

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN
POLÍMEROS Y MATERIALES**

Síntesis y Caracterización de Materiales

Bimetálicos Nanoestructurados núcleo@coraza:

Cu@Au y Pd@Au

TESIS

**Presentada al programa de Posgrado en Ciencias de Materiales
como requisito parcial para obtener el grado de**

DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES

Por

Eduardo Antonio Larios Rodríguez

Hermosillo, Sonora

Agosto de 2010

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Comité Evaluador de Tesis

Presidente: Dra. Judith Celina Tánori Córdova

Secretario: Dra. María Elisa Martínez Barbosa

Vocal: Dr. Ronald Herrera Urbina

Dr. Francisco Brown Bojórquez

Vocal Externo: Dr. Alejandro López Valdivieso

Suplente: Dr. Amir Darío Maldonado Arce

Dirección de Tesis

Dra. Judith Celina Tánori Córdova

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento a todos los que participaron directa o indirectamente en el desarrollo de la presente investigación. A la planta docente del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM) de la Universidad de Sonora, al Laboratorio CP2M de la Faculté des Sciences et techniques de Saint-Jérôme, Université d'Aix-Marseille, al Laboratorio de Central de Microscopia (LACMIF) de la UNAM, al Laboratorio de Microscopia Electrónica de la UNISON.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico mediante la beca No. 196910, otorgada para el desarrollo de mis estudios de doctorado.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico otorgado dentro de los proyectos de Ciencia Básica 31342E y 105236.

Un especial agradecimiento a la Dra. Maryse Lancin por su gran disposición y contribución en la caracterización de los materiales sintetizados en este trabajo. Así como por su gran acogida y muestras de amistad en mi estancia en Marsella.

A la Dra. Gabrielle Regula y al Dr. Michael Texier por su gran disposición y apoyo otorgado para llevar a cabo mi estancia en la Universidad de Marsella.

A los miembros del comité evaluador por su desinteresado trabajo de revisión y atinadas recomendaciones:

Dra. Judith Tánori Córdova

Dra. Maria Elisa Martínez Barbosa

Dr. Francisco Brown Bojorquez

Dr. Ronaldo Herrera Urbina

Dr. Alejandro López Valdivieso

Dr. Amir Maldonado Arce.

Contenido

Contenido	<i>i</i>
Lista de Figuras	<i>v</i>
Lista de Tablas	<i>ix</i>
Resumen	<i>x</i>
Summary	<i>xii</i>
1.- Introducción General y Objetivos	1
1.1 La estructura de los materiales nanoestructurados	2
1.2 El tamaño y los efectos cuanticos	4
1.3 Forma de las nanopartículas	4
1.4 Objetivos de la investigación	6
2.- Antecedentes	7
2.1 Nanotecnología, La revolución tecnológica del siglo XXI	8
2.1.1 Definiciones	9
2.2 Métodos de síntesis de nanomateriales	9
2.2.1 Método de síntesis empleando microemulsiones	10
2.2.2 Tensoactivo AOT	11
2.2.3 Sistemas coloidales Autoasociativos	12
2.2.4 Mecanismo de crecimiento de las nanopartículas	12
2.2.4.1 Mecanismo de reducción	13
2.2.4.2 Efectos del solvente	16
2.2.4.3 Mecanismo de formación de partículas	16
3.- Técnicas de Caracterización	18
3.1 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	19
3.1.1 Interacción electrón/muestra	20

3.1.2 Emisión de campo	21
3.1.3 Cañones de emisión de campo (FEGs)	22
3.2 MET de alta resolución	24
3.3 Difracción de electrones	25
3.3.1 Difracción de electrones de área selecta	29
3.3.2 Nano-difracción	29
3.3.3 Difracción de haz convergente	31
3.4 Espectroscopia UV-Visible	32
3.5 Caracterización de nanomateriales bimetálicos	34
4.- Sección Experimental	36
4.1 Síntesis de los materiales nanoestructurados Cu@Au	37
4.1.1 Nanopartículas Cu@Au, 1:1.	39
4.1.2 Nanopartículas Cu@Au, 10:1.	39
4.1.3 Nanopartículas Cu@Au, 25:1.	39
4.2 Síntesis de los materiales nanoestructurados Pd@Au	40
4.2.1 Nanopartículas Pd@Au, 25:1.	40
4.3 Pasivación de la nanopartículas bimetálicas	41
5.- Resultados	42
5.1 Nanopartículas Cu@Au, 1:1.	43
5.1.1 UV/Visible	43

5.1.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	43
5.1.2.1 MET en campo oscuro (Z-contrast)	43
5.1.2.2 Difracción de electrones	46
5.1.2.3 MET de alta resolución	46
5.2 Nanopartículas Cu@Au, 10:1.	50
5.2.1 UV/Visible	50
5.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	50
5.2.2.1 MET convencional (campo claro)	50
5.2.2.2 Difracción de electrones	50
5.2.2.3 MET de alta resolución	51
5.2.2.4 Espectroscopia de energía dispersiva	51
5.3 Nanopartículas Cu@Au, 25:1.	59
5.3.1 UV/Visible	59
5.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	59
5.3.2.1 MET convencional (campo claro)	59
5.4 Nanopartículas Pd@Au, 1:2.	66
5.4.1 UV/Visible	66
5.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión	66
5.4.2.1 MET convencional (campo claro)	66
5.5 Nanopartículas Pd@Au, pasivadas	76

6.- Análisis de Resultados	80
6.1 Nanopartículas Cu@Au, 1:1.	81
6.2 Nanopartículas Cu@Au, 10:1.	84
6.3 Nanopartículas Cu@Au, 25:1.	86
6.4 Nanopartículas Pd@Au, 1:2.	93
7.- Conclusiones	97
<u>Referencias</u>	<u>102</u>
<u>Anexos</u>	<u>113</u>

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
2.1 Esquema de molécula de AOT, (b) Esquema de una micela normal, en agua, y de una micela inversa, en un solvente no-polar.....	11
3.1 Diferentes señales producidas al interactuar el haz de electrones con la muestra.....	20
3.2 Esquema de un cañón de emisión de campo. Inserto muestra imagen de filamento de emisión de campo.....	23
3.3 Patrón de difracción de electrones de área selecta.....	26
3.4 Esquema de magnificación de un patrón de difracción de electrones.....	30
4.1 Esquema de la síntesis de las nanopartículas bimetálicas cobre@oro.....	38
5.1 Espectros de absorción UV/Visible de, a) nanopartículas de cobre(núcleo), b) nanopartículas bimetálicas Cu-Au, relación molar 1:1.....	44
5.2 Imágenes de MET de campo oscuro, empleando la técnica de Z-Contrast, de nanopartículas cobre-oro (1:1).....	45
5.3 Patrón de difracción de electrones de área selecta de la muestra de nanopartículas de cobre-oro, relación molar 1:1.....	47
5.4 Imágenes de MET de alta resolución de nanopartículas de cobre-oro, relación molar 1:1.....	48
5.5 Amplificación de una nanopartícula de cobre-oro, relación molar 1:1. La imagen muestra el arreglo atómico, donde se señala el espaciado Interplanar de 2.359 Å, correspondiente a los planos {111} de Au.....	49
5.6 Espectros de absorción UV/Visible de la muestras de nanopartículas de Cobre (a) y nanopartículas de cobre-oro (b), relación molar 10:1.....	52
5.7 Imagen de MET convencional de una muestra de nanopartículas cobre-	

	oro, relación molar 10:1.....	53
5.8	Patrón de difracción de electrones de área selecta de la muestra de nanopartículas de cobre-oro relación molar 10:1.....	54
5.9	Imágenes de MET de alta resolución de nanopartículas de cobre-oro, relación molar 10:1.	55
5.10	Tratamiento de una imagen de MET de alta resolución mediante FFT y IFFT.....	56
5.11	Reconstrucción de la nanopartícula, superponiendo sobre la micrografía los distintos conjuntos de planos obtenidos mediante las correspondientes IFFT.....	57
5.12	Espectro de EDS de los rayos-X generados por una sola partícula cobre-oro relación molar (10:1) mostrada en el inserto.....	58
5.13	Espectros de absorción UV/Visible de la muestras de nanopartículas de cobre (a) y nanopartículas de cobre-oro (b), relación molar 25:1.....	60
5.14	Imagen de MET de nanopartículas de cobre antes de la adición de los iones de oro al sistema de reacción.....	61
5.15	Imagen de MET de nanopartículas de cobre antes de la adición de los iones de oro al sistema de reacción (a), y su patrón de difracción de electrones de área selecta (b).....	62
5.16	Distribución de tamaños de las nanopartículas cobre-oro, relación molar 25:1.....	64
5.17	La figura muestra las imágenes de MET de nanopartículas de cobre-oro después de la adición de los iones de oro al sistema de reacción.....	65
5.18	Espectros de absorción UV/Visible de la muestras de nanopartículas paladio (nucleo).....	67
5.19	Espectros de absorción UV/Visible de la muestras de nanopartículas de	

	Paladio (a) y paladio-oro (b).....	68
5.20	Imagen de MET convencional de la suspensión de nanopartículas de paladio, empleadas como gérmenes cristalinos para la obtención de las nanopartículas bimetálicas Pd@Au.....	69
5.21	Patrón de difracción de electrones de área selecta de la muestra de nanopartículas de paladio.....	70
5.22	La imagen de MET de alta resolución de una nanopartícula de paladio, espaciado interplanar de 2.24 Å.....	71
5.23	Imagen de MET convencional de la suspensión de nanopartículas bimetálicas Pd@Au.....	73
5.24	Imagen de MET de alta resolución de dos nanopartículas bimetálicas Pd@Au fusionadas, espaciado interplanar de 2.35 Å.....	74
5.25	Patrón de difracción de electrones de área selecta de la muestra de nanopartículas bimetálicas Pd@Au.....	75
5.26	Espectros de absorción UV/Visible de la muestras de nanopartículas de Paladio (a), Paladio-Oro (b) y Paladio-Oro pasivadas con dodecantiol (c).	76
5.27	Imagen de MET convencional de nanopartículas bimetálicas Pd@Au pasivadas con dodecanotiol.....	77
5.28	Imagen de MET de alta resolución de una nanopartícula bimetálica Pd@Au, espaciado interplanar de 2.039 Å.....	78
6.1	Imagen de MET de alta resolución de una nanopartícula cobre@oro relación Molar 10:1.	83
6.2	Comparación de los patrones de difracción de área selecta, de un conjunto de nanopartículas de cobre y cobre-oro, relación molar 25:1, respectivamente.	88
6.3	Esquema del fenómeno de difracción producido por una nanopartícula	

	bimetálica tipo núcleo-coraza con una cubierta muy delgada.....	89
6.4	Esquema propuesto para una nanopartícula bimetálica de diámetro 18.4 nm.....	92
6.5	Esquema propuesto para una nanopartícula bimetálica de diámetro 9 nm, de acuerdo en un modelo núcleo-coraza, con un núcleo de paladio de 7 capas de átomos de paladio y una coraza de oro de 6 capas de átomos de oro.....	94
6.6	Comparación de los patrones de difracción de área selecta, de un conjunto de nanopartículas de paladio y paladio-oro, relación molar 1:2, respectivamente.....	95
7.1	Esquema propuesto de la formación de nanopartículas bimetálicas Cu@Au, para las distintas relaciones molares empleadas, 1:1, 10:1 y 25:1 respectivamente.....	100
7.2	Esquema de la formación de nanopartículas de oro y de cobre independientes, con su respectivo patrón de difracción esperado comparado con el patrón obtenido experimentalmente.....	101

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
2.1	Lista de los reductores empleados en la reducción de especies metálicas	14
5.1	Reflexiones de los haces difractados por la serie de planos del conjunto de partículas Cu@Au, relación molar 1:1.....	46
5.2	Reflexiones de los haces difractados por la serie de planos del conjunto de partículas Cu@Au, relación molar 10:1.....	51
5.3	Reflexiones de los haces difractados por la serie de planos del conjunto de partículas Cu@Au, relación molar 25:1.....	63
6.1	Identificación de Fases mediante FFT e IFFT análisis.....	85

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis, se presentan los resultados de la investigación realizada sobre la síntesis y caracterización de nanopartículas de bimetalicas tipo núcleo-coraza, Cu@Au y Pd@Au. La síntesis se llevó a cabo mediante el método de microemulsiones empleando el sistema NaAOT/agua/isooctano, utilizando hidracina como agente reductor. La reducción de los materiales bimetalicos se llevó a cabo de manera secuencial. Las nanopartículas bimetalicas fueron protegidas con dodecanotiol para evitar la coalescencia de éstas. La síntesis de los materiales Cu@Au se realizó en tres relaciones molares cobre:oro (1:1, 10:1 y 25:1), mientras que en la síntesis Pd@Au se empleó la relación molar paladio:oro, 1:2.

