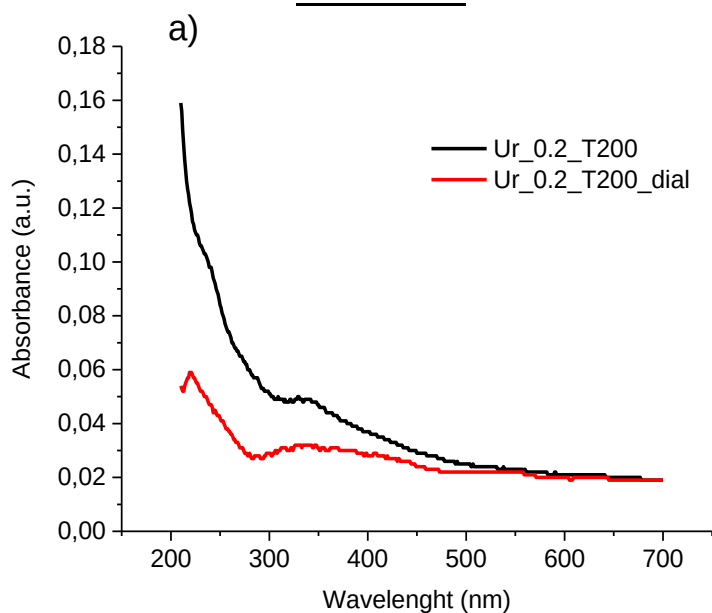
a. Caracterització estructural i òptica

i. Absorbància i fluorescència UV-Vis.

En general, els CDs presenten dues bandes característiques d'absorció. La primera apareix al voltant de 250 nm i correspon a les transicions π - π^* que es generen degut a la presència d'enllaços aromàtics sp^2 C=C en la molècula. L'altra banda característica d'aquests materials sol aparèixer al voltant de 330 nm i correspon a les transicions n - π^* degut als grups funcionals de la superfície dels CDs que continguin C=O, C-O i C=N.¹² Addicionalment, l'amplada i número de bandes n - π^* dona una idea de la dispersió de mida de les partícules i de la puresa de la mostra.

Els CDs mostren diferents mecanismes d'emissió: una emissió dependent de la excitació (EDE) i una emissió independent de l'excitació (EIE). En general, quan la relació de C/N és baixa (és a dir, que la concentració de N és major) els estats superficials es passen per grups amino donant com a resultat un sol nivell d'energia superficial amb una única transició possible a la superfície (transició n - π^*) i per tant, una emissió que és independent de l'excitació. En canvi, quan el ràtio C/N és elevat, l'emissió és dependent de l'excitació ja que hi ha molts grups C=C, C=O i C-O funcionalitzant la superfície el que genera diverses transicions possibles.¹³

- Absorbància:



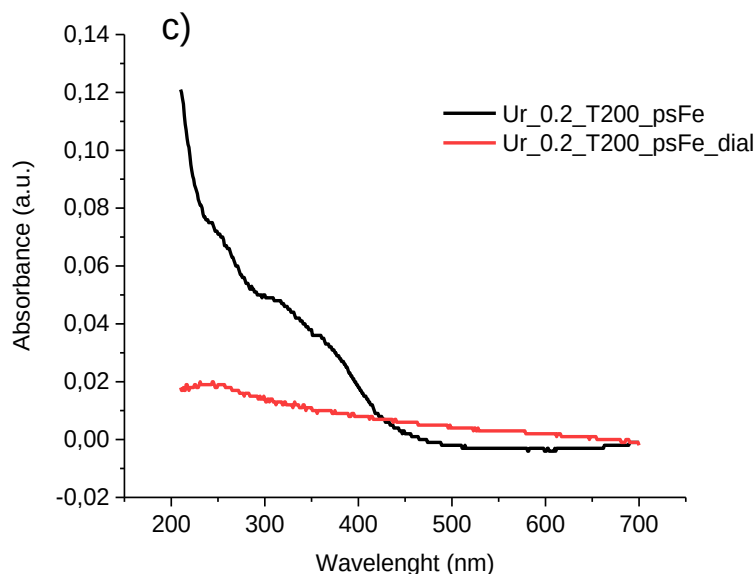


Figura 6. Espectres d'absorbància per als materials (a) CDs d'urea amb i sense diàlisi , (b) CDs d'urea dopats amb FeCl_3 durant la síntesis amb i sense diàlisi i (c) CDs d'urea dopats en la post-síntesis amb FeCl_3 amb i sense diàlisi.

En la Figura 6 es poden observar els espectres d'absorbància dels diferents materials d'urea. En l'espectre (a) apareix el material $\text{Ur}_{0.2}\text{T200}$ i $\text{Ur}_{0.2}\text{T200}_{\text{dial}}$. En ambdós casos es pot veure una banda a 225 nm aproximadament i una lleugera banda a 350 nm, que en el cas del material dialitzat, es torna una mica més ampla. Amb el primer pic podem saber que aquests materials estan bastant passivats per grups amino i que al dialitzar la mostra alguns fluorófors han estat eliminats ja que l'absorbància és menys intensa.

En l'espectre (b) s'observen els materials $\text{Ur}_{0.2}\text{T200}_{\text{FeCl}_3}$ i $\text{Ur}_{0.2}\text{T200}_{\text{FeCl}_3}_{\text{dial}}$. En aquest cas, s'observa una clara banda a 275 nm en els dos casos tot i que al voltant de 350 nm per el material dialitzat (corba vermella) no s'observa cap banda i per el material sense dialitzar si que presenta una petita banda . El pic que apareix a 275 nm aproximadament podria correspondre a diferents factors i no està clar què podria ser. Una de les opcions és que degut a la presència de Fe durant la síntesis aquest hagi originat un altre compost (com per exemple, òxids de ferro) que absorbeixi a aquestes longituds d'ones. Un altre opció és que la banda que correspon a les transicions $\pi-\pi^*$ s'hagi desplaçat cap a la dreta degut a la presència del Fe durant la síntesis.

Pel que fa a l'espectre (c) apareixen els materials $\text{Ur}_{0.2}\text{T200}_{\text{psFe}}$ i $\text{Ur}_{0.2}\text{T200}_{\text{psFe}_{\text{dial}}}$. En aquest cas s'observa una gran diferencia entre el material

sense dialitzar i dialitzat. El material sense dialitzar presenta dos amples bandes, una a 250 nm i l'altre a 300 nm sent així bastant similar a les mostres de l'espectre (a) mentre que el material dialitzat no s'observa cap banda significativa. Això deu ser degut al fet que aquest material no es deu solubilitzar bé en etanol i que formi una dispersió col·loidal, d'aquesta forma s'explicaria que no s'observés cap banda i tingués aquests valors d'absorbància. També cap la possibilitat que al dialitzar-lo, el material s'hagi perdut en les aigües residuals de la diàlisi.

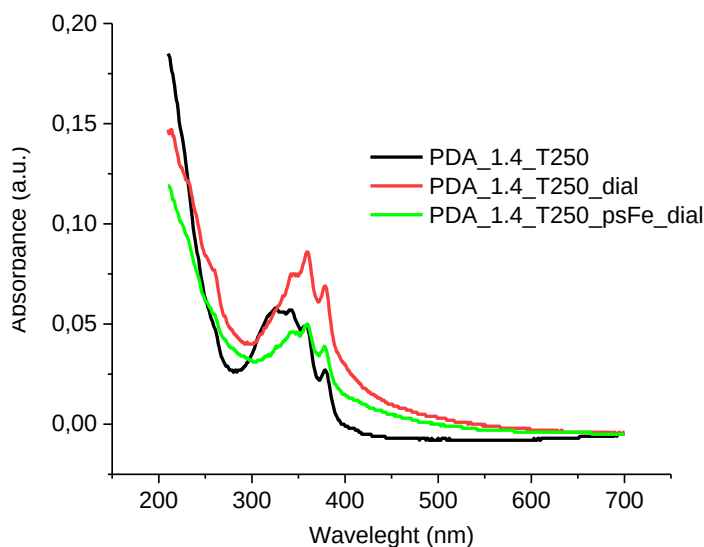


Figura 7. Espectres d'absorbància per als materials de N-CDs de PDA (corba negra), N-CDs de PDA dialitzada (corba vermella) i N-CDs de PDA dopada amb Fe després de la síntesi i dialitzada (corba verda).

En la Figura 7 s'observen les absorbàncies corresponents als materials de PDA_1.4_T250 (corba negra), PDA_1.4_T250_dial (corba vermella) i PDA_1.4_T250_psFe_dial després de la síntesi (corba verda). En els tres casos presenten uns espectres molt similars amb una banda amb sub-pics centrada a 350 nm bastant notable que correspondria a les transicions $n - \pi^*$. L'única diferencia entre els materials és que el material PDA_1.4_T250_dial (corba vermella) presenta una petita banda a 250 nm que les altres no contenen, el que indica que aquesta mostra hauria de ser la més gràfica de les tres i això s'hauria de veure reflectit en difracció de raig X. No està ben definit la raó d'aquest fet però, una hipòtesi és que el fet de dialitzar la mostra afavoreix l'eliminació de les partícules més petites mentre que les més grans, que correspondrien als N-CDs, quedin retingudes.