La caracterización se realizó mediante las técnicas de espectroscopia UV-Visible y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en ingles) en los modos de Imágenes en campo claro, campo oscuro (Contraste-Z), alta resolución (HRTEM por sus siglas en ingles), espectroscopia dispersiva de energía (EDS por sus siglas en ingles) y difracción de electrones.

Los resultados de la síntesis 1 (Cu@Au, 1:1) nos muestran la síntesis de un material con un tamaño promedio de 4.15 nm, tanto el UV-Vis como la difracción de electrones nos revelan solo la presencia de oro en la muestra, sugiriendo un núcleo de cobre muy pequeño alrededor de 1 nm. En la síntesis 2 (Cu@Au, 25:1) los resultados muestran un tamaño de partícula de alrededor de 18 nm, la difracción de electrones nos muestra la difracción del cobre, revelando el núcleo de Cu, mientras que el UV-Visible nos revela una capa de oro en la superficie de las nanopartículas. En la síntesis 3 (Cu@Au, 10:1) los resultados nos muestran un tamaño de partícula de 7.8 nm, El espectro de UV-Visible de las nanopartículas bimetalicas nos muestra el desplazamiento de la banda del plasmón de superficie de los núcleos de cobre (566 nm) hacia los 515 nm evidenciando la encapsulación de los núcleos de cobre con la coraza de oro, mientras que la difracción de electrones nos muestran la difracción tanto del oro como del cobre, predominando la difracción del oro debido a la encapsulación del cobre.

Los resultados de la síntesis 4 (Pd@Au, 1:2) nos muestran la formación de nanopartículas bimetálicas con un tamaño promedio de 9 nm con un núcleo de paladio de 5 nm.

En resumen los resultados de espectroscopia UV-Visible muestran el plasmón de superficie del material de la coraza (Au), mientras que la difracción de electrones nos revela el material del núcleo de las nanopartículas (Cu o Pd).

SUMMARY

The results of the research carried out to synthesize and characterize the formation of bimetallic core@shell nanoparticles, Cu@Au y Pd@Au, are presented in this work. The synthesis of bimetallic core@shell nanoparticles was carried out by the microemulsion method. The particles were prepared in two steps, by first reducing copper or palladium ions and then gold ions in the aqueous domains of anionic microemulsions. Bimetallic nanoparticles were protected by dodecanethiol to prevent coalescence.

The nanoparticles were characterized by UV-Vis spectroscopy and Transmission Electron Microscopy (TEM) bright field, dark field (z-contrast), high resolution (HRTEM), Energy-Dispersive Spectrometry (EDS) and electron diffraction.

In the synthesis Cu@Au, the UV-Vis spectra confirm the presence of copper nanoparticles after reducing Cu ions. These particles have been used as seeds for the core-shell particles. UV-Vis spectra show that, after reducing HAuCl₄, the surface plasmon absorption of the nanoparticles is dominated by gold, revealing the encapsulation of the copper seeds. These results agree with crystallographic analysis performed with High-Resolution TEM pictures, as well as with Selected Area Electron Diffraction. The TEM pictures show the core-shell nanoparticles with an average diameter of 4.15 nm, 7.8 nm and 18.4 nm to 1:1, 10:1 and 25:1 relation molar, respectively.

In the synthesis Pd@Au, the UV-Vis spectra confirm the presence of palladium nanoparticles after reducing H₂PdCl₄. These particles have been used as seeds for the core-shell particles. UV-Vis spectra show that, after reducing HAuCl₄, the surface plasmon absorption of the nanoparticles is dominated by gold, revealing the encapsulation of the palladium seeds. These results agree with crystallographic analysis performed with High-Resolution TEM pictures, as well as with Selected Area Electron Diffraction. The TEM pictures show the core-shell nanoparticles with an average diameter of 9.1 nm, as compared with 5 nm for the palladium seeds, in good agreement with the used Pd:Au molar ratio.

Capítulo 1

Introducción General y Objetivos

1 **Introducción General**

Los grandes avances de la humanidad han sido posibles gracias al desarrollo de nuevos materiales. En la actualidad, muchos materiales conocidos se pueden transformar en nuevos materiales, mediante la implementación de nuevas técnicas y/o procesos de manufactura que permitan el control de su estructura atómica (nanotecnología), proveyéndolos de nuevas propiedades interesantes en diferentes campos de la ciencia.

Estos nuevos materiales, los materiales del futuro, son los nanomateriales o materiales nanoestructurados, en los cuales, al menos una de sus dimensiones es de escala nanométrica. Ejemplos de materiales en 2D son películas delgadas, en 1D son nanotubos o nanoalambres, 0D son nanopartículas o “*Quantum dots*”, inclusive materiales en 3D (macroscópicos) que estén constituidos por elementos nanométricos, 0D, 1D ó 2D, son considerados como materiales nanoestructurados.

1.1. La estructura y propiedades de los materiales nanoestructurados.

Las propiedades físicas y químicas de los materiales nanoestructurados, son determinadas, además de la gran proporción de átomos en su superficie respecto a su volumen, por la estructura cristalográfica de la superficie del material, las cuales dependen del tamaño y forma del material.

En este sentido, en los últimos 30 años se han realizado una gran cantidad de trabajos en el control de la forma y tamaño de diversos materiales (1-6), así como en el estudio de los efectos del tamaño y forma de las materiales nanoestructurados sobre sus propiedades (4,7-11). Por ejemplo, se ha observado que el punto de fusión de nanopartículas depende del tamaño de estas y es más bajo que el punto de fusión del mismo material a escala masiva. Otra característica importante es el efecto del confinamiento cuántico en nanopartículas muy pequeñas, menos de 1.5 nm de diámetro.

El desplazamiento de los niveles de energía de los electrones en función del tamaño del cristal da lugar a la emisión de fotones con una longitud de onda determinada, haciéndolos potencialmente útiles en aplicaciones en optoelectrónica(4).

Sin embargo, para comprender las propiedades de los materiales nanoestructurados, primero debemos conocer su estructura. Es decir, que tipo de arreglo atómico forman. La mayoría de los materiales nanoestructurados son cristalinos, sus átomos forman un arreglo periódico en el espacio el cual es llamado red cristalina, esta red puede ser descrita mediante la asignación de la posición de los átomos en una celda unitaria.

El objetivo del análisis de la estructura cristalográfica es conocer la simetría y el grupo espacial, para determinar la constante de red y los ángulos que forman sus átomos, y así identificar la posición de los átomos en la celda unitaria. Algunas propiedades de los materiales nanoestructurados dependen de su estructura cristalográfica, mientras que otras propiedades como la actividad catalítica y la energía de adsorción dependen de los planos cristalográficos expuestos en la superficie (12).

Para determinar la estructura de un cristal se hace uso de la técnica de difracción, ya sea de rayos X, electrones o neutrones. En este trabajo se empleará particularmente la difracción de electrones, la cual se describe más adelante.

1.2. El tamaño y los Efectos Cuánticos.

Cuando a una partícula (de dimensiones macro o micro) que presenta propiedades de bulto, se le reduce su tamaño a unos cuantos de cientos de átomos (dimensiones nanométricas), la densidad de estados en la banda de conducción cambia drásticamente: la densidad electrónica continua en la banda de conducción es remplazada por niveles discretos de energía (ancho de banda o “*band gap*”), los cuales pueden tener espaciamientos mayores a la energía térmica $k_B T$. Eventualmente estos efectos son alcanzados cuando el diámetro de las nanopartículas está en el orden de la longitud de onda de los electrones. En esta situación, los niveles de energía pueden ser modelados por la mecánica cuántica, mediante el tratamiento de una partícula en una caja. A esto se refiere el efecto cuántico respecto al tamaño.(12)

Por tanto, la aparición de nuevas propiedades electrónicas pueden ser explicadas en términos del principio de incertidumbre de Heisenberg, el cual postula, la imposibilidad de conocer exactamente, en un instante dado, los valores de dos variables canónicas conjugadas (posición-impulso, energía-tiempo, etc.), de forma que la medición precisa de una de ellas implica una total indeterminación en el valor de la otra (13). De aquí, que la energía media no está determinada por la naturaleza de los átomos, sino por las dimensiones de la nanopartícula.

1.3. Forma de las Nanopartículas.

La forma de las nanopartículas está relacionada a la superficie cristalográfica expuesta por la nanopartícula. Estas superficies son diferentes de acuerdo a su orientación cristalográfica. Por ejemplo, las superficies $\{111\}$ y $\{100\}$ de nanopartículas metálicas con estructura FCC, son diferentes no sólo en la densidad atómica en la superficie, sino también en la estructura electrónica, energía de enlace y por consiguiente en la reactividad química. Por ejemplo, se ha encontrado que la energía de sublimación de las caras $\{110\}$ del oro, es

significativamente más baja a las de las caras $\{111\}$ y $\{100\}$ (4). Así la determinación tanto de la forma como el tamaño de las nanopartículas, juegan un rol importante en la síntesis de estos materiales nanoestructurados. La microscopía electrónica de transmisión es hoy en día la herramienta más utilizada para determinar la forma, tamaño y estructura cristalográfica de los materiales nanoestructurados.

1.4. Objetivos de la Investigación.

Las propiedades de las nano-aleaciones metálicas (14-35) o materiales bimetálicos nanoestructurados tipo *núcleo-coraza* (35-60), como son el esfuerzo a la tensión, resistencia a la corrosión, propiedades catalíticas, ductibilidad, propiedades magnéticas, ópticas, etc., son notablemente influenciadas por los procesos de aleación y/o formación de materiales compuestos. Estas propiedades son marcadamente diferentes a las de los materiales individuales.

En la actualidad, la síntesis y sobre todo los procedimientos de caracterización de materiales bimetálicos nanoestructurados tipo *núcleo-coraza*, no han sido demostrados plenamente, debido principalmente a las dificultades surgidas por la escala nanométrica de estos materiales. Es por ello, que en este trabajo se plantean los siguientes objetivos:

- Objetivo general: Sintetizar mediante microemulsiones materiales bimetálicos tipo *núcleo-coraza*, empleando microemulsiones, así como realizar la caracterización de dichos materiales. En particular, se sintetizarán nanomateriales de cobre-oro y paladio-oro.
- Realizar la caracterización de los materiales mediante las técnicas: Microscopía Electrónica de transmisión MET: imágenes, alta resolución, difracción electrónica, microanálisis EDX, análisis mediante Transformada de Fourier (FFT) de imágenes de alta resolución y espectroscopía UV-Visible.

Capítulo 2

Antecedentes

2 Antecedentes

2.1. Nanotecnología: La revolución tecnológica del siglo XXI

El *boom* de los nanomateriales a partir de los años 90's es incuestionable. Sin embargo, los nanomateriales han estado presentes desde el origen mismo de la vida. De hecho, la vida esta soportada en nanoestructuras. Incluso, las nanoestructuras fabricadas por el ser humano, se remontan a culturas antiguas: se han encontrado nanopartículas metálicas en los pigmentos empleados en cerámicas de la cultura China con miles de años de antigüedad. Los Mayas también ya manejaban los materiales nanoestructurados, por ejemplo, el famoso azul maya, encontrado en sus murales contiene nanopartículas de diferentes metales.

Sin embargo, aunque estas culturas contaban con la tecnología, rudimentaria, pero al fin y al cabo tecnología para producir materiales nanométricos; es obvio, que estos artesanos al no contar con los instrumentos para poder resolver estas dimensiones, no tenían idea de que estaban obteniendo nanopartículas metálicas en sus pigmentos.

Michael Faraday, a mediados del siglo XIX, trabajaba en la síntesis de materiales nanoestructurados de oro: su famoso oro rubí. Incluso se conserva hasta el día de hoy en el instituto Real de Londres, un recipiente con una suspensión de nanopartículas de oro, color rubí, sintetizadas por Faraday en 1857.

Pero no fue hasta 1959, cuando se dió el banderazo de salida a una nueva área de estudio para la ciencia: la tecnología a escala nanométrica.

Fue en ese año, cuando el físico Richard Feynman estableció: “... *la posibilidad de manipular cosas átomo por átomo*”. Desde entonces se inició el desarrollo de este campo llamado Nanotecnología, la cual ya empieza a tener repercusiones en nuestras vidas.

2.1.1. Definiciones

El prefijo “**nano**” proviene del griego “enano”, que en ciencia se utiliza para referirse a 10^{-9} . Así, un nanómetro (nm) es la milmillonésima parte de un metro.

De la Comisión Europea, *Hacia una estrategia europea para las nanotecnologías* se desprenden las siguientes definiciones:

La **nanociencia** puede ser definida como: “*El estudio del comportamiento y la manipulación de materiales a escala atómica o molecular para entender y explotar sus propiedades, que son significativamente distintas de aquellas propiedades a mayor escala*”.(61) Mientras que “*La **nanotecnología** es una ciencia interdisciplinaria que se refiere a las actividades científicas y tecnológicas llevadas a cabo a escala atómica y molecular, así como a los principios científicos y a las nuevas propiedades que pueden ser comprendidos y controlados cuando se interviene a dicha escala*” (61) .

2.2. Métodos de síntesis de nanomateriales

En la literatura existen numerosos métodos para la síntesis de materiales nanoestructurados: tanto físicos como químicos, métodos ultrasónicos (18,38,62-66), radiolíticos (19,27), fotolíticos (68-69), empleando microondas (70-73), procesos electroquímicos (15,43,74), proceso poliol (16,75-78), el empleo de

sistemas coloidales auto-ensamblantes, también conocido como microemulsiones (1-3,17,33,79-88), así como variaciones y combinaciones a estos métodos: Por ejemplo, síntesis empleando el proceso polyol asistido con microondas (47,89-92), o métodos ultrasónicos asistidos por microondas (93), etc.

Todos estos métodos tienen sus ventajas y desventajas respecto a los demás y son empleados dependiendo del material que se desea obtener, del medio en el cual se desea dispersar el material obtenido, de los recursos disponibles, etc. En este trabajo se utilizarán sistemas coloidales autoensamblantes como nanoreactores para llevar a cabo la síntesis de los materiales nanoestructurados. Este método es ampliamente utilizado en la síntesis de nanopartículas, ya que es un método de química suave, se trabaja a temperatura ambiente y presión atmosférica, y no requiere de equipo costoso.

2.2.1. Método de síntesis de nanomateriales empleando Sistemas Coloidales Autoasociativos o Microemulsiones.

Una microemulsión es una solución micelar. Específicamente, una microemulsión de agua en aceite, estabilizada por una película de surfactante, es un sistema micelar inverso (figura 2.1). Estas microemulsiones son transparentes, isotrópicas y termodinámicamente estables, las cuales pueden ser empleadas como nanoreactores de reacciones químicas y al mismo tiempo pueden funcionar como moldes en la síntesis de nanomateriales, restringiendo su tamaño y forma.

Existen numerosos tensoactivos comerciales, por ejemplo, el SDS, el TWIN 20, CTAB, Gemini, pero el más ampliamente utilizado es el tensoactivo Aerosol OT (AOT).

2.2.2. Tensoactivo AOT.

AOT es el nombre comercial del tensoactivo de doble cola Bis-(2etilhexil) sulfosuccinato de sodio, el parámetro geométrico (P_g) de este tensoactivo es mayor que 3, es decir, el área de la sección transversal de la cabeza polar, a_0 , es menor que el área de la sección transversal del volumen que ocupa la parte no polar del tensoactivo, por lo tanto, la geometría del tensoactivo es la de un cono, con la cabeza polar en el extremo más reducido del cono. Este tipo de tensoactivos forma micelas inversas en solventes no-polares, figura 2.1.

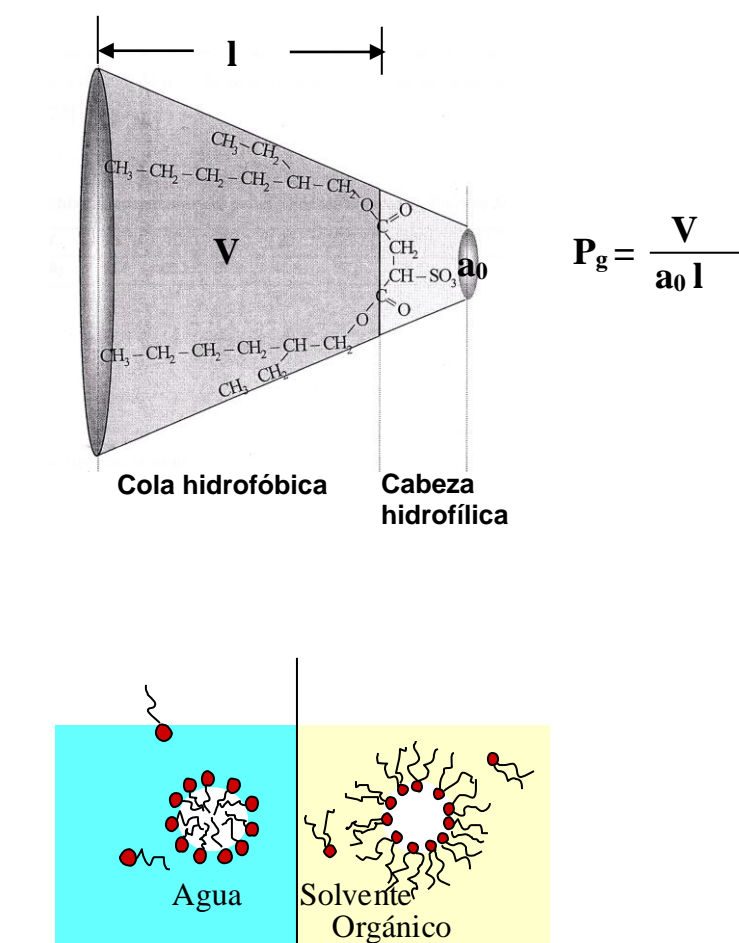


Figura 2.1. (a) Esquema de molécula de AOT, (b) Esquema de una micela normal, en agua, y de una micela inversa, en un solvente no-polar.

2.2.3. Sistemas coloidales autoasociativos empleados como nanoreactores.

Las microemulsiones pueden ser consideradas como verdaderos nanoreactores para llevar a cabo reacciones químicas y particularmente para sintetizar nanomateriales. El principio de esta técnica se basa en que mediante la apropiada manipulación de los diferentes parámetros de control en la síntesis de estos nanoreactores, se pueden controlar los tamaños y/o formas de estos nanoreactores de acuerdo al tamaño y/o forma de los materiales que se desea obtener.

El tamaño y forma de estas nano-dispersiones es gobernada principalmente por la energía libre de curvatura, la cual es determinada por la constante elástica de la película de tensoactivo. La elasticidad de la película depende del tipo de tensoactivo y de las condiciones termodinámicas, así como también de la presencia de aditivos (alcoholes, electrolitos, co-polímeros, co-tensoactivos, etc.).

2.2.4. Mecanismo de crecimiento de las nanopartículas.

Las microemulsiones tienen una naturaleza dinámica. Debido al movimiento Browniano, las nano-gotas colisionan constantemente unas con otras intercambiando material con una constante de intercambio, K_{ex} . Esta constante de intercambio está determinada por la elasticidad de la película de tensoactivo y determina la cantidad de material intercambiado en cada colisión. El intercambio de partículas en crecimiento dentro de estos nanoreactores es restringido por la inversión de la curvatura de la película de tensoactivo al momento de colisionar estos nanoreactores, influyendo en el tamaño final del material sintetizado. (87-88)

2.2.4.1. Mecanismo de reducción

La reducción de los iones metálicos conduce a la obtención de los átomos metálicos, Me^0 , los cuales se agregarán para formar en un principio los gérmenes cristalinos que eventualmente evolucionarán hasta obtener la nanopartícula metálica. Esta reducción es el resultado de la reacción redox en la cual los electrones del reductor son donados al ión metálico de acuerdo a la siguiente ecuación esquemática:



La fuerza motriz de la reacción es la diferencia entre los potenciales de reducción de los dos componentes de la reacción, ΔE . La magnitud de ΔE determina el valor de la constante de equilibrio de la reacción, K_e , de acuerdo con la ecuación:

$$\ln K_e = nF\Delta E/RT \quad [2.2]$$

donde F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases y T la temperatura.

La reacción es termodinámicamente posible sólo si ΔE es positivo, lo cual implica que el potencial de reducción del reductor debe tener un valor más negativo que el de la especie metálica a reducir. Esta diferencia debe ser mayor a 0.3-0.4V; de otra manera, la reacción no procederá o procederá muy lentamente para efectos prácticos. Así, metales muy electropositivos como Au, Pt, Pd, Ag y Rh ($E_o > 0.7$ V) van a reaccionar incluso con reductores débiles bajo condiciones ordinarias, mientras que con metales más electronegativos ($E_o < -0.2$ V) se requiere de agentes reductores muy fuertes y frecuentemente condiciones de presión y/o temperatura extremas. La siguiente tabla muestra una lista de los reductores empleados en la reducción de especies metálicas.(94)

Tabla 2.1

Especies metálicas	E^0/V	Agentes Reductores
Au ⁺³⁺ , Pt ^{4+,2+} , Pd ²⁺ , Ag ⁺ , Rh ³⁺ , Hg ²⁺ , Ir ³⁺	≥ 0.7	Ácidos orgánicos, alcoholes, polialcoholes aldehídos, azúcares Hidracina, H ₂ SO ₃ , H ₂ PO ₂ NaBH ₄ , boranos, e ⁻ hidratados, etc.
Cu ²⁺ , Re ³⁺ , Ru ³⁺	$0 \leq E^0 < 0.7$	Polialcoholes aldehídos, azúcares Hidracina, hidrógeno NaBH ₄
Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺ In ³⁺ , Sn ²⁺ , Mo ³⁺ , W ⁶⁺	< 0 y -0.5	Polialcoholes Hidracina, Hidroxilamina NaBH ₄ , boranos, e ⁻ hidratados, etc.
Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Ta ⁵⁺ , V ²⁺	< -0.6	NaBH ₄ , boranos, e ⁻ hidratados, etc.

Cuando un ión metálico reacciona con agentes reductores de una fuerza significativamente diferente, es posible establecer experimentalmente las temperaturas a las cuales el proceso de reducción y/o crecimiento de las partículas conduce a partículas de tamaños similares en ambos casos.(94)

La selección apropiada del agente reductor (tabla 2.1) es aplicable solamente para iones metálicos no-acomplejados. Si los iones metálicos están formando algún complejo o un compuesto, el potencial de reducción, E_o , será más bajo que el listado en la tabla. La disminución del potencial de reducción depende de la estabilidad de estos complejos o compuestos, como se refleja en el valor de la constante de estabilidad K_β , o el producto de solubilidad, K_{sp} . La consecuencia de este efecto es una limitación en la elección de los agentes reductores capaces de reducir un metal y la necesidad de condiciones de reacción más drásticas cuando se incrementa la estabilidad del complejo. Por otra parte, cambiando el valor de

ΔE a través de la manipulación química de los complejos metálicos se puede ajustar la reactividad de las especies en un sistema metal-reductor dado.

La formación de diferentes complejos no es la única herramienta para cambiar la reactividad de un metal a través de la manipulación del ΔE . La mayoría de los sistemas redox en solución acuosa involucran iones H^+ y OH^- . Como resultado, el pH del medio de reacción puede tener un mayor impacto sobre el potencial de reducción de los solutos, como lo predice la ecuación de Nernst, ya que las especies metálicas y agentes reductores pueden ser afectados simultáneamente por el pH, el efecto total sobre ΔE . Consecuentemente, sobre el proceso de reducción se puede ver bastante afectado.

Los dos parámetros descritos anteriormente, la complejación y el pH, en la práctica, rara vez son separados. El efecto total puede ser resumido en los “diagramas redox”, los cuales proveen información muy útil de cómo manipular la reacción para obtener partículas metálicas del tamaño deseado.