- Emissió:

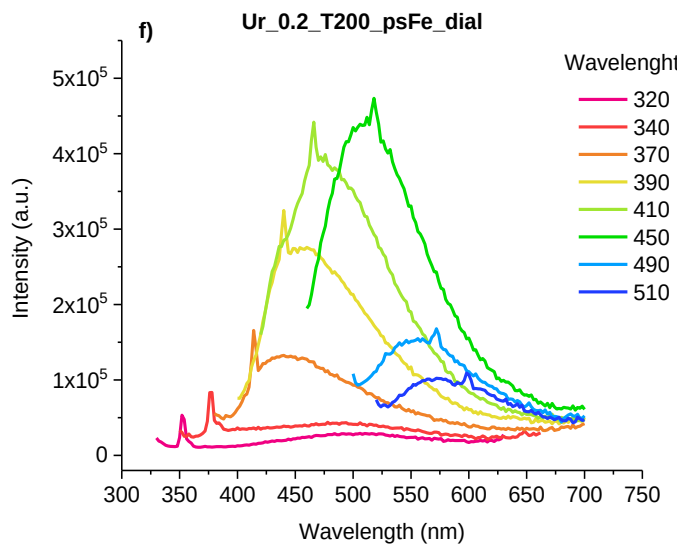
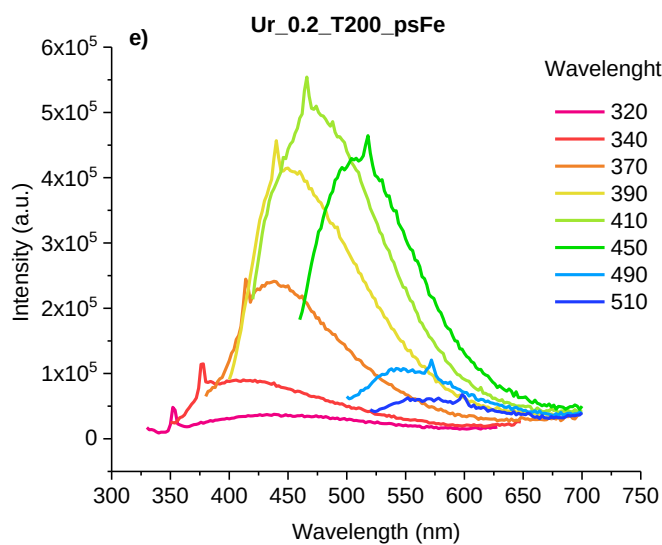
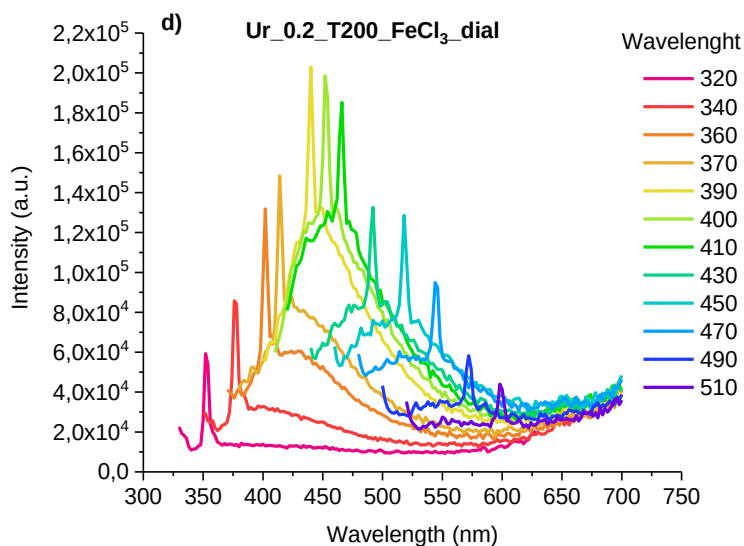
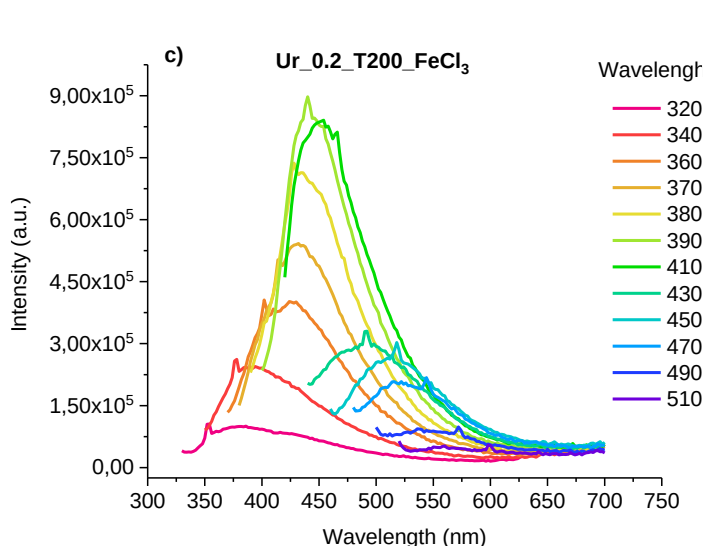
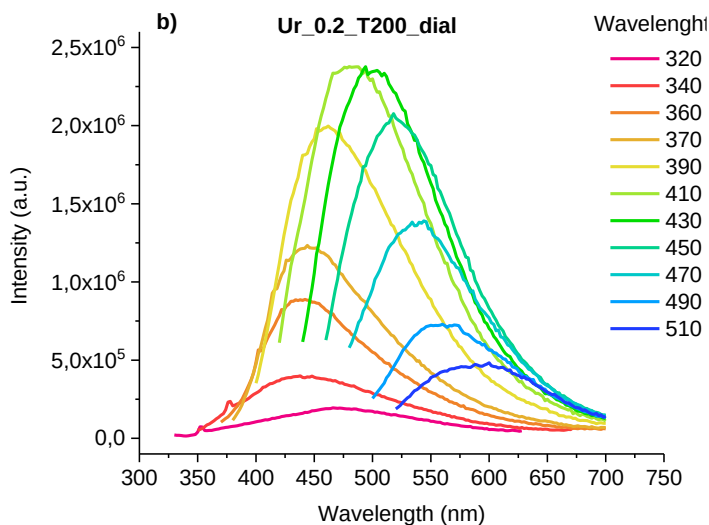
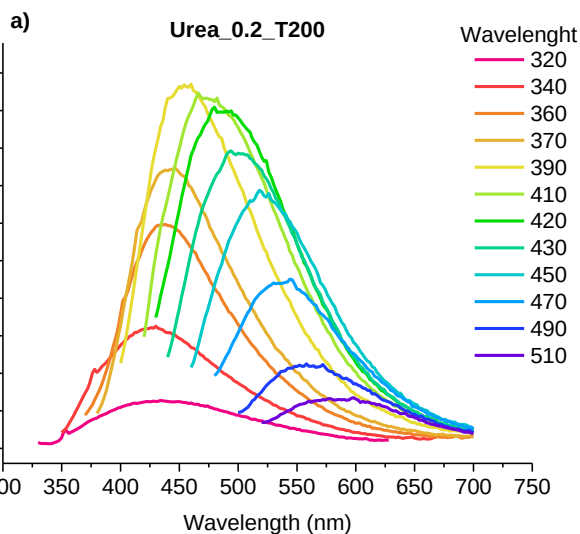


Figura 8. Espectres d'emissió per a (a) N-CDs d'urea, (b) N-CDs d'urea dialitzada, (c) N-CDs d'urea dopats amb Fe durant síntesis, (d) N-CDs d'urea dopats amb Fe durant la síntesis dialitzats, (e) N-CDs d'urea dopats amb Fe en la post-síntesis i, (f) N-CDs d'urea dopats amb Fe en la post-síntesis dialitzats.

La Figura 8 mostra els espectres d'emissió obtinguts per els materials Ur_0.2_T200, Ur_0.2_T200_dial, Ur_0.2_T200_FeCl₃, Ur_0.2_T200_FeCl₃_dial, Ur_0.2_T200_psFe i Ur_0.2_T200_psFe_dial.

De forma general, en aquests materials, el màxim d'emissió s'obté a 450 nm després d'excitar a 390 nm excepte per els materials Ur_0.2_T200_dial i Ur_0.2_T200_psFe_dial que el màxim es desplaça lleugerament cap a la dreta fins a 470-500nm després d'excitar a 410 nm i a 450 nm respectivament. En totes les mostres coincideixen que la intensitat va decaient i es va desplaçant cap a la dreta, el que indica que contenen un altre mode d'emissió. La raó d'aquest fet podria explicar-se per tres motius. En primer lloc, podria ser que els N-CDs mostrin un mecanisme d'emissió independent de l'excitació que correspondria al màxim d'emissió combinat amb l'altre mode d'emissió que correspondria a fluorófors (com nuclis de carbonis, nuclis de carbonis funcionalitats...) presents en la mostra amb una mida similar als N-CDs. Com no s'observa moltes diferències entre els materials dialitzats i no dialitzats, no s'aconsegueix separar aquest tipus de compostos només amb la diàlisi. En segon lloc podria ser que realment els N-CDs d'urea presenten un mecanisme d'emissió dependent de l'excitació. I en últim lloc, i la més probable, podria ser que en la mostra hi hagués presents N-CDs amb diferents mides de partícula el que provoqués diferents modes d'emissió en aquest rang. Al ser quantum dots, una variació de la mida de la partícula podria provocar diferents modes d'emissió semblants per a cada partícula.

Per altra banda, s'observa que els materials dopats amb ferro, independentment de quan s'hagi realitzat el dopatge, mostren una intensitat menor que el material sense Fe. Això és d'esperar sempre i quan el Fe estigui present en el material ja que el Fe actua com a "quencher", es a dir, inhibeix la fluorescència del compost quan aquesta és excitada. Per tant, és bastant probable que part del contingut de Fe s'hagi complexat al material, però aquesta conclusió es podrà verificar millor amb el càlcul del rendiment quàntic (*quantum yield*).