Como se predice en la ecuación 2.2, un incremento en el valor de ΔE se reflejará en una reacción más espontánea, conduciendo a partículas metálicas de menor tamaño debido a la generación de un mayor número de núcleos. Siguiendo este razonamiento, las reacciones de reducción con valores grandes de ΔE deben ser empleadas para generar partículas en escala nanométrica, lo cual implica la selección de iones metálicos no complejados con agentes reductores muy fuertes. Sin embargo, el requerimiento de un ΔE grande es una condición necesaria, pero no suficiente para alcanzar una población monodispersa de nanopartículas metálicas. Otros aspectos importantes del sistema, los cuales pueden afectar la agregación (fuerza iónica, carga de las partículas, la presencia de surfactantes, etc.) juegan un importante rol en la determinación de las propiedades finales de la dispersión.

En algunos casos, moléculas “ligandos” pueden actuar simultáneamente como agentes reductores. (94)

2.2.4.2. Efectos del solvente

La reducción en solución de las especies metálicas oxidadas puede ser llevada a cabo tanto en medios acuosos como en medios no-acuosos. Ya que muchos compuestos metálicos son solubles en agua, la síntesis de partículas metálicas en soluciones acuosas es relativamente fácil de realizar y los mecanismos de reacción han sido bien estudiados. En contraste, la síntesis en solventes no-acuosos presenta serias dificultades. El principal obstáculo es la baja solubilidad y disociación de la mayoría de los compuestos metálicos y agentes reductores en líquidos de baja polaridad, haciendo difícil, si no es que imposible, la transferencia de electrones en solución. Consecuentemente, la síntesis en solventes no-polares está limitada a compuestos organometálicos y adecuados agentes reductores, los cuales son solubles en el medio específico. Por ejemplo, mediante el uso de organoboratos y la reducción en tetrahidrofurano se han logrado obtener partículas de tamaño nanométrico de diversos metales.

Con un incremento en la polaridad del solvente orgánico, la solubilidad y la disociación del compuesto metálico también se incrementan y la lista de posibles reductores crece. Así, la síntesis de partículas metálicas en alcoholes ha sido llevada a cabo rutinariamente.

Otro detalle importante relacionado con solventes orgánicos de baja polaridad es una débil estabilización electrostática asociada con la baja constante dieléctrica, conduciendo a la agregación de las partículas. Por estas razones, la capacidad dispersante de agentes efectivos (ejemplo, surfactantes) es necesaria para obtener una dispersión estable de partículas metálicas en tales medios.

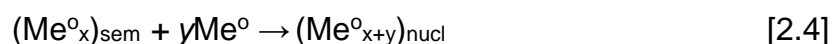
2.2.4.3. Mecanismo de formación de partículas.

Los átomos metálicos generados mediante la reducción en la solución homogénea son esencialmente insolubles en el líquido, por tanto, gradualmente se agregan en clusters, llamados semillas o gérmenes cristalinos:



Estas semillas son entidades dinámicas involucradas en un continuo proceso de disociación-condensación. Es interesante anotar que los clusters metálicos, aquellos que contienen un número de átomos correspondiente al llamado “número mágico”, son más estables. Las semillas de tamaños mas chicos que el número mágico pueden disociarse o continuar creciendo hasta alcanzar un tamaño estable.

Ya que nuevos átomos se están generando en el sistema, las semillas alcanzan un tamaño crítico y se “separan” del solvente como partículas sólidas, los núcleos $(\text{Me}^{\circ}_x)_{\text{nucl}}$:



El número y el tamaño de los núcleos dependen de muchos parámetros en la reacción, tal como la concentración del soluto, el potencial redox de la reacción de reducción, la temperatura, la naturaleza y concentración del surfactante, la viscosidad del solvente y la tensión superficial.

La nucleación rara vez es la etapa final en la formación de las partículas metálicas a menos que se tomen precauciones especiales. Mediante la adición de nuevos átomos metálicos, los núcleos crecen para formar las nanopartículas.



Estas nanopartículas son, como regla general, inestables debido a su gran energía libre. Por lo que generalmente siguen creciendo mediante la incorporación de más átomos o también se pueden agregar, para formar en los dos casos partículas micrométricas. (94)

Capítulo 3

Técnicas de Caracterización

3 **Técnicas de Caracterización**

3.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET/TEM)

Uno de los principales desafíos afrontados por los investigadores en los campos de la nanociencia y la nanotecnología es la disponibilidad de instrumentos para observar, analizar y manipular los materiales a nivel nanoscópico de forma individual. Para visualizar las potenciales aplicaciones de estos materiales es fundamental entender su estructura y sus propiedades.

La caracterización y manipulación de nanoestructuras individuales requiere no sólo de una extremada sensibilidad y exactitud, sino también de resolución a nivel atómico. Esto nos lleva al empleo de microscopios tales como: el microscopio de fuerza atómica (AFM), el microscopio de tunelamiento o el **Microscopio Electrónico de Transmisión** con sus diferentes modos de operación.

La microscopía electrónica de transmisión es hoy en día la herramienta más utilizada en la ciencia de materiales, física y biología. En ciencia de materiales su uso es principalmente en la caracterización de materiales a escala nanométrica.

Un aspecto crítico en la MET es la preparación de la muestra a analizar, las cuales deben ser transparentes a los electrones, es decir, deben tener espesores menores a 200 nm dependiendo del material.

3.1.1. Interacción electrón-muestra.

El haz de electrones es un tipo de “radiación ionizante,” término general dado a la radiación que es capaz de remover electrones de las capas internas del átomo. La radiación ionizante produce una amplia cantidad de señales secundarias al interactuar con la muestra, las cuales se muestran en la figura 3.1.(95)

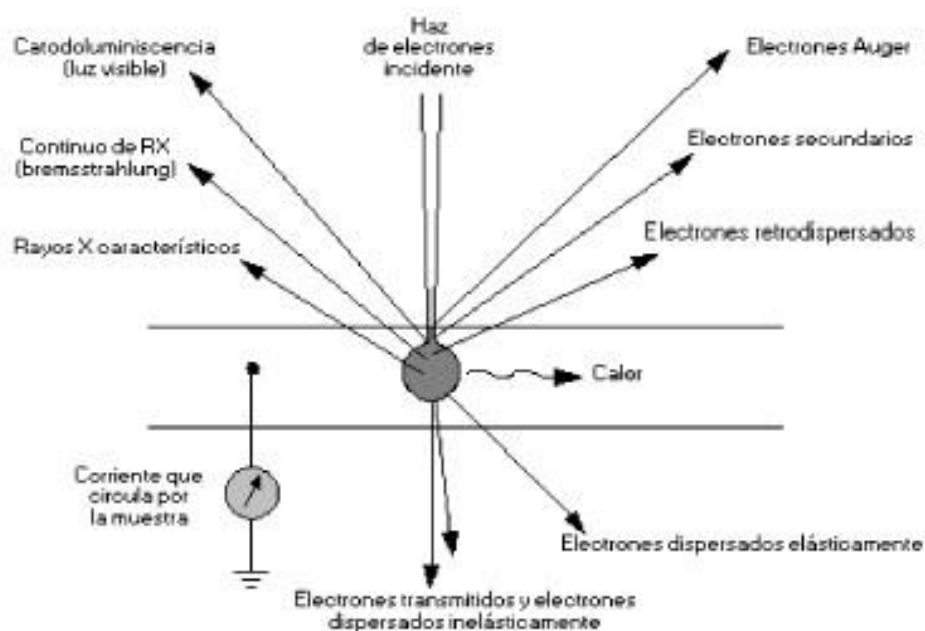


Figura 3.1. Diferentes señales producidas al interactuar el haz de electrones con la muestra.

Muchas de estas señales son usadas en el microscopio electrónico analítico (MEA), proporcionándonos información química y una gran cantidad de detalles del material. Un MEA emplea un XEDS (X-ray energy dispersive spectrometry), un EELS (electrón energy-loss spectrometry), etc. En contraste, los microscopios que

emplean radiación no- ionizante, como la luz visible, solo generan luz, por lo que, sólo nos proporcionan imágenes.

También cabe mencionar, que para obtener buenas señales de la muestra, debemos generar un buen haz para que interactúe con la muestra, Así el origen de los electrones es crítico. Así los modernos MsET son instrumentos que generan un haz de electrones muy fino, con un diámetro <10 nm y los mejores con un diámetro <1 nm (98) para poder producir así las mejores señales y para esto es indispensable un cañón de emisión de campo.

3.1.2. Emisión de campo.

La emisión de campo se basa, en que la fuerza de un campo eléctrico E , se incrementa considerablemente cuando se aplica sobre terminaciones muy afiladas; esto se debe a que si nosotros aplicamos un voltaje V , sobre una sección de radio r , el campo eléctrico es inversamente proporcional al radio de la sección transversal del material, como se observa en la siguiente expresión:

$$E = V / r \quad [3.2]$$

Por lo tanto, estas fuentes requieren de un material con una fina forma de aguja, como se observa en la figura 3.3. Uno de los materiales con los cuales se puede producir más fácilmente una punta muy fina son los alambres de tungsteno, alcanzando puntas de hasta < 100 nm de diámetro. Si aplicamos un potencial de 1 kV a esta punta, el campo eléctrico será de alrededor de 10^{10} V/m, entonces los electrones pueden escapar del material, por el efecto túnel. Las fuentes de emisión de campo producen un brillo 100 veces mayor que las fuentes de LaB₆.(98) Además, la emisión de campo depende, al igual que en la emisión termiónica, de los ejes cristalográficos de la punta de tungsteno, en este caso la mejor orientación resulta ser la <310>.

3.1.3. Cañones de emisión de campo (FEGs)

Los FEGs son mucho más complejos que los cañones termiónicos. En este caso, el cátodo (filamento) se acopla a dos ánodos, ver figura 3.2. El ánodo 1 está cargado positivamente con varios kV respecto al cátodo. Este es llamado “voltaje de extracción”, ya que éste genera el intenso campo eléctrico, que provoca la extracción de los electrones mediante el efecto túnel. El ánodo 2 acelera los electrones a 100 kV o más, a través del potencial aplicado.

La combinación de campos de los dos ánodos, actúa como lentes electrostáticas produciendo el punto de cruce (crossover), como se muestra en la figura 3.2. Estas lentes controlan el tamaño efectivo del haz, y la posición, pero no es muy flexible; Al incorporar las lentes electromagnéticas (condensadoras) dentro del cañón, se proporciona un mejor control del haz y se mejora el brillo.

Por otra parte, la emisión de campo requiere una superficie del filamento muy limpia, y aunque se opere en condiciones de ultra-alto vacío, se formará una monocapa de contaminantes sobre la punta del filamento. Con el tiempo, la emisión comenzará a fallar y el voltaje de extracción se tiene que incrementar para compensar la emisión. Por esto, es necesario eventualmente remover los contaminantes mediante el “flashing” de la punta del filamento, esto significa invertir el potencial en la punta, de esta manera se remueven los átomos de la superficie, esto también se puede lograr calentando rápidamente la punta hasta 5000° K para evaporar los contaminantes.

En la mayoría de los FEGs, el “flashing” ocurre automáticamente cuando el voltaje de extracción se incrementa sobre cierto valor predeterminado. Los FEGs asistidos térmicamente no forman esta capa de contaminantes, por lo tanto no requieren del “flashing”.(95)

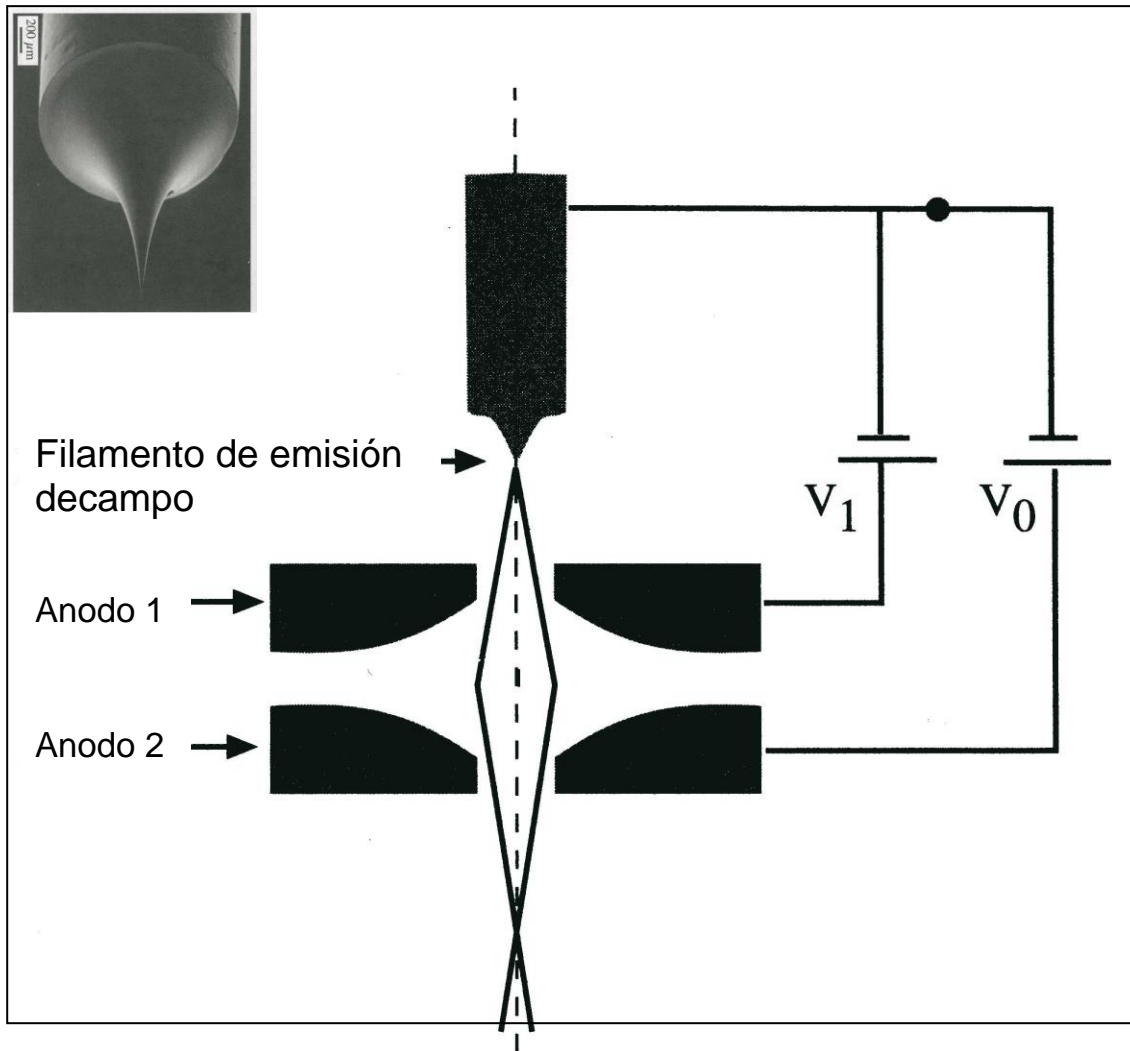


Figura 3.2. Esquema de un cañón de emisión de campo. Inserto muestra imagen de filamento de emisión de campo.

3.2. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

En Microscopia Electrónica de Transmisión, el espécimen es iluminado mediante un haz paralelo (o casi paralelo) de electrones, los cuales son difractados por el arreglo periódico de los átomos que forman el cristal, formando los haces de Bragg, estos son propagados en diferentes direcciones. La interacción electrón-espécimen produce un cambio en la amplitud y la fase en la onda del electrón, el cual puede ser determinado por la teoría de la mecánica cuántica de la difracción. La función de onda del electrón $\Psi(x,y)$ a la salida del espécimen contiene toda la información estructural de éste. Los haces difractados son enfocados en el plano focal posterior, estos haces que salen del espécimen con la misma dirección (con un ángulo θ con respecto al eje óptico) son concentrados en un punto en el plano focal posterior, formando el patrón de difracción (espacio recíproco).

La función de onda del electrón en el espacio real está relacionada a la función de onda en el espacio recíproco mediante la transformada de Fourier para el caso de la difracción de Fraunhofer. Si $\Psi'(\mathbf{u})$ es la transformada de Fourier de la función de onda $\Psi(\mathbf{r})$ a la salida del espécimen, la función de amplitud de difracción en el plano focal posterior (plano de difracción) es:

$$\Psi'(\mathbf{u}) = \Psi(\mathbf{u}) \exp[ix(\mathbf{u})] \quad [3.3]$$

donde \mathbf{u} es el vector en el espacio recíproco, el cual está relacionado al ángulo de dispersión mediante la ley de Bragg, $\mathbf{u} = 2 \sin \theta / \lambda$, y $x(\mathbf{u})$ es la función de fase introducida por la lente objetiva, la cual es determinada por el coeficiente de aberración esférica C_s de la lente objetiva y el desenfoque de la lente Δf ,

$$x(\mathbf{u}) = \frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 u^4 - \pi \Delta f \lambda u^2 \quad [3.4]$$

donde λ es la longitud de onda del electrón.

En suma, una imagen de HRTEM de un espécimen cristalino es formada por la interferencia de los haces de Bragg reflejados. Ya que la fase de cada haz de Bragg es perturbada por el desplazamiento inducido por el coeficiente de aberración esférica y el desenfoque, la información del espécimen será transmitida no-linealmente. Matemáticamente, la función de onda observada en el plano focal anterior es la transformada de Fourier inversa (FT^{-1}) de $\Psi'(\mathbf{u})$, y la intensidad de la imagen es:

$$I(x,y) = (FT^{-1} [\Psi'(\mathbf{u})])^2 = [\Psi(x,y) \otimes t_{obj}(x,y,\Delta f)]^2 \quad [3.5]$$

Donde \otimes indica el calculo de convolución de (x,y) y $t_{obj}(x,y,\Delta f)$ es la transformada inversa de la función de fase $\exp[iX(\mathbf{u})]$. La convolución de la función de transferencia de las lentes introduce las características de la transferencia de información no-lineal de la lente objetiva, conduciendo a la complejidad en la interpretación de la imagen.

La ecuación [3.5] es la teoría de Abbe de la formación de imagen la cual relaciona la función de onda del objeto (especimen) $\Psi(\mathbf{r})$ con la distribución de intensidad de la imagen observada experimentalmente $I(x,y)$.(4)

3.3. Difracción de electrones.

La difracción de electrones es una poderosa técnica de caracterización de la estructura de materiales, incluyendo cristales perfectos o materiales con defectos cristalinos. La ventaja de la difracción de electrones respecto a la difracción de rayos-x o neutrones, radica en la longitud de onda y la posibilidad de analizar cristales muy pequeños (dimensiones nanométricas, $\sim 10 \text{ nm}^3$).

Otras ventajas importantes de la difracción de electrones respecto a los rayos-x y neutrones es que la sección de penetración de los electrones es 10^3 a 10^4 veces

mas grande que para los rayos-x o neutrones (~ 2 pm), además, de que el haz de electrones se puede enfocar formando sondas de alrededor de 1 nm de diámetro. El empleo de la difracción de electrones para el estudio de materiales inició alrededor de 1930 con el empleo de cámaras de difracción muy parecidas a los tubos de rayos X. (95)



Figura 3.3. Patrón de difracción de electrones de área selecta.

El patrón de difracción mostrado en la figura 3.3, fue registrado de una muestra delgada, en este caso silicio. La característica principal es que son muchos puntos, los cuales varían en tamaño e intensidad.

Cuando se observa un patrón de difracción de electrones por primera vez, generalmente nos hacemos una serie de preguntas que surgen a primera vista:

1. ¿Que es esto?
2. ¿Cómo se produce?
3. ¿Qué podemos obtener de él?
4. ¿Qué determinan las distancias entre los puntos o las líneas?

1. ¿Qué es esto?

En Microscopia Electrónica de Transmisión un haz monocromático de electrones es acelerado y proyectado sobre un espécimen delgado el cual debe tener un espesor menor a $0.5 \mu\text{m}$ dependiendo del tipo de material, para que el haz pueda ser transmitido a través del espécimen. A la salida del haz por el espécimen, además del haz transmitido directamente, se presentan una serie de haces difractados, los cuales son enfocados por la lente objetiva, en el plano focal posterior de esta, en forma de puntos, este patrón de difracción es amplificado por otras lentes para producir el patrón de difracción sobre la pantalla fluorescente, como se muestra en la figura 3.3.

Como se mencionó anteriormente, cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un espécimen cristalino transparente a los electrones, se obtiene una serie de haces difractados a la salida del espécimen, aunque cada átomo en el cristal dispersa el haz incidente, solamente las series de haces dispersados en fase, que satisfacen la condición de Bragg, provenientes de direcciones cristalográficas particulares, se reforzarán y se proyectarán como puntos brillantes, de esta manera la difracción se puede discutir en términos de la fase entre las ondas dispersadas por cada átomo en el cristal.

La difracción de electrones es uno de los métodos más importantes para obtener información cristalográfica acerca de los materiales. La información obtenida mediante difracción de electrones es una cantidad en espacio recíproco, el cual es similar al que se obtiene mediante difracción de rayos-X o difracción de neutrones. Aunque la intensidad de la difracción de rayos-X o difracción de neutrones corresponden directamente al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura de acuerdo a la teoría cinemática de la difracción, la intensidad en la difracción de electrones debe ser interpretada en base a la teoría dinámica de la difracción.

(98)

2. ¿Cómo se produce?

El proceso de formación de un patrón de difracción de electrones es el siguiente: Trabajando el TEM en el modo difracción, el foco de la primera lente intermedia es ajustado en el plano focal posterior de la lente objetiva. Por tanto, el sistema de lentes magnificadoras magnifica el patrón de difracción de electrones formado en el plano focal posterior. La figura 3.4 muestra el principio de la difracción de electrones y el mecanismo de magnificación del patrón en detalle. Los electrones incidentes son difractados por el espécimen, dependiendo de su estructura cristalina. El ángulo de difracción 2θ es dado por la condición de Bragg como:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad [3.6]$$

donde d es el espaciado de red del espécimen y λ es la longitud de onda del electrón incidente. Así, los electrones difractados forman el patrón de difracción en el plano focal posterior. La longitud de cámara L_0 corresponde a la longitud focal f_0 de la lente objetiva. La longitud de cámara es definida como una distancia del espécimen al plano de la película cuando las lentes no son empleadas. Debido a que las lentes son usadas en un TEM, la longitud puede ser llamada como longitud de cámara efectiva. Sin embargo, esta es comúnmente llamada simplemente longitud de cámara. El sistema de lentes magnificadoras magnifica el patrón y lo proyecta sobre la pantalla fluorescente o la película fotográfica con una magnificación M ($M = b/a$). Por lo tanto, la longitud de cámara final L se convierte en:

$$L = L_0 \cdot M \quad [3.7]$$

El espaciado de red d correspondiente a una distancia r sobre el patrón es representado de la siguiente manera: (98)

$$d = L \cdot \lambda / r \quad [3.8]$$

3.3.1. Difracción de electrones de área selecta.

El método mediante el cual un patrón de difracción de electrones, es obtenido introduciendo una apertura en el plano imagen de la lente objetiva, es llamado difracción de electrones de área selecta, SAED por sus siglas en inglés. La apertura es llamada apertura de área selecta. Con este método el patrón de difracción es obtenido del área seleccionada. El diámetro más pequeño de la apertura es alrededor de 5 μm . La magnificación de la lente objetivo generalmente es alrededor de 50X, por lo tanto, el diámetro d_a más pequeño de área selecta en el espécimen es:

$$d_a = 5 \mu\text{m}/50 = 0.1 \mu\text{m} \quad [3.9]$$

El área con este diámetro es la más pequeña que puede ser analizada mediante difracción de área selecta. (98)

3.3.2. Nano-Difracción de electrones.

Cuando una pequeña sonda es formada con el sistema de lentes condensadoras, manteniendo el modo difracción en el sistema de lentes formadora de imagen, un patrón de difracción de electrones puede ser obtenido del área iluminada con la sonda. Ya que el tamaño de la sonda puede ser reducido al orden del nanómetro, el método es llamado nano-difracción de electrones. La apertura de área selecta no es usada con este método. (98)