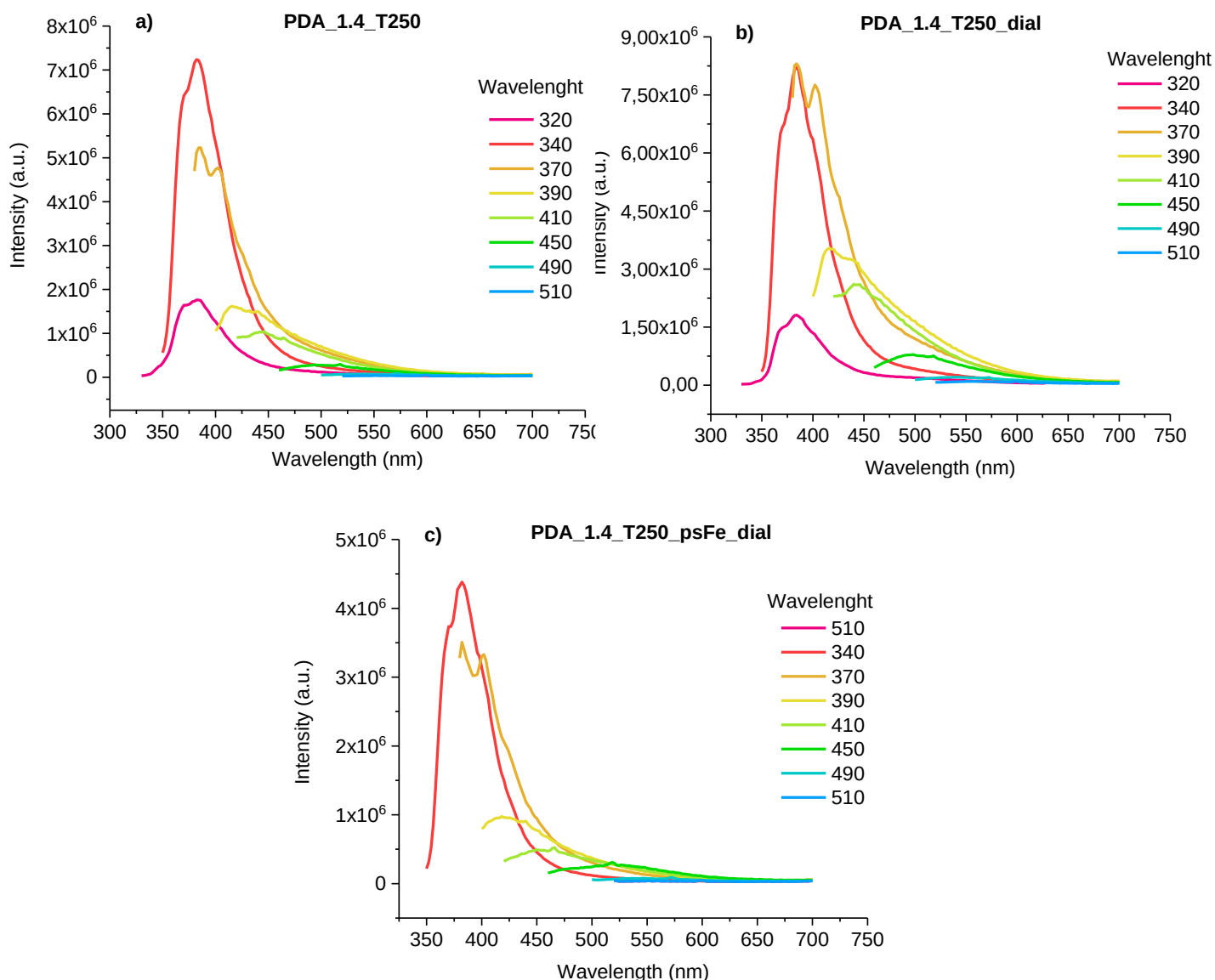


Figura 9. Espectres d'emissió per a (a) N-CDs de PDA, (b) N-CDs de PDA dialitzats i (c) N-CDs de PDA dopats amb Fe en la post-síntesis i dialitzats.

Els espectres dels materials de PDA es poden observar a la Figura 9. En aquest cas s'observa com hi ha un màxim d'emissió a 400 nm aproximadament, aconseguit a l'excitar a 340 nm en totes les mostres. A mesura que s'excita a longitud d'ones més grans, la intensitat decau ràpidament, presentant així un únic mode d'emissió apreciable. La raó d'aquest fet es podria donar degut a la presència d'un fluorófor que presentés una intensitat d'emissió molt elevada a aquestes longituds d'ona. També podria ser que els materials de PDA presenten una mida de partícula bastant uniforme i no hi ha diferències significatives entre elles. A més, també es pot concloure que el mecanisme d'emissió que presenten aquests materials és un mecanisme d'emissió independent de l'excitació, si els comparem amb els d'urea.

No obstant, si comparem el material sense dopar amb el material dopat amb Fe, es pot observar que la disminució de la intensitat és present, però no és gaire significativa, el que podria significar que el Fe no s'ha complexat a la mostra correctament.

- Quantum Yield.

El *quantum yield* (rendiment quàntic) d'una reacció induïda per la radiació és el número de cops que es produeix un procés concret per cada fotó absorbit pel sistema. Per realitzar el càlcul es va utilitzar el colorant Curamine-102 (C-102) com a referència a una longitud d'ona d'excitació fins a 705 nm. Es calcula mitjançant la següent expressió, indicada a l'equació 2¹⁴:

$$QY = QY_{ref} \cdot \left(\frac{n_s}{n_{ref}} \right)^2 \cdot \frac{Abs_{ref}}{Abs_s} \cdot \frac{Em_s}{Em_{ref}} \quad \text{Equació 2}$$

On el subíndex *s* i *ref* signifiquen *sample* i *reference*, *n* és l'índex de refracció dels dissolvent utilitzat (etanol en aquest cas), *Abs* és el valor de l'absorbància mesurada a una longitud d'ona i *Em* és la integral de la intensitat de fluorescència mesurada. La longitud d'ona d'excitació que s'utilitza per excitar la mostra i la referència es la mateixa.

Material	QY (%)
Ur_0.2_T200	56,24
Ur_0.2_T200_dial	30,95
Ur_0.2_T200_FeCl ₃	11,45
Ur_0.2_T200_FeCl ₃ _dial	8,90
Ur_0.2_T200_psFe	7,34
Ur_0.2_T200_psFe_dial	2,95

Taula 4. Rendiment quàntic de N-CDs dopats amb Urea.

En la Taula 4 es mostren els *quantum yield* de cada material d'urea, que s'ha calculat a una longitud d'ona d'excitació de 370 nm. De forma general es pot observar com el *quantum yield* d'una material disminueix pel simple fet de dialitzar-la. Això pot ser degut al fet que quan es dialitza, s'eliminen algunes quantitats de fluorófors que tenen un *quantum yield* superior al dels N-CDs, i per tant, provoca que aquest valor disminueixi. També es pot observar com clarament el *quantum yield* disminueix quan es dopa el material amb Fe, sobretot quan es dopa després de la síntesis del N-CDs. Com s'ha comentat abans, la presència de Fe en la mostra inhibeix la fluorescència d'aquesta i això provoca una disminució del *quantum yield*. Tot i que això probablement significa, juntament amb el que s'ha observat en els espectres d'emissió, que part del Fe s'ha

complexat al material correctament, també pot significar que s'hagin format partícules d'òxid de Fe que estiguin presents al material i que per tant produeixin el mateix efecte.

Material	QY (%)
PDA_1.4_T250	101,41
PDA_1.4_T250_dial	89,05
PDA_1.4_T250_psFe	72,32

Taula 5. Rendiment quàntic de N-CDs dopats amb PDA

En la Taula 5 es pot observar els rendiments quàntics obtinguts per els materials de PDA sense dopatge, els de PDA dialitzada sense dopatge i els de PDA dopada amb Fe durant la post-síntesis i dialitzada respectivament.

En el primer cas, per el material de PDA sense dopatge ni diàlisi, presenta un rendiment del 101,41%. Aquest valor no és correcte en la pràctica ja que passa del 100%, fet que podria venir donat perquè a aquesta longitud d'ona els N-CDs de PDA tinguessin un QY més gran que la pròpia referència. En els altres casos, tot i que no passen del 100%, els valors segueixen sent molt elevats i no comparables ja que no s'han trobat rendiments tant alts relacionats amb *carbon dots* en altres articles. No obstant, es pot obtenir informació d'aquets resultats, ja que com succeeix amb els materials d'urea, quan es dialitza, el rendiment disminueix, i a més, quan es dopa amb Fe el rendiment també disminueix.

ii. Difracció de Raigs X.

La difracció de raig X és una tècnica que permet estudiar el grau de cristal·linitat d'un material i identificar les seves fases cristal·lines. D'aquesta forma, es pot estudiar com de gràfítics són els N-CDs sintetitzats, ja que els compostos gràfítics mostren un pic característic a $2\theta = 26,7^\circ$. Pics al voltant de 24° i 40° representen una estructura amorfa

^{15, 16}.

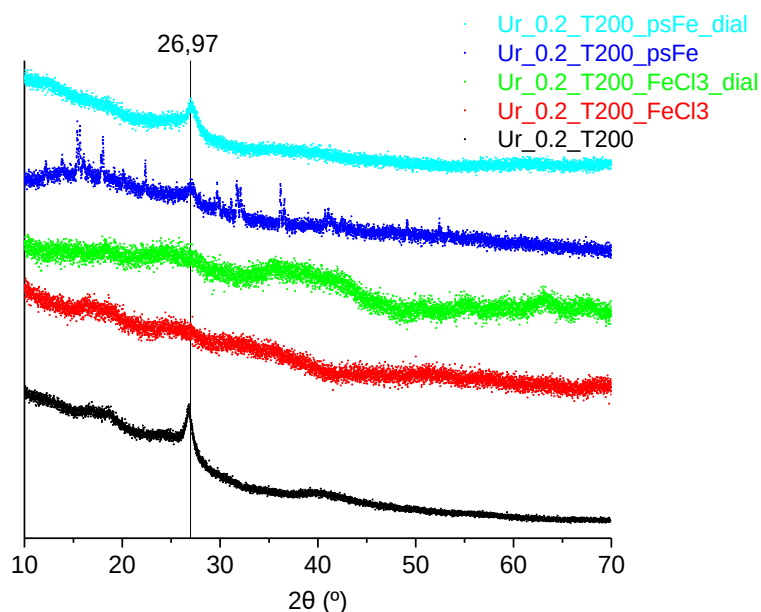


Figura 10. Espectre de difracció de raig X de N-CDs d'urea amb diferents tipus de dopatge de Fe.

La Figura 10 mostra els espectres de difracció de raig X de N-CDs d'urea no dopats, dopats amb Fe durant la síntesi o després de la síntesi. Com es pot observar, els N-CDs d'urea sense diàlisi ni dopatge presenta un pic a $26,97^\circ$, cosa que ens indica que té estructura gràfica. Pel que fa als N-CDs d'urea dopats amb Fe durant la síntesi no s'observa cap pic apreciable al voltant de $26,7^\circ$, cosa que indica que aquest material no és gràfic. L'espectre del mateix material dialitzat no varia, reafirmant que aquest compost no disposa d'una estructura gràfica. Possiblement, en afegir el FeCl_3 juntament amb els altres reactius per tal de formar el N-CDs, el Fe interacciona amb aquests impeding la formació d'un nucli de carboni amb una estructura gràfica. En canvi, els N-CDs d'urea dopats amb Fe després de la síntesi sí que presenta un pic a $26,97^\circ$, corresponent a l'estructura gràfica, tot i que també presenta altres pics que possiblement corresponguin a algun compost de Fe (segurament clorur o òxids de ferro). Quan aquesta material es dialitza, els altres pics desapareixen deixant només el pic de $26,7^\circ$, demostrant que per amb la diàlisi s'han pogut eliminar les sals no complexades.

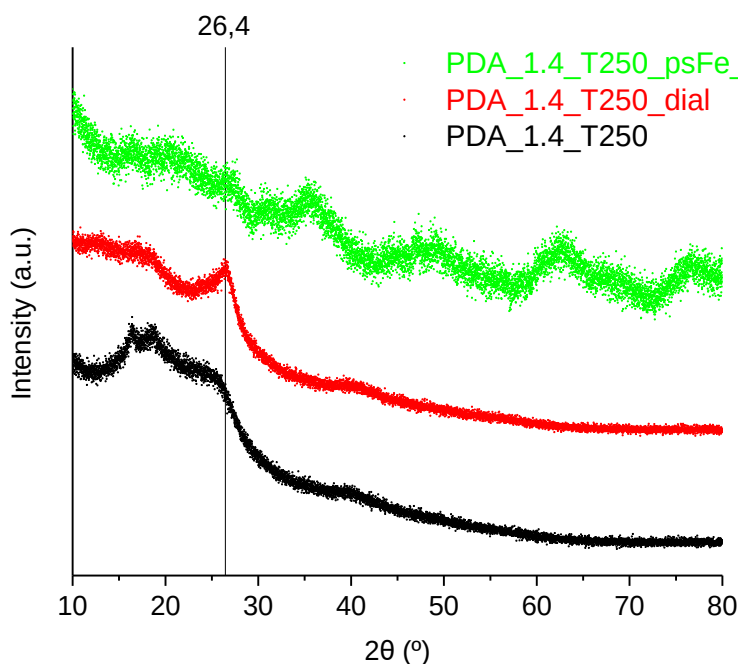


Figura 11. Espectre de difracció de raig X de N-CDs de PDA amb diferents tipus de dopatge de Fe.

La Figura 11 presenta els espectres de difracció de raig X dels N-CDs de PDA sense dopar i sense dialitzar, dialitzats i amb dopatge de FeCl_3 posterior a la síntesis. Com es pot observar, pel que fa als N-CDs de PDA sense dopar ni dialitzar s'observa una banda ampla a $26,4^\circ$. Quan el material es dialitza, la banda desapareix i només queda un pic a $26,4^\circ$ que correspon a una estructura gràfica. Possiblement, els N-CDs sense dialitzar tenen traces de PDA o alguna impuresa que falsegen la mesura, donant una senyal al voltant de 26° , mentre que quan es dialitza, aquestes traces s'eliminen deixant lliure el N-CDs de PDA, donant així un pic ben definit a $26,4^\circ$ corresponent al d'una estructura gràfica.

Pel que fa als N-CDs de PDA dopats amb Fe després de la síntesis i dialitzats, mostren un pic no gaire apreciable ni distingible per la zona de $26,7^\circ$. A més, també s'observen altres pics que no corresponen al d'una estructura gràfica. És molt probable que en aquest material s'hagin generat nanopartícules d'òxid de ferro i que aquestes estiguin generant els pics que s'observen. Com s'ha explicat en l'apartat 4 del treball "Síntesis de N-CDs dopats amb Fe, Cu i Co" el dopatge d'aquesta mostra de PDA amb Fe en la post-síntesis es va realitzar a una temperatura de 150°C sota reflux sense condicions d'atmosfera inerta, es a dir, amb presència d'oxigen. Aquestes condicions esmentades són les idònies per tal de que es puguin formar nanopartícules d'òxid de ferro molt fàcilment,

el que implica que tinguin una mida de partícula molt semblant a les del N-CDs, i per tant que no es puguin eliminar mitjançant una diàlisi, el que explica que s'observi aquesta classe de pics tot i la diàlisi. Per tal d'assegurar aquests fets, s'ha buscat un espectre XRD de nanopartícules de ferro en la bibliografia (Figura 12) on es veu que els pics més característics són els següents: un pic intens entre 30° i 40° , un altre pic més petit entre 40° i 50° , i un altre de més intens entre 60° i 70° . Si s'observa l'espectre de PDA dopat amb Fe en la post-síntesis i dialitzat, es veu que també presenta aquets 3 pics. A més, sembla que el material Ur_0.2_T200_psFe també presenta aquest comportament.

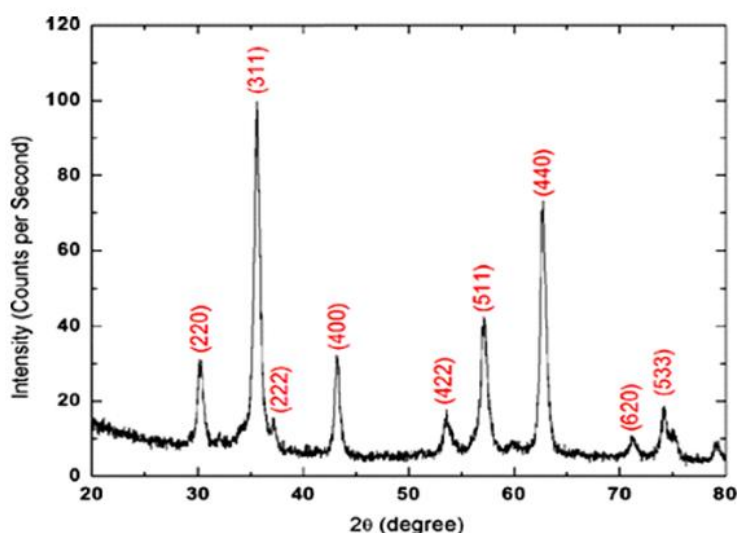


Figura 12. Espectre de difracció de raig X per una mostra de nanopartícules de ferro (Fe_2O_3), vist en la referència¹⁷.

b. Caracterització electroquímica.

i. Voltametria Cíclica.

Amb la finalitat d'entendre com s'hauria de desenvolupar una Voltametria Cíclica quan hi té lloc l'efecte d'un catalitzador per a la reducció de CO_2 , s'han realitzat recerques bibliogràfiques per tal de conèixer i poder tenir un criteri a l'hora d'analitzar-ne els resultats. En la Figura 13, es veu reflectida l'acció d'un catalitzador, que en aquest cas es tracta d'una porfirina complexada amb Fe (un dels metalls més utilitzats durant el treball) i es pot observar quina forma adopta la voltametria i sobretot, quina banda i a quin potencial hi té lloc cada reacció del cicle catalític causat pel Fe.⁴

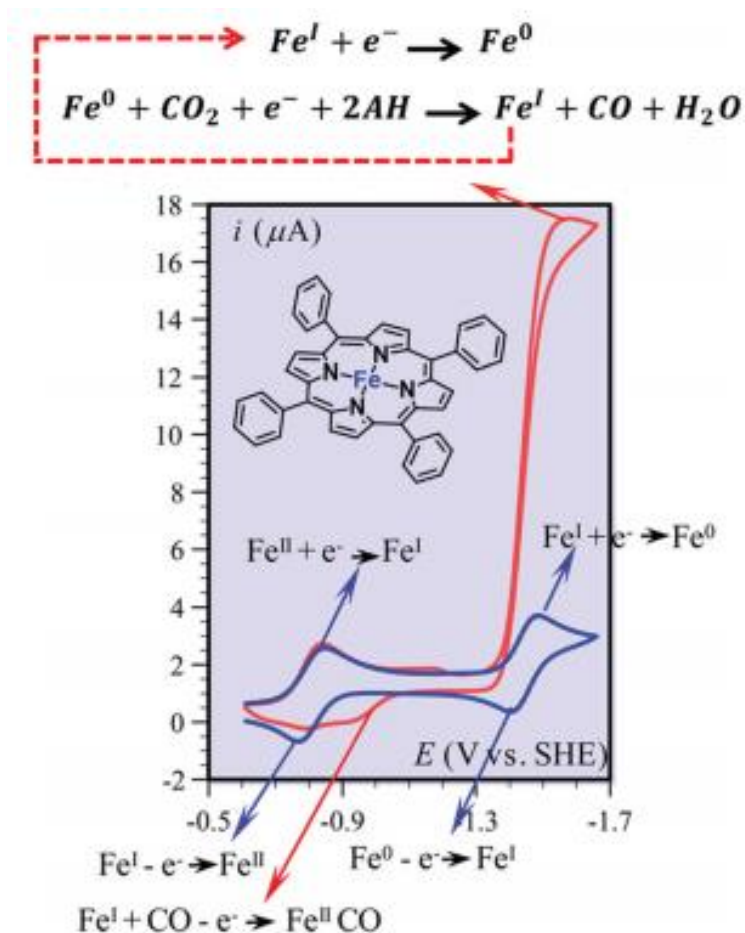


Figura 13. Exemple de cicle catalític per a la reducció de CO₂ utilitzant porfirines de Fe complexat, pres de la referència 15.⁴

Com es va observar en els estudis realitzats durant les pràctiques, només el dopatge de N-CDs amb una font de nitrogen no resulten efectius per a la reducció electroquímica de CO₂. Per tant, en aquest treball s'ha provat diverses síntesis incloent el dopatge amb diversos metalls per tal d'estudiar la seva habilitat com a catalitzadors per a la reducció de CO₂.

Pel que fa als N-CDs d'urea, s'ha provat la incorporació de diversos metalls en la matriu del N-CDs i s'ha estudiat el seu efecte en relació a la reducció de CO₂ mitjançant Voltametria cíclica. A més, també s'ha provat l'efecte de realitzar el complex amb el metall durant la síntesis i després de la síntesis dels N-CDs i d'aquesta forma observar l'eficàcia de la complexació.