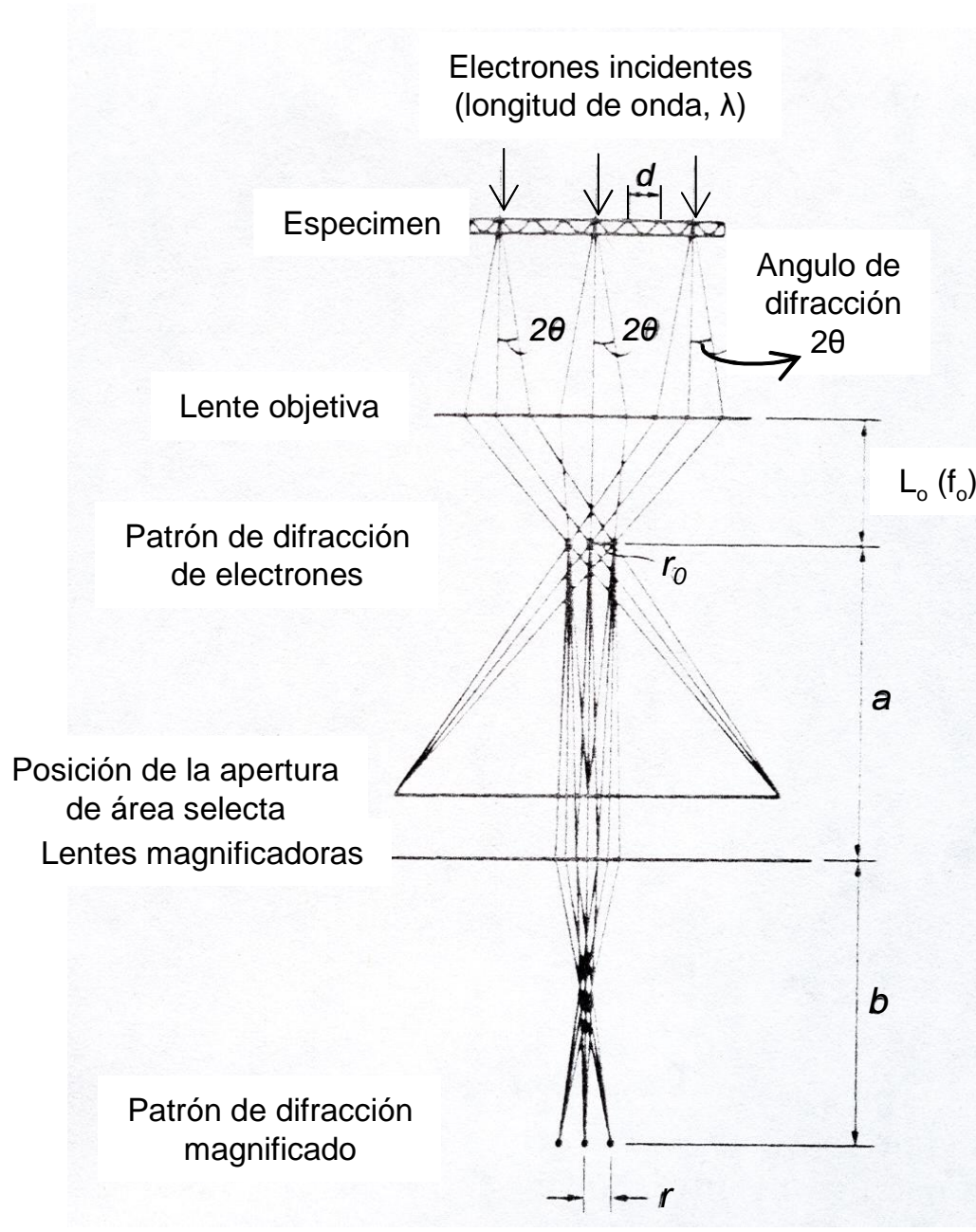


Figura 3.4. Esquema de magnificación de un patrón de difracción de electrones

3.3.3. Difracción de electrones de haz convergente.

Cuando iluminamos la muestra con un haz paralelo o casi paralelo obtenemos puntos de difracción, pero cuando la iluminación converge con cierto ángulo α , se observan discos en lugar de puntos. Estos son los patrones de difracción de haz convergente (CBED por sus siglas en inglés). CBED es diferente de SAED, y la información de los electrones dispersados es obtenida en función del ángulo de incidencia en relación al espécimen. El ángulo de convergencia α es dado como:

$$\alpha = \lambda r/dR \quad [3.10]$$

Donde λ es la longitud de onda del electrón, y d es el espaciado de la red cristalográfica. r corresponde al radio del disco de difracción y R es la distancia entre el haz transmitido y el punto en la red recíproca, correspondiente a $1/d$. (98)

3. ¿Qué podemos obtener de él?

En resumen, la difracción de electrones en cristalografía es una herramienta de gran utilidad en la caracterización y desarrollo de materiales. Al incidir un haz de electrones (ondas electromagnéticas) sobre un objeto, cada uno de los átomos que forman el objeto producen la dispersión de la onda; o sea, cada uno de los átomos actúa como centro emisor de ondas secundarias. Y si se cumplen dos condiciones necesarias, que exista periodicidad en el objeto (arreglo cristalino) y que las distancias que separan a los átomos sean comparables a la longitud de onda de la radiación incidente, se producen interferencias constructivas entre las ondas secundarias. El objetivo final de las técnicas de difracción es, por lo tanto, el estudio de la distribución de los átomos constituyentes del cristal en una celda unidad. Como la celda unidad es repetida por traslaciones fundamentales del cristal, esto nos conduce a la obtención de la estructura del cristal.

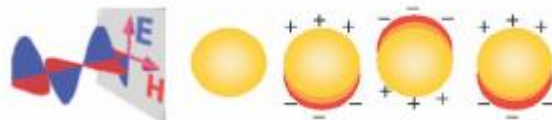
4. ¿Qué determinan las distancias entre los puntos o las líneas?

Los puntos en el patrón de difracción representan las posiciones atómicas en el espacio inverso (espacio recíproco), mientras que el espacio en el plano imagen o de la muestra es llamado el espacio real, la transformación del espacio real al espacio recíproco está dado matemáticamente mediante su transformada de Fourier.

Una manera sencilla de relacionar los puntos del patrón de difracción con el espacio real (espaciado interplanar de la estructura cristalina), es mediante la ecuación [3.8] derivada de la ley de Bragg y la geometría de difracción, donde r es la distancia del haz transmitido (punto mas intenso) a cada uno de los puntos de difracción.

3.4 Espectroscopía UV-Visible.

Las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas son una respuesta a la oscilación colectiva de los electrones de conducción, resultado de la interacción con una radiación electromagnética. Estas propiedades son principalmente observadas en Ag, Au y Cu, debido a la presencia de los electrones de conducción. El campo eléctrico asociado a la radiación electromagnética induce la formación de un dipolo en la nanopartícula, resultando en una fuerza restauradora que trata de compensar este efecto, produciendo una longitud de onda de resonancia única.



La oscilación de la longitud de onda máxima depende de varios factores, entre los que destacan, la forma y tamaño de la nanopartícula, así como la naturaleza del medio que la rodea.(11)

Estas propiedades ópticas de dispersiones de partículas esféricas con un radio R se pueden predecir mediante la teoría de Mie, a través de la expresión de la sección transversal de extinción C_{ext} . Para nanopartículas metálicas, suspendidas en un medio de constante dieléctrica ϵ_m , la función dieléctrica compleja es $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$, y la sección transversal de extinción puede ser expresada como:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''^2} \quad [3.11]$$

El origen de los cambios de color, mostrado por las nanopartículas está en el denominador de la ecuación 3.11, la cual predice la existencia de un pico de absorción cuando:

$$\epsilon' = -2\epsilon_m \quad [3.12]$$

En una nanopartícula metálica, el dipolo creado por el campo eléctrico de la luz induce una polarización de la carga en la superficie, la cual actúa como una fuerza restauradora para los electrones libres. El resultado neto es, que cuando la condición [3.12] se satisface, se obtiene la banda del plasmón de superficie.(11) Esta banda del plasmón de superficie nos ayuda en la caracterización de las nanopartículas metálicas.

3.5 La caracterización de materiales bimetálicos nanoestructurados.

La caracterización de materiales bimetálicos nanoestructurados tipo núcleo-coraza no es trivial. Particularmente, la síntesis de nanopartículas bimetálicas Cu@Au no ha sido reportada, debido principalmente a la dificultad que implica la caracterización en la escala nanoscópica. No fue, sino hasta entrada la década de los 90's, con el desarrollo de la microscopia de alta resolución (HRTEM), que se tuvieron las herramientas para adentrarse en este "nano-cosmos". Sin embargo, aunque hoy en día contamos con herramientas tan sofisticadas, como son la HRTEM, la microscopia de fuerza atómica, etc., no es nada trivial, sobre todo con materiales bimetálicos, la identificación de los diferentes metales en una partícula de unos cientos de átomos, a diferencia del caso en que se tiene materiales con una marcada densidad electrónica como en el caso de metal-polímero, metal-óxido, etc.

Es por ello que prácticamente la totalidad de los trabajos en esta área, nanomateriales tipo núcleo-coraza, han sido publicados en estos últimos 10 años. Sin embargo, son relativamente pocos los trabajos reportados de síntesis y caracterización de nanopartículas bimetálicas tipo núcleo-coraza. Particularmente, en relación a los materiales bimetálicos Cu-Au todos los trabajos reportados hasta la fecha son del tipo de las aleaciones Cu-Au (42,59,60).

Min-Joo Kim y Colaboradores (21) reportaron la síntesis de nanopartículas de Au-Cu en forma de aleaciones, con varias relaciones Au:Cu mediante el procedimiento de reducción simultánea de los iones metálicos, al igual que Amandeep K. y colaboradores (28,31).

Woo-ram Lee y colaboradores (51) reportaron la síntesis de materiales bimetálicos

tipo núcleo-coraza de Co@Au, Co@Pd, Co@Pt y Co@Cu, empleando un método de reducción vía transmetalización y el uso de varias técnicas para la caracterización: HRTEM, EDS, XAS (*X-ray Absorption Spectroscopic*), XANES (*X-ray Absorption near-edge structure*), así como el uso de transformadas de Fourier de espectros de EXAFS.

Capítulo 4

Sección Experimental

4 Sección Experimental

En este trabajo se llevará a cabo la reducción de los iones de Cu^{2+} y de Au^{3+} además de Pd^{2+} y de Au^{3+} en forma secuencial empleando el método de microemulsiones, con la finalidad de obtener materiales tipo núcleo-coraza..

4.1. Síntesis de materiales nanoestructurados bimetálicos cobre@oro.

La síntesis de nanopartículas de cobre-oro se llevó a cabo empleando el método de microemulsiones, descrito en la sección 2.2, con el sistema micelar mixto $\text{Cu}(\text{AOT})_2\text{-NaAOT/agua/isooctano}$. El medio acuoso confinado en el centro polar de las micelas inversas formadas por el sistema micelar $\text{Cu}(\text{AOT})_2\text{-NaAOT/agua/isooctano}$, funciona como nanoreactor para llevar a cabo la reacción de reducción de los iones Cu^{2+} con hidracina. Al mismo tiempo, las micelas funcionan como molde, restringiendo la forma y tamaño de las nanopartículas. Las síntesis se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno.

La figura 4.1 muestra el esquema de la síntesis de las nanopartículas bimetálicas. La síntesis es secuencial: primeramente, se forman las nanopartículas de cobre (núcleo). Una vez formadas, se agrega al sistema el precursor de los iones Au^{3+} , luego son reducidos a su forma metálica, y finalmente añadidos a la superficie de las nanopartículas de cobre (núcleo) previamente obtenidas.

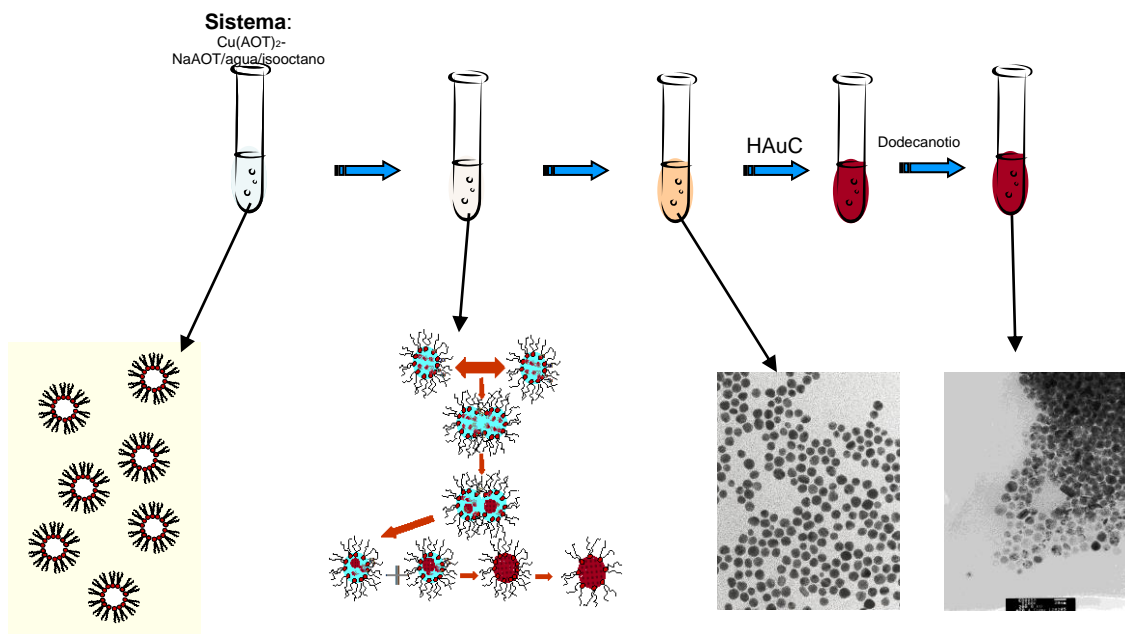


Figura 4.1. Esquema de la síntesis de las nanopartículas bimetálicas cobre@oro.