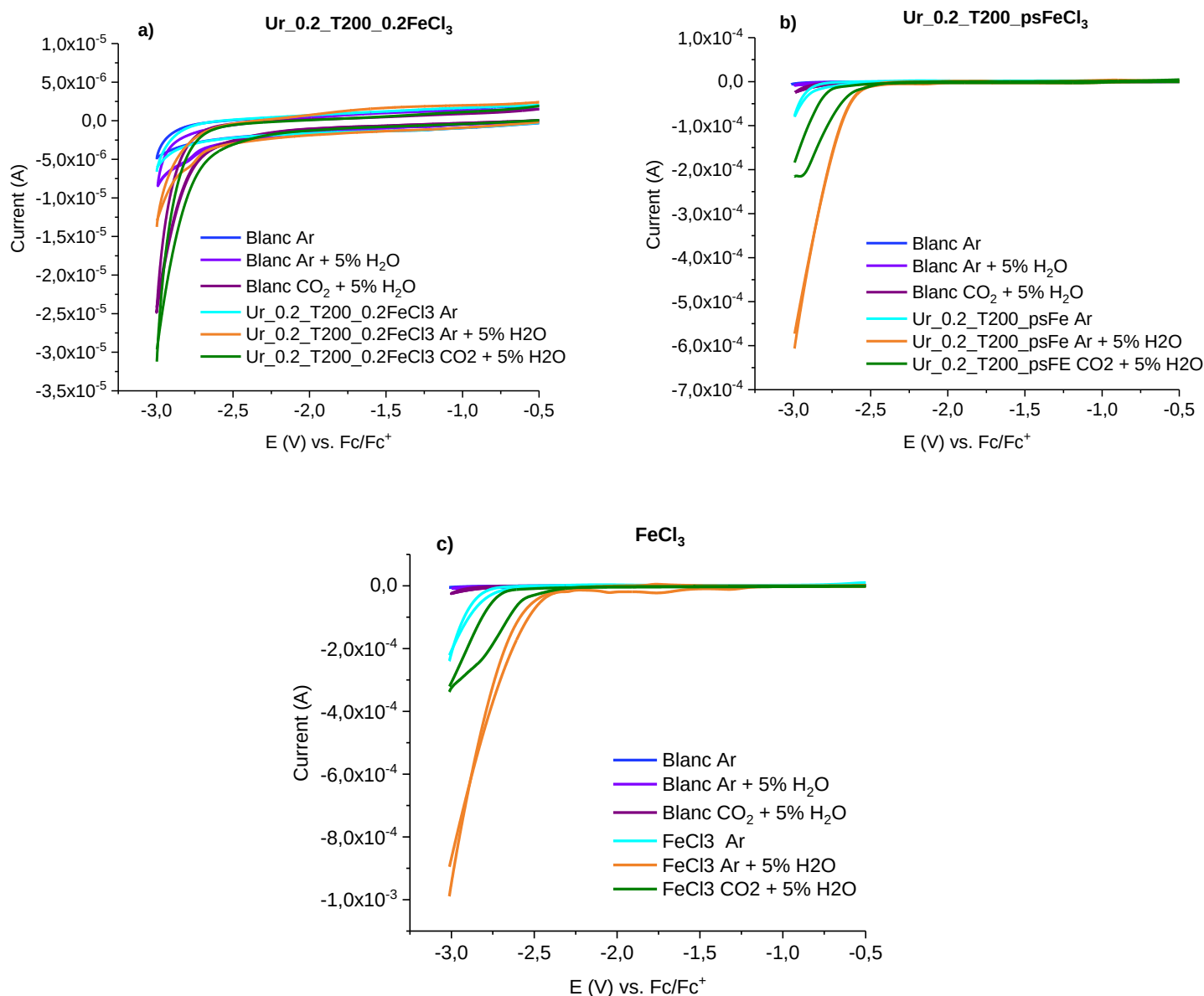


Figura 14. Representació de la Voltametria cíclica dels N-CDs d'urea dopats amb FeCl₃ durant la síntesi (a), després de la síntesi (b) i d'una dissolució de FeCl₃ (c).

La Figura 14 mostra la Voltametria dels N-CDs d'urea dopats amb Fe durant o després de la síntesi i d'una dissolució de FeCl₃ com a referència. Comparant els tres materials es poden observar diferències significatives.

Primerament les dues primeres mesures (blanc amb argó i blanc amb argó i 5% H₂O Mili-Q) són molt similars en els tres casos. Les intensitats de corrent són baixes degut a que en aquestes condicions no hi ha presència de catalitzador, i per tant, no s'observa cap corrent catalític. En les condicions de blanc amb CO₂ i 5% H₂O la corrent augmenta lleugerament, atribuït a la presència de CO₂ i H⁺ susceptibles a reduir-se a causa de l'acció

del propi elèctrode de treball (que és un vidre de carboni). En el cas del gràfic (a), quan s'afegeix el material en atmosfera d'argó la intensitat disminueix ja que no hi ha ni H^+ ni CO_2 en el medi i per tant, no hi pot haver corrent catalític. Quan s'afegeix un 5% d'aigua Mili-Q la intensitat de corrent augmenta lleugerament degut a la reducció de H^+ a H_2 presents en el medi i quan es canvia l'atmosfera d'argó per la de CO_2 la corrent mesurada és més elevada degut a la reducció catalítica de CO_2 (ja que aquesta intensitat no s'observava en les mesures anteriors) tot i que el potencial és molt negatiu i es col·loca al límit de la finestra de reducció del dissolvent o electròlit.

En el cas del gràfic (b), i comparant-lo amb el gràfic (c) es pot observar que són gairebé iguals. Això és degut a que la corrent mesurada en aquest cas prové de l'efecte del ferro (en forma de clorur de ferro) en el material. En ambdós casos, només amb la presència de del material en la cel·la en una atmosfera d'argó s'observa que ja genera una corrent, segurament provinent de la reducció d'alguna impuresa o del propi Fe^{3+} . Quan s'afegeix un 5% d'aigua Mili-Q, la corrent incrementa bruscament a potencial lleugerament menys negatiu i aquest fet s'atribueix a la capacitat que té el Fe de reduir els H^+ a H_2 . Finalment, quan es canvia l'atmosfera a CO_2 la corrent disminueix. No es sap amb certesa la raó d'aquest resultat però és molt probable que el Fe tingui la capacitat d'interaccionar amb el CO_2 formant un compost estable que presenti aquesta corrent catalítica menor a la corrent que es produïa quan les condicions de mesura eren en presència del material amb aigua en atmosfera d'argó. Es a dir, que la corrent catalítica obtinguda amb el compost estable format pel Fe i CO_2 sigui menor que la corrent catalítica obtinguda en la reducció de H^+ .

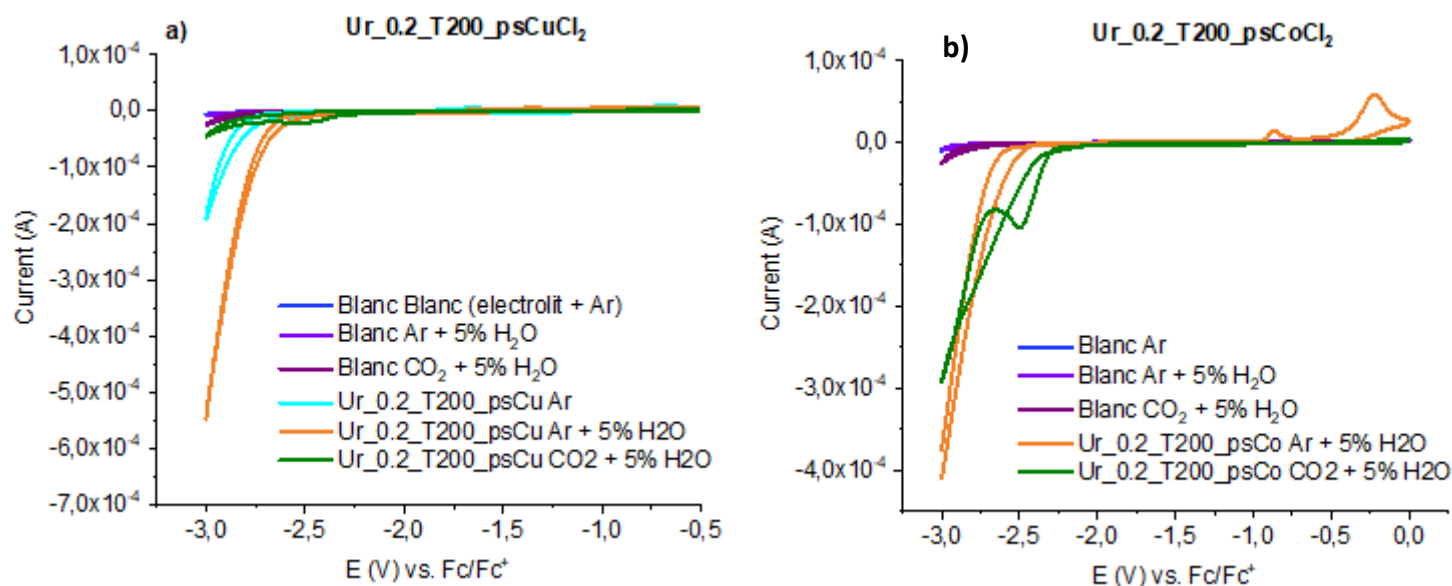


Figura 15. Representació de la Voltametria cíclica dels materials d'urea dopats amb CuCl₂ (a) o CoCl₂ (b) després de la síntesis.

També es van realitzar mesures de voltametria cíclica d'N-CDs d'urea dopats amb Cu i Co amb l'objectiu d'estudiar l'efecte d'aquets dos metalls i la seva diferència amb el Fe. Aquestes mesures es van realitzar simplement de prova i no es van caracteritzar els materials estructural ni òpticament ja que l'objectiu de la síntesis d'aquests materials era la d'observar-ne el comportament electroquímic, i en cas de que els resultats obtinguts fossin satisfactoris, realitzar la seva pertinent caracterització.

Com es pot observar en la Figura 15, el gràfic (a) correspon a la voltametria realitzada amb uns N-CDs d'urea dopats amb CuCl₂ i el gràfic (b) correspon a la voltametria realitzada amb uns N-CDs d'urea dopats amb CoCl₂. En ambdós casos els resultats obtinguts són molt similars i es comporten de forma molt similar al gràfic de FeCl₃ de la Figura 14. Així doncs, és molt probable que les corrents obtingudes estiguin generades a causa dels metalls presents en la mostra. Les condicions experimentals utilitzades són les mateixes que en el cas anterior, i en el moment en que s'afegeix només el material s'observa una senyal de corrent degut a les impureses que aquest conté. Al afegir el 5% d'H₂O Mili-Q, la intensitat de corrent augmenta bruscament degut a la capacitat del metall de reduir els H⁺ a H₂. Quan l'atmosfera del medi es canvia d'argó a diòxid de carboni, la intensitat de corrent disminueix probablement a causa de la interacció del material amb el CO₂ presentant una corrent menor a la corba corresponent a la reducció de H⁺. No obstant, és difícil saber d'on prové aquesta senyal i si és catalítica o no.

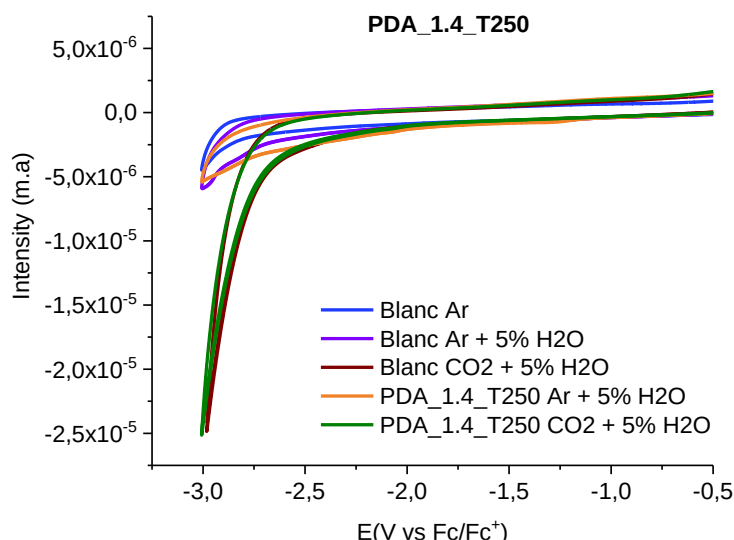


Figura 16. Representació de la Voltametria cíclica de la mostra de PDA_1.4_T250.

La Figura 16 mostra la Voltametria de N-CDs de PDA sense dopatge. Com es pot observar, els dos primers blancs (el blanc en argó i el blanc amb un 5% d'aigua Mili-Q) presenten poca corrent com era d'esperar ja que no hi hauria d'haver corrent catalítica sense presència de catalitzador, però pel que fa al blanc en atmosfera de CO_2 i un 5% d'aigua mili-Q, aquest presenta una corrent igual (tot i que són corrents baixes) a quan s'afegeix el material en les mateixes condicions. Això vol dir que el PDA_1.4_T250 no ha tingut cap efecte catalític, ja sigui perquè la solubilitat d'aquest material és molt baixa en DMF, perquè la mida de la partícula sigui tan elevada per no poder arribar a la superfície de l'elèctrode a través de la capa de difusió o perquè simplement el material sense dopatge amb metalls no té cap efecte catalític.

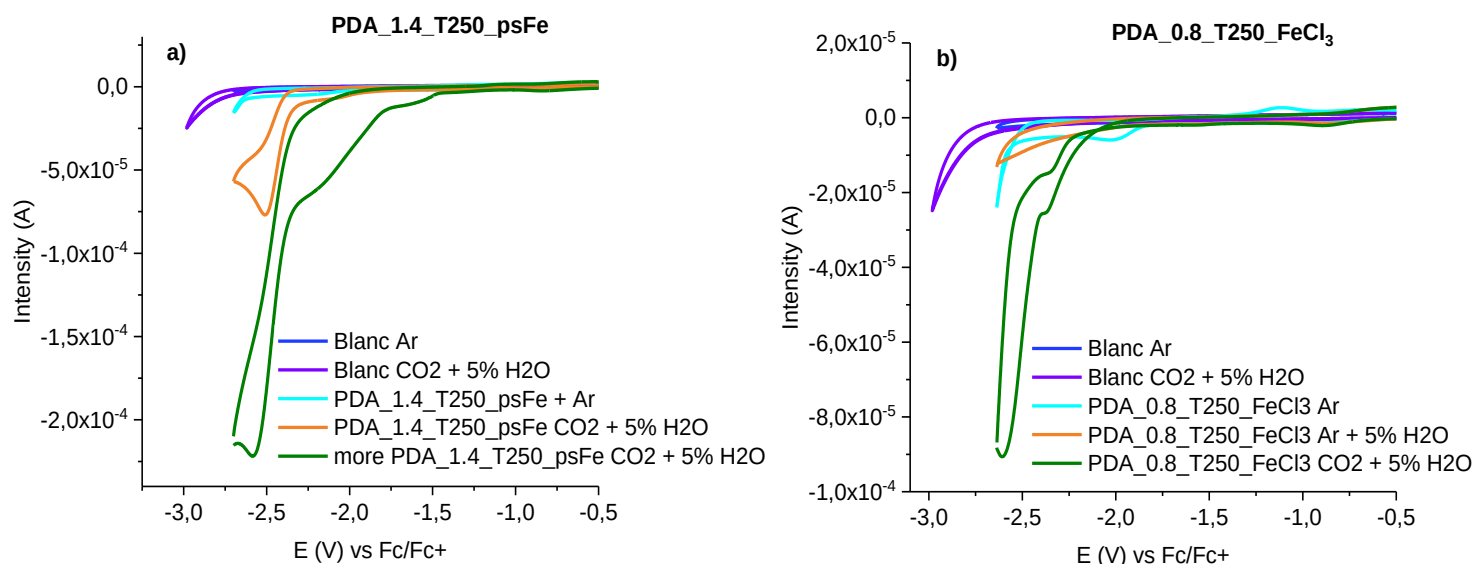


Figura 17. Representació de la Voltametria cíclica de la mostra de PDA dopada amb Fe en la post-síntesi (a) i de la mostra de PDA dopada amb Fe durant la síntesi (b).

En la Figura 17 estan representades les voltametries de N-CDs de PDA dopats amb FeCl₃ durant i després de la síntesi.

Com es pot observar, en ambdós casos, en el blanc d'argó no s'observa pràcticament corrent com era d'esperar ja que la concentració de CO₂ i H⁺ en el medi són molt baixes però en el blanc de CO₂ amb aigua ja s'observa com la corrent augmenta degut a la reducció, en poca mesura, de H⁺ o CO₂ a causa del elevat sobrepotencial aplicat. Quan es fa la mesura del material en atmosfera d'argó, s'observen petites corrents originades per impureses que conté el propi material. En el cas del gràfic (a), la mesura que correspon al material amb 5% d'aigua Mili-Q en atmosfera de CO₂ s'observa com comença a aparèixer una banda a potencials lleugerament menys negatius. En aquest cas, es va afegir 60 µL més de material i com a resultat es va obtenir que aquesta banda apareixia encara amb més àrea i amb corrents més elevades, el que significa que aquesta resposta correspon a la reducció de CO₂ i possiblement també de H⁺, però no correspon a alguna impuresa del material ja que si fos així, també s'hauria de veure en la mesura del material en atmosfera d'argó i no és el cas.

En el cas del gràfic (b), en la mesura del material en atmosfera de CO₂ no s'observa cap corrent catalítica i és probable que la corrent mesurada estigui relacionada amb impureses del material. La reacció de reducció del CO₂, sense presència de H⁺ en el medi, hi té lloc amb més dificultat i requereix de sobrepotencial elevats. Quan s'afegeix un 5% d'aigua

Mili-Q la corrent augmenta bruscament a potencials lleugerament menys negatius tot indicant que aquesta corren catalítica correspon majoritàriament a la reducció de H^+ tot i que també hi podria haver reducció de CO_2 .

És molt difícil saber amb exactitud si les corrents es deuen a reducció de CO_2 O H^+ només amb la tècnica de voltametria cíclica. S'hauria de realitzar una electròlisi amb les mateixes condicions i analitzar els productes obtinguts mitjançant una cromatografia de gasos per saber-ho amb més exactitud.

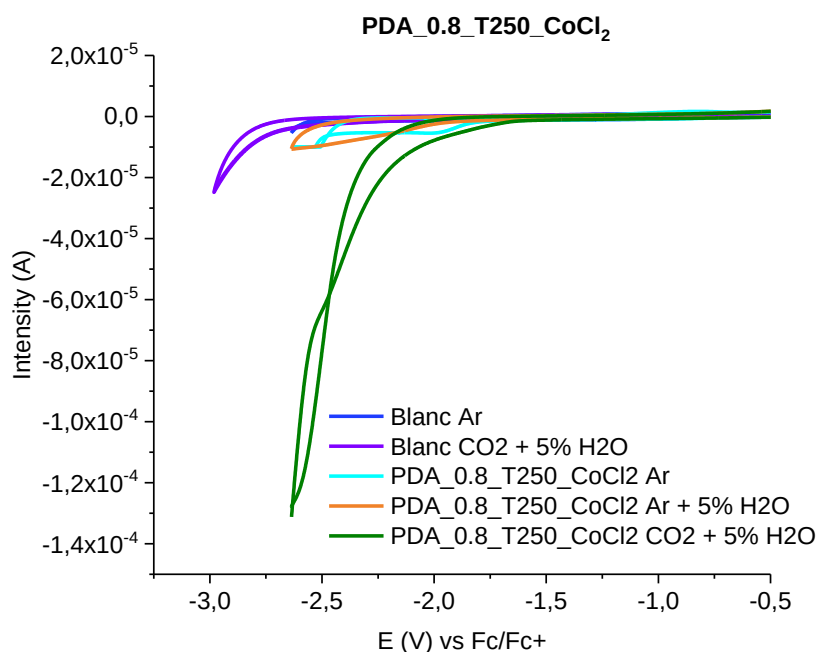


Figura 18. Representació de la Voltametria cíclica de la mostra PDA_0.8_T250_CoCl₂.

La Figura 18 es pot observar la voltametria cíclica obtinguda pel PDA_0.8_T250_CoCl₂.