4.1.1 Nanopartículas Cu@Au, relación molar 1:1.

La síntesis se llevó a cabo en una celda de cuarzo para espectroscopia UV-Visible, mezclando 2.97 ml de NaAOT, 0.1 M, 12 μ l de Cu(AOT)₂, 0.1M, 12 μ l de isooctano, 26 μ l de H₂O, 1 μ l de N₂H₄, 11 M. Después de agregar la hidracina se agitó vigorosamente, la mezcla reaccionante se tornó de un color café muy claro, 2 h después de la reacción de reducción de los iones Cu²⁺ se adicionaron al sistema 6 μ l de HAuCl₄, 0.2 M, entonces la mezcla reaccionante se tornó rápidamente de una coloración café claro a rojiza, evidenciando la reducción de los iones Au³⁺.

4.1.2 Nanopartículas Cu@Au, relación molar 10:1.

La síntesis se llevó a cabo en una celda de cuarzo para espectroscopia UV-Visible, mezclando 2.76 ml de NaAOT, 0.1 M, 120 μ l de Cu(AOT)₂, 0.1M, 120 μ l de isooctano, 24.2 μ l de H₂O, 2.8 μ l de N₂H₄, 11M. Después de agregar la hidracina se agitó vigorosamente, la mezcla reaccionante se tornó de un color café claro, 2 hrs después de la reacción de reducción de los iones Cu²⁺ se adicionaron al sistema 6 μ l de HAuCl₄, 0.2 M, entonces la mezcla reaccionante se tornó rápidamente de una coloración café-rojiza, evidenciando la reducción de los iones Au³⁺.

4.1.3 Nanopartículas Cu@Au, relación molar 25:1.

La síntesis se llevó a cabo en una celda de cuarzo para espectroscopía UV-Visible, mezclando 2.37 ml de NaAOT, 0.1 M, 300 μ l de Cu(AOT)₂, 0.1M, 300 μ l de isooctano, 54 μ l de H₂O, 6.9 μ l de N₂H₄, 11M. Después de agregar la hidracina se agitó vigorosamente, la mezcla reaccionante se tornó de un color café claro, 2 hrs después de la reacción de reducción de los iones Cu²⁺ se adicionaron al sistema 6

μl de HAuCl_4 , 0.2 M, entonces la mezcla reaccionante se tornó rápidamente de una coloración café-rojiza, evidenciando la reducción de los iones Au^{3+} .

4.2. Síntesis de los materiales nanoestructurados bimetálicos paladio@oro.

La síntesis de nanopartículas bimetálicas paladio-oro, se llevó a cabo empleando el método de sistemas coloidales autoasociativos, descrito anteriormente. En este trabajo se emplea el sistema micelar NaAOT/agua/isooctano, el medio acuoso confinado en el centro polar de las micelas inversas formadas por el sistema micelar NaAOT/agua/isooctano, funciona como nanoreactor para llevar a cabo la reacción de reducción de las especies PdCl_4^{2-} , empleando hidracina como agente reductor, al mismo tiempo las micelas funcionan como molde restringiendo la forma y tamaño de las nanopartículas. Las síntesis se llevaron a cabo en atmósfera de aire.

4.2.1 Nanopartículas Pd@Au, relación molar 1:2.

La síntesis se llevó a cabo en una celda de cuarzo para espectroscopia UV-Visible, mezclando 3 ml de NaAOT, 0.1 M, 3 μl de H_2PdCl_4 , 0.2M, 20.7 μl de H_2O , 3.3 μl de N_2H_4 , 11 M. Después de agregar la hidracina se agitó vigorosamente, la mezcla reaccionante se tornó de un color café muy claro, 1 semana después de la reacción de reducción de los iones PdCl_4^{2-} se adicionaron al sistema 6 μl de HAuCl_4 , 0.2 M, entonces, la mezcla reaccionante se torno rápidamente de una coloración café claro a rojiza, evidenciando la reducción de los iones AuCl_4^- a átomos de oro.

4.3. Pasivación de las nanopartículas bimetálicas.

Para evitar la coalescencia de las nanopartículas bimetálicas, todas las muestras fueron pasivadas con dodecanotiol, utilizando 9 microlitros de dodecantiol por mililitro de microemulsión.

Capítulo 5

Resultados: Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Bimetálicas

5 Resultados

5.1 Nanopartículas Cu@Au, relación molar 1:1.

5.1.1. UV/Visible

La figura 5.1 muestra los espectros de absorción UV-Visible de las suspensiones de nanopartículas cobre y cobre-oro en el sistema NaAOT/isooctano/agua. El espectro de las nanopartículas de cobre, figura 5.1a, no presenta la banda característica del cobre, alrededor de los 566 nm, debido a que son muy pequeñas (aproximadamente 1 nm)(79). El sistema de nanopartículas de cobre-oro presenta una sola banda del plasmón superficial alrededor de los 520 nm, característica de suspensiones coloidales de nanopartículas de oro (figura 5.1b).

5.1.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

5.1.2.1. MET en campo oscuro (Z-contrast)

Las imágenes de MET de la muestra de nanopartículas de cobre-oro, relación molar 1:1, se muestran en la figura 5.2. Podemos confirmar la formación de las nanopartículas. Las micrografías muestran 2 poblaciones de partículas cuasi-esféricas: una población de partículas de un diámetro promedio de 4.2 nm (histograma de la figura 5.2) y otra población de partículas con un diámetro alrededor de 1 nm.

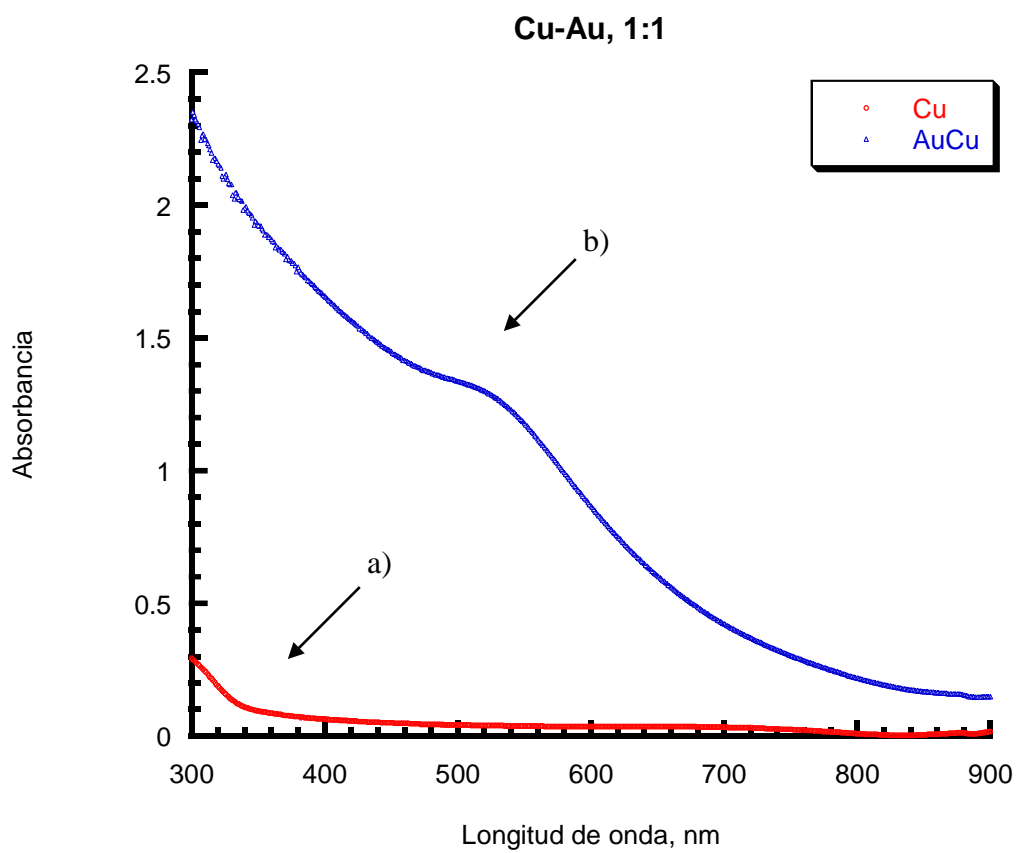


Figura 5.1. Espectros de absorción UV/Visible de, a) nanopartículas de cobre (núcleo), b) nanopartículas bimetálicas Cu-Au, relación molar 1:1.

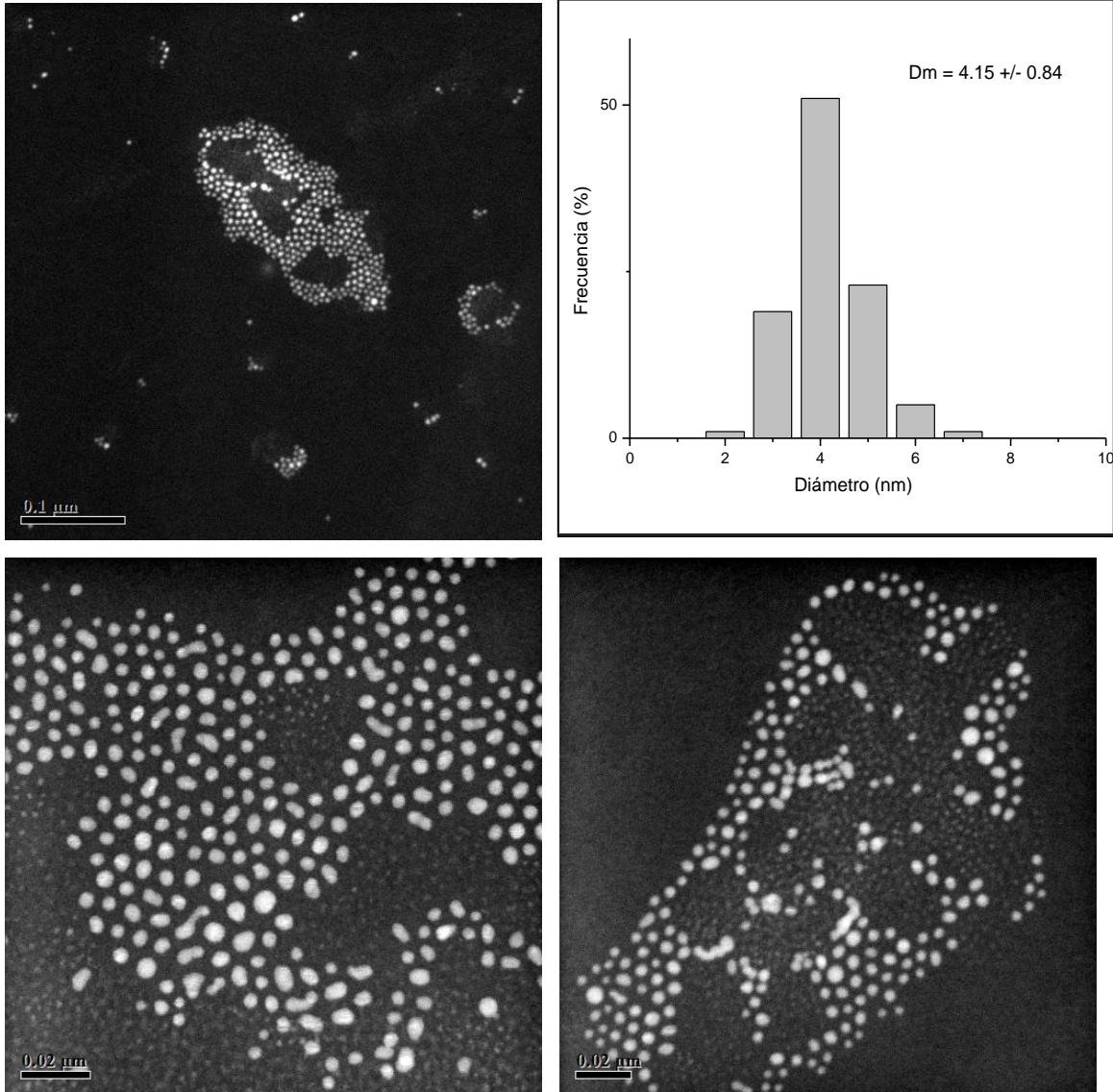


Figura 5.2. Imágenes de MET de campo oscuro, empleando la técnica de Z-Contrast, de nanopartículas cobre-oro (1:1).