Realment, el comportament d'aquest material no és gaire diferent als de PDA_1.4_T250_psFe i PDA_0.8_T250_FeCl₃. En les primeres tres mesures, no s'observa cap corrent catalític, i les bandes que es veuen provenen probablement de traces d'alguna impuresa present en el material. En la mesura corresponent al material en atmosfera de CO_2 la corrent també és molt petita, el que vol dir que no hi ha ni reducció de CO_2 ni H^+ . Com ja s'ha comentat anteriorment, sense presència de H^+ en el medi, la reacció de reducció del CO_2 té lloc amb més dificultat tot i que amb un elevat sobrepotencial es podria donar. Quan s'afegeix el 5% d'aigua Mili-Q, s'observa com la intensitat de corrent augmenta més bruscament en comparació amb les altres mesures a

causa de la presència de H^+ i a potencials lleugerament menys negatius. El més probable és que s'estigui reduint H^+ a causa de la presència del metall en la matriu de la dissolució i no s'estigui reduint CO_2 , però per estar més segurs d'aquest fet s'hauria d'haver realitzat una mesura amb el material i un 5% d'aigua Mili-Q en atmosfera d'argó i observar si la corrent i la mesura és o no comparable amb aquesta última.

Vist els resultats obtinguts en Voltametria cíclica amb els materials sintetitzats, i observant que els N-CDs es comporten com un material i formen més bé dispersions i no dissolucions degut a la poca solubilitat d'aquest en dissolvents orgànics, es pensa que el mètode d'anàlisi (Voltametria cíclica en dissolució) no és l'adequat ja que pot ser que al tenir una mida de partícula gran, la difusió de la mostra a l'elèctrode no sigui bona, i per tant, la catàlisi no es pugui dur a terme correctament ja que no es comporta com una fase homogènia si no que es comporta com una fase heterogènia.

- Deposició del material Ur_0.2_T200_FeCl₃ sobre l'elèctrode.

Es va depositar sobre l'elèctrode de carboni vitri tinta de N-CDs dopats amb Fe suportats sobre carboni Vulcan XC72 amb la finalitat d'eliminar els problemes relacionats amb la difusió de catalitzador a la superfície de l'elèctrode de treball, que és on es produeix la transferència de càrrega. La funció del Vulcan XC72 és la de millorar la conductivitat de l'elèctrode i la de depositar el material sobre la superfície d'aquest.

També, amb aquest mètode s'aconsegueix poder treballar amb aigua Mili-Q com a dissolvent i això aporta molts punts positius i beneficis al mètode. Treballar amb aigua permet utilitzar un dissolvent no tòxic i molt abundant, molt barat i que té una solubilitat de CO_2 acceptable. A més, al utilitzar aigua Mili-Q no cal fer ús de dissolvents orgànics anhidres i per tant, no requereix la necessitat de disposar d'un equip per assecar els dissolvents.

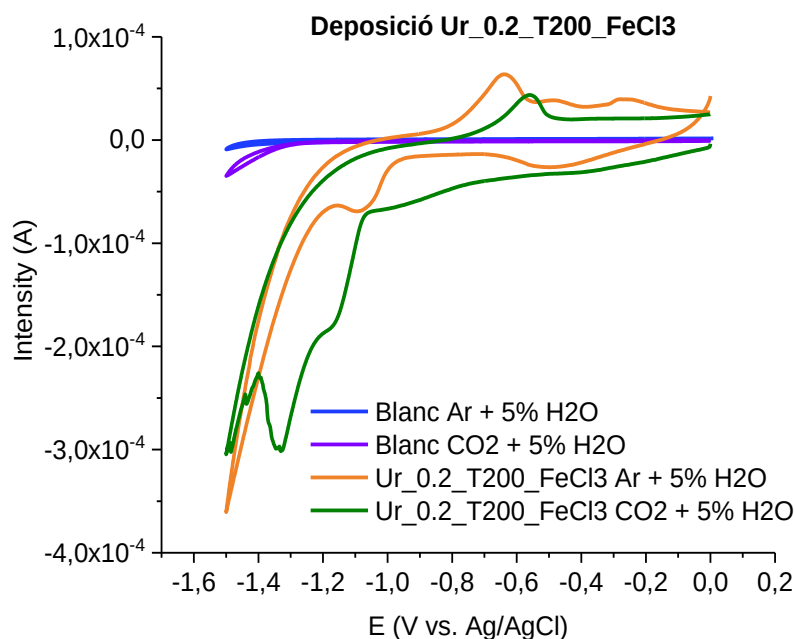


Figura 19 . Representació de la Voltametria cíclica amb deposició del material $Ur_{0.2}T200_{FeCl_3}$ sobre l'elèctrode.

En la Figura 19 es pot observar el resultats obtinguts de la voltametria cíclica realitzada amb els N-CDs de $Ur_{0.2}T200_{FeCl_3}$ depositats sobre la superfície de l'elèctrode de treball. Els blancs es va realitzar amb un elèctrode de treball sense mostra depositada.

Com es pot observar en els blancs, la intensitat de corrent és molt petita ja que no hi havia presència de catalitzador i per tant no hi han reaccions de reducció que generin corrent. Quan s'afegeix l'elèctrode amb el material depositat amb un 5% d'aigua Mili-Q i en atmosfera d'argó s'observa com a potencials no gaire negatius es generen ones corresponents a les impureses electroactives presents en el material (que també s'han depositat) i finalment s'observa un increment de corrent a potencials més negatius corresponent a la reducció de H^+ . Quan es canvia l'atmosfera d'argó a CO_2 apareixen ones més amples i al final del cicle s'observen 3 pics. El CO_2 ha tingut algun efecte en la mesura però no es pot saber amb certesa si hi ha hagut reducció de CO_2 . Per tal de millorar aquets resultats s'hauria d'obtenir un material ben definit i amb un elevat grau de puresa ja que, juntament amb el material, les impureses també es depositen sobre l'elèctrode i generen aquestes ones en que dificulta l'anàlisi i la interpretació de resultats.

6. CONCLUSIONS

D'acord amb els objectius establerts i plantejats a l'inici del treball s'han extret diverses conclusions:

- S'ha aconseguit sintetitzar diferents tipus de *N-carbon quantum dots*, variant els paràmetres experimentals de síntesis (temperatura i concentració de precursors), mitjançant el mètode hidrotermal.
- Utilitzant tècniques espectroscòpiques de difracció de raig X, absorptància UV-Vis i fotoluminescència, s'han pogut caracteritzar les mostres. D'acord amb els resultats obtinguts amb les tècniques de caracterització es pot dir que els N-CDs d'urea i PDA són gràfics quan no estan dopats amb metalls però perden aquesta estructura quan el metall es introduït durant la síntesis. Possiblement, el metall interacciona amb els reactius de partida impossibilitant la formació d'una estructura gràfica.
- Els N-CDs d'urea presenten les dues bandes d'absorptància UV-Vis característiques dels N-CDs.
- Els N-CDs de PDA presenten un mecanisme d'emissió independent de l'excitació, cosa que significa que segurament la superfície d'aquest tipus de N-CDs està bastant passivada per grups amino . En canvi, pels N-CDs d'urea no queda del tot clar quin tipus de mecanisme d'emissió presenten, tot i que els espectres presenten un mecanisme d'emissió dependent de l'excitació. S'hauria d'intentar tractar el material amb més mètodes a part de la diàlisi, com per exemple cromatografia d'exclusió per mida o tractament amb àcids, i tornar a repetir les mesures per cada fase aïllada per obtenir resultats més clars.
- Tampoc queda del tot clar de quina manera els ions metàl·lics queden disposats en el material en el cas del dopatge dels N-CDs durant la síntesi, ni l'efectivitat amb que el metall es complexa als grups funcionals de la superfície dels N-CDs en el cas del dopatge posterior a la síntesi dels N-CDs. No obstant, el fet que el *quantum yield* disminueixi en presència del FeCl₃, que actua com a *quencher*, és un indicatiu de que si que hi és present (amb més o menys quantitat) en el material.
- El tractament dels materials per diàlisi també disminueix el valor del *quantum yield*. Amb aquest tractament s'eliminen les molècules petites com els fluoròfors que es puguin haver format i que tenen un *quantum yield* més gran que els N-CDs.

Per tal de millorar el dopatge de Fe a la matriu de la mostra s'hauria de dur a terme aquest procediment amb temperatures no molt elevades i sense presència d'oxigen ja que les nanopartícules d'òxid de ferro tendeixen a formar-se amb molta facilitat. Una alternativa al dopatge directe és la utilització de complexos de metalls amb lligands bi, tri o tetradentats. Per exemple, seria interessant estudiar la ruta sintètica per aconseguir funcionalitzar bipiridines en la superfície dels N-CDs i finalment fer la reacció de complexació amb un metall adequat.

- Els materials sintetitzats no presenten ones catalítiques clares per a la reducció de CO_2 quan s'estudien en dissolució. Quan es vol reduir diòxid de carboni amb la presència d'un catalitzador, s'espera que el pic catalític, obtingut en atmosfera de CO_2 , es mostri a potencials menys negatius i sigui selectiu. Això no succeeix per aquests materials, per diversos motius. El més probable és que, degut a la baixa solubilitat del material en el dissolvent orgànic emprat, es comporti com una dispersió i no hi pugui tindre lloc la catàlisi molecular homogènia. Aquest material té un caràcter heterogeni, es a dir, que hi han diferents fraccions de materials presents en la mostra, cadascun amb la seva resposta electroquímica. Per tant, s'hauria de dissenyar un mètode de caracterització i purificació eficient del material per tal de poder treballar amb un material ben definit.

A més, també és molt probable que la mida de la partícula sigui massa gran impedit la seva difusió a la superfície de l'elèctrode de manera ràpida. També cau la possibilitat que, en fer la mesura, part del material es pugi electrodepositar sobre la superfície de l'elèctrode passivant-lo i interferint en la transferència de càrrega. Com a solució a aquests problemes i amb la finalitat d'obtenir resultats més prometedors amb aquesta tècnica, s'hauria de seguir treballant amb una fase heterogènia, és a dir, depositant el material a sobre de la superfície de l'elèctrode tal i com per eliminar els problemes de difusió.

També hagués sigut interessant realitzar proves de voltametria cíclica amb els materials dopats amb metalls i dialitzats per tal de minimitzar que les senyals obtingudes provenguessin d'impureses.

According to the objectives established at the beginning of the thesis, several conclusions have been drawn:

- Different type of N-carbon quantum dots have been synthesised varying the experimental synthesis parameters (temperature and reagent's concentration) by means of solvothermal method.
- Samples have been characterized by spectroscopic techniques such as X-Ray diffraction, UV-Vis absorbance and photoluminescence emission. According to the results, urea and PDA samples are graphitic. However, this property is not fulfilled when the sample is doped with the metal during the synthesis due to a possible interaction between the metal with the reagents that makes it impossible to form a graphitic structure.
- Urea N-carbon dots present the two characteristic bands in the absorbance spectra.
- PDA N-carbon dots present an excitation independent emission mechanism, which means that these N-CDs are passivated with amino groups or that the fluorescence comes from a single fluorophore. For urea N-carbon dots it is not clear which emission mechanism they present even though the spectra exhibit an excitation-independent emission mechanism. More purification methods, such as exclusion chromatography or acid treatments, should be done in order to obtain clearer results, since the fluorescence could arise from different phases in the material.
- It is not clear if the metal ions are attached as dopants during the synthesis and it is not clear either if metal ions can interact efficiently with the functional groups on the surface of the N-carbon dots doped after the synthesis. However, according to the decrease of the quantum yield with the addition of FeCl_3 , during or after the synthesis, it can be assured that Fe^{3+} is present in the material.
- The treatment of the materials with dialysis decreases the quantum yield. Thus, small molecules such as fluorophores, which have a higher quantum yield than N-carbon dots, can be eliminated with this treatment

In order to improve Fe doping in the material, high temperatures should not be used in the presence of oxygen since the formation of iron oxide nanoparticles is very favoured. Furthermore, bi, tri or tetra-dentate ligands such as bipyridine, terpyridine or porphyrins could be studied as precursors for the synthesis of the N-carbon dots or as functional

groups attached to their surface. Afterwards, they would be the ligands of the suitable metal.

- The samples synthesized for catalytic reduction of CO_2 cannot be used for this propose in homogeneous phase. For the electrochemical reduction of CO_2 , peaks at less negative potentials and a good selectivity are expected. These facts do not happen for two main reasons. The most probable reason is that the catalyst is not very soluble in the solvent. This causes that the material behaves as a dispersion rather than as a solution, thus the homogeneous molecular catalysis cannot occur. Moreover, these materials have an heterogenous character; they have different fractions of materials with different electrochemical response. An efficient characterization and purification method should be designed to work with a well-defined material. The second reason is that, even considering that the catalyst is dissolved, the particle size is too big for them to arrive to the electrode surface through the diffusion layer.

Moreover, there is the possibility that impurities and the sample itself can be electrodeposited on the electrode surface due to application of potential during the measurement. In this way, the electrode can be passivated, and the electron transfer cannot occur. Then, in order to get better results and improve the measurements, they should be carried out under heterogeneous conditions with a deposition of the sample in the electrode surface and clean the electrode after every measurements.

Measurements of doped and dialyzed materials should have been done to decrease the possibility that the signals obtained do not come from impurities.

7. AGRAÏMENTS

Durant la realització d'aquest treball he tingut l'oportunitat de realitzar tasques i actuar com un investigador, començant per la recerca d'informació bibliogràfica sobre un tema d'innovació, l'aplicació d'aquests coneixements en l'àrea experimental, avaluar i afrontar les diversitat emergents durant el procés e interpretar i extreure conclusions dels resultats obtinguts. L'experiència obtinguda durant aquesta etapa ha sigut molt enriquidora i m'han permès obtenir coneixements molt valuosos que seran de gran utilitat per al meu futur laboral i per els meus pròxims reptes.

Per tot això, volia agrair al professor Emilio Palomares, qui s'ha posat a la meva disposició en tot moment i m'ha brindat l'oportunitat de gaudir d'aquesta meravellosa experiència, als integrants del grup, Dora González, Santi Gené, Sarika Kumari, Ece Aktas, Maria Méndez, José Sánchez, Carlos Puerto, Sorania Jimenez, Eugenia Martínez, Federico Franco i Eyüp Yalçın, per acollir-me com un integrant més del grup i per ajudar-me i aconsellar-me en tot moment, i sobretot donar especials agraïments a Beatriu Domingo, qui m'ha ensenyat tot el que he après i per ser un pilar fonamental per a la realització d'aquest treball.

També volia agrair a totes les unitats que pertanyen a l'institut, per posar-se a la meva disposició i ensenyar-me a utilitzar els equips emprats.

Per acabar, volia agrair als meus amics i familiars qui han estat al meu costat en tot moment i han donat tot tipus de suport en qualsevol moment necessitat.

8. BIBLIOGRAFIA

- (1) Duan, X.; Xu, J.; Wei, Z.; Ma, J.; Guo, S.; Wang, S.; Liu, H.; Dou, S. Metal-Free Carbon Materials for CO₂ Electrochemical Reduction. *Adv. Mater.* **2017**, 29 (41), 1–20. <https://doi.org/10.1002/adma.201701784>.
- (2) Jia, C.; Dastafkan, K.; Ren, W.; Yang, W.; Zhao, C. Carbon-Based Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction. *Sustain. Energy Fuels* **2019**, 3 (11), 2890–2906. <https://doi.org/10.1039/c9se00527g>.
- (3) Jelinek, R. *Carbon Quantum Dots. Synthesis, Properties and Applications*; **2017**, pàg 7.
- (4) Franco, F.; Rettenmaier, C.; Jeon, H. S.; Roldan Cuenya, B. Transition Metal-Based Catalysts for the Electrochemical CO₂ reduction: From Atoms and Molecules to Nanostructured Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49 (19), 6884–6946. <https://doi.org/10.1039/d0cs00835d>.
- (5) Luo, H.; Guo, Q.; Szilágyi, P. Á.; Jorge, A. B.; Titirici, M. M. Carbon Dots in Solar-to-Hydrogen Conversion. *Trends Chem.* **2020**, 2 (7), 623–637. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.04.007>.
- (6) Lim, S. Y.; Shen, W.; Gao, Z. Carbon Quantum Dots and Their Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (1), 362–381. <https://doi.org/10.1039/c4cs00269e>.
- (7) Zhang, H.; Chen, Y.; Liang, M.; Xu, L.; Qi, S.; Chen, H.; Chen, X. Solid-Phase Synthesis of Highly Fluorescent Nitrogen-Doped Carbon Dots for Sensitive and Selective Probing Ferric Ions in Living Cells. *Anal. Chem.* **2014**, 86 (19), 9846–9852. <https://doi.org/10.1021/ac502446m>.
- (8) Wu, J.; Yadav, R. M.; Liu, M.; Sharma, P. P.; Tiwary, C. S.; Ma, L.; Zou, X.; Zhou, X.; Yakobson, B. I.; Lou, J.; Ajayan, P. M. Achieving Highly Efficient, Selective, and Stable CO₂ Reduction on Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes. **2015**, No. 5, 5364–5371.
- (9) Gao, K.; Wang, B.; Tao, L.; Cunniff, B. V.; Zhang, Z.; Wang, S.; Ruoff, R. S.; Qu, L. Efficient Metal-Free Electrocatalysts from N-Doped Carbon Nanomaterials: Mono-Doping and Co-Doping. *Adv. Mater.* **2019**, 31 (13), 1–11. <https://doi.org/10.1002/adma.201805121>.
- (10) Hu, X. M.; Hval, H. H.; Bjerglund, E. T.; Dalgaard, K. J.; Madsen, M. R.; Pohl, M. M.; Welter, E.; Lamagni, P.; Buhl, K. B.; Bremholm, M.; Beller, M.; Pedersen, S. U.; Skrydstrup, T.; Daasbjerg, K. Selective CO₂ Reduction to CO in Water Using Earth-Abundant Metal and Nitrogen-Doped Carbon Electrocatalysts. *ACS Catal.* **2018**, 8 (7),

6255–6264. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01022>.

- (11) Chen, D.; Wu, W.; Yuan, Y.; Zhou, Y.; Wan, Z.; Huang, P. Intense Multi-State Visible Absorption and Full-Color Luminescence of Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots for Blue-Light-Excitable Solid-State-Lighting. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (38), 9027–9035. <https://doi.org/10.1039/c6tc02853e>.
- (12) Shi, Q. Q.; Li, Y. H.; Xu, Y.; Wang, Y.; Yin, X. B.; He, X. W.; Zhang, Y. K. High-Yield and High-Solubility Nitrogen-Doped Carbon Dots: Formation, Fluorescence Mechanism and Imaging Application. *RSC Adv.* **2014**, *4* (4), 1563–1566. <https://doi.org/10.1039/c3ra45762a>.
- (13) Li, X.; Zhang, S.; Kulinich, S. A.; Liu, Y.; Zeng, H. Engineering Surface States of Carbon Dots to Achieve Controllable Luminescence for Solid-Luminescent Composites and Sensitive Be²⁺ Detection. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep04976>.
- (14) Demas, J. N.; Crosby, G. A. The Measurement of Photoluminescence Quantum Yields. A Review. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75* (8), 991–1024. <https://doi.org/10.1021/j100678a001>.
- (15) Wu, F.; Su, H.; Wang, K.; Wong, W. K.; Zhu, X. Facile Synthesis of N-Rich Carbon Quantum Dots from Porphyrins as Efficient Probes for Bioimaging and Biosensing in Living Cells. *Int. J. Nanomedicine* **2017**, *12*, 7375–7391. <https://doi.org/10.2147/IJN.S147165>.
- (16) Zhu, S.; Meng, Q.; Wang, L.; Zhang, J.; Song, Y.; Jin, H.; Zhang, K.; Sun, H.; Wang, H.; Yang, B. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (14), 3953–3957. <https://doi.org/10.1002/anie.201300519>.
- (17) Rahman, S. S. U.; Qureshi, M. T.; Sultana, K.; Rehman, W.; Khan, M. Y.; Asif, M. H.; Farooq, M.; Sultana, N. Single Step Growth of Iron Oxide Nanoparticles and Their Use as Glucose Biosensor. *Results Phys.* **2017**, *7*, 4451–4456. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.11.001>.