5.1.2.2. Difracción de Electrones

El patrón de difracción de electrones de área selecta del conjunto de partículas se muestra en la figura 5.3. Las reflexiones de los haces difractados por la serie de planos del conjunto de partículas corresponden a las distancias interplanares del oro (JCPDS-ICDD 04-784) como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 5.1

Planos	d(Å) (JCPDS-04-784)	d _{obs.} (Å)
111	2.355	2.364
002	2.039	2.013
022	1.442	1.447
113	1.23	1.238

5.1.2.3. MET alta resolución (HRTEM)

La figura 5.4 muestra las micrografías de MET de alta resolución de diferentes conjuntos de partículas de cobre-oro. Se puede observar las formas polihedrales (faceteadas) de las partículas, con un diámetro promedio de 4.15 ± 0.84 nm, (histograma de la figura 5.2). En el caso de la población de “partículas” de alrededor de 1 nm que se observó en contraste-Z, no fue tomada en cuenta para la estadística debido a que estas “partículas” no fueron observadas en campo claro (TEM y HRTEM), La estadística normalmente se realiza con imágenes de campo claro ya que presentan mejor definición.

Además, las micrografías muestran la resolución atómica donde se puede observar el arreglo cristalino de las nanopartículas. La figura 5.5 exhibe una amplificación de una de estas nanopartículas. El espaciamiento interplanar, 2.359 Å, que corresponde a la distancia interplanar de la familia de planos {111} del oro metálico (JSPDS-04-784).

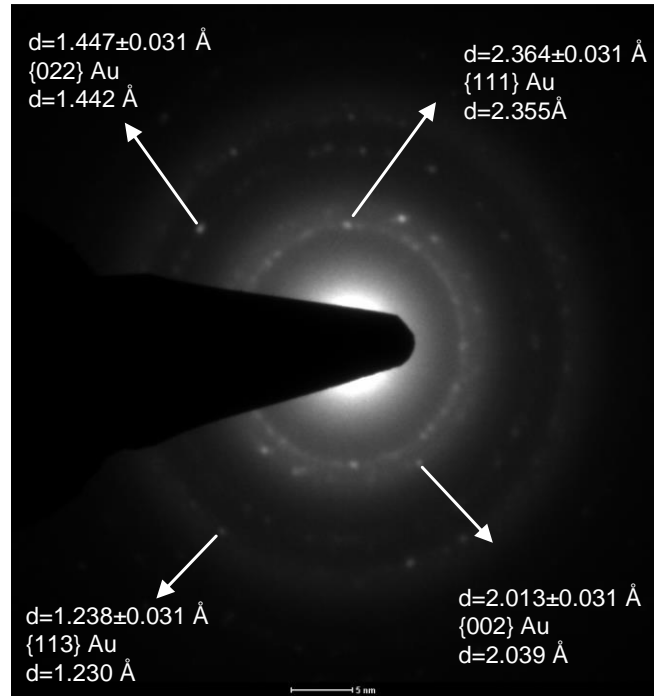


Figura 5.3. Patrón de difracción de electrones de área selecta de la muestra de nanopartículas de cobre-oro, relación molar 1:1.

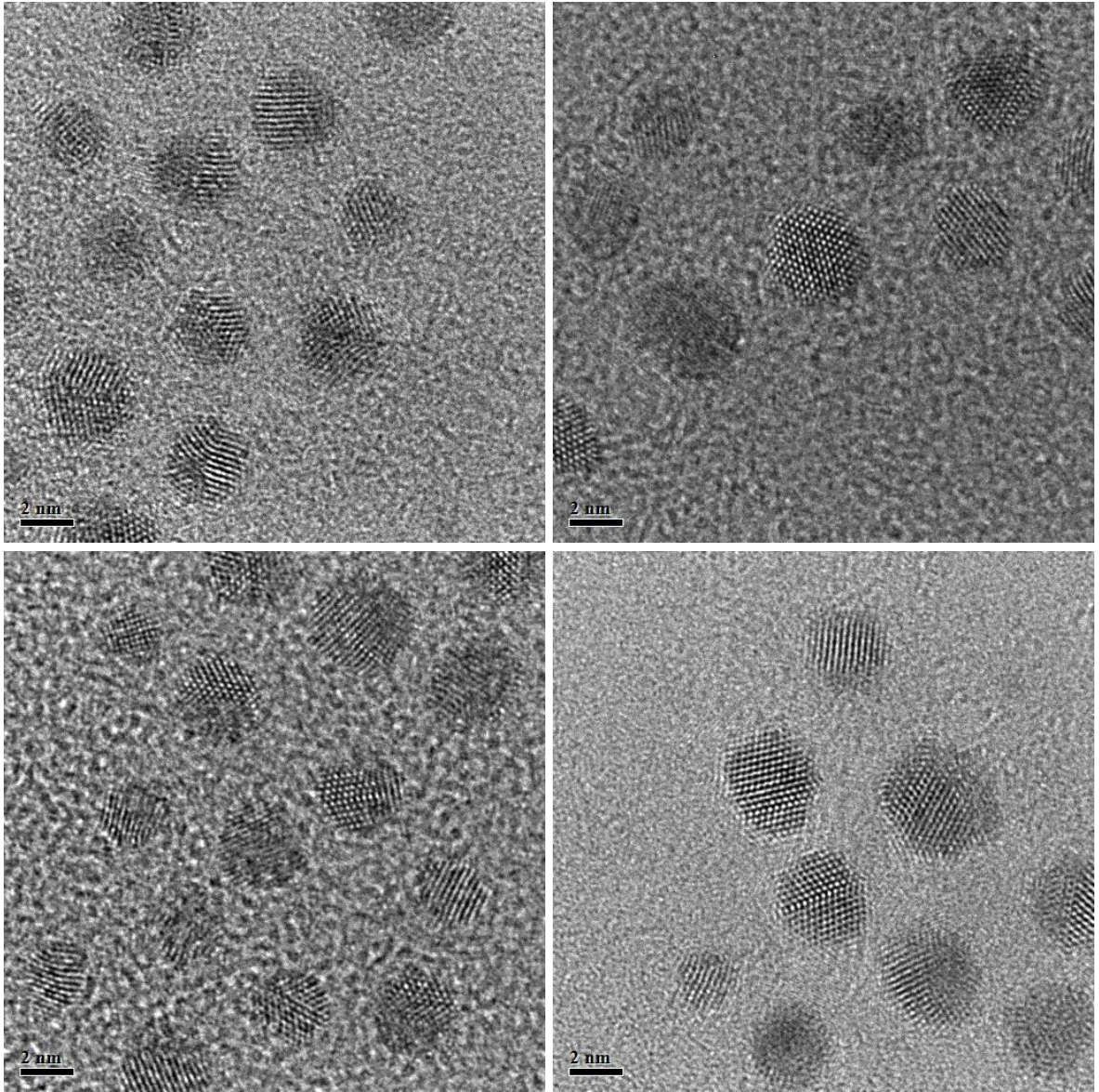


Figura 5.4. Imágenes de MET de alta resolución de nanopartículas de cobre-oro, relación molar 1:1.

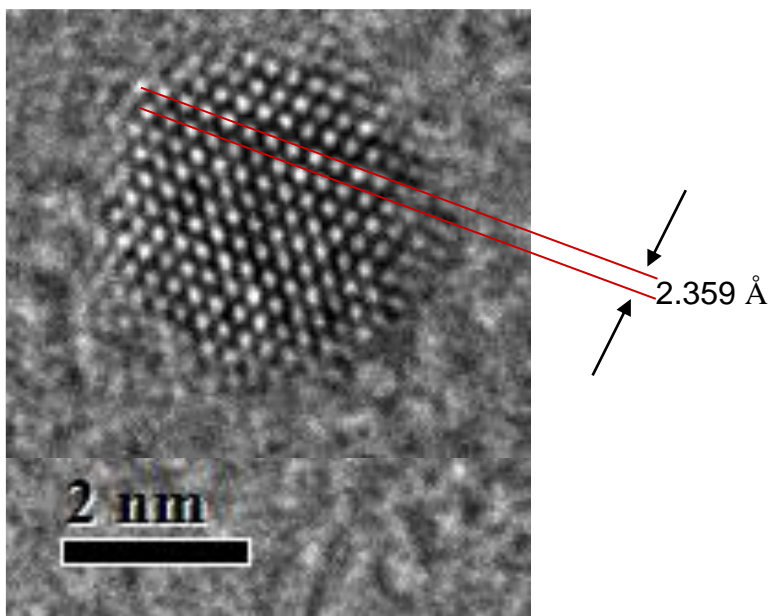


Figura 5.5. Amplificación de una nanopartícula de cobre-oro, relación molar 1:1. La imagen muestra el arreglo atómico, donde se señala el espaciado interplanar de 2.359 Å, correspondiente a los planos {111} de Au.

5.2 Nanopartículas Cu@Au, relación molar 10:1.

5.2.1 UV/Visible

La caracterización mediante espectroscopía UV/Visible arrojó los siguientes resultados. La figura 5.6 muestra los espectros de absorción UV-Visible de las suspensiones de nanopartículas de cobre y cobre-oro en el sistema NaAOT/isooctano/agua. El espectro del sistema, antes de agregar los iones de oro, presenta una banda centrada alrededor de los 565 nm, figura 5.6a, característica del cobre nanoparticulado, mientras que el sistema cobre-oro presenta una sola banda del plasmón superficial alrededor de los 520 nm, figura 5.6b, característica de suspensiones coloidales de nanopartículas de oro.

5.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión

5.2.2.1 MET convencional (Baja magnificación)

Las imágenes de TEM convencional de la muestra de nanopartículas de cobre-oro, relación molar 10:1, se muestran en la figura 5.7. Las partículas obtenidas presentan un tamaño promedio de 7.8 ± 2.2 nm, como se muestra en el histograma de la figura 5.7. Estas partículas presentan una forma cuasi-esférica al igual que en la relación molar 1:1.

5.2.2.2 Difracción de Electrones

El patrón de difracción de electrones de área selecta del conjunto de partículas se muestra en la figura 5.8, el cual muestra las reflexiones de los haces difractados por la serie de planos del conjunto de partículas, los cuales corresponden a las distancias interplanares del oro, JCPDS-ICDD 04-784, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 5.2

Plano	d (Å) (JCPDS 04-784)	d obs. (Å)
111	2.355	2.485
002	2.039	2.011
022	1.442	1.533
113	1.23	1.298

5.2.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (HRTEM)

La figura 5.9 muestra las micrografías de HRTEM de diferentes conjuntos de partículas de cobre-oro. Se puede observar claramente la morfología polihedral (faceteadas) de las nanopartículas, así como el espaciamiento interplanar y el arreglo cristalino de las nanopartículas.

La figura 5.10 exhibe el análisis de filtrado de energía con transformada rápida de Fourier (FFT por sus siglas en inglés) de las dos partículas mostradas en la imagen de HRTEM. En la misma figura se muestra la reconstrucción de los planos provenientes de los diferentes pares de reflexiones filtradas en el espectro de energía los cuales fueron obtenidos mediante la transformada inversa de Fourier (IFFT).

En la figura 5.11 se puede observar una reconstrucción de la partícula, superponiendo sobre la micrografía los distintos conjuntos de planos obtenidos mediante las correspondientes IFFT.

5.2.2.4 Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS)

En la figura 5.12 se presenta el espectro de rayos X de la muestra de nanopartículas cobre-oro (10:1), el cual presenta la serie de picos correspondientes a las diferencias de energía asociadas a las diferentes capas electrónicas de los átomos tanto de oro como de cobre.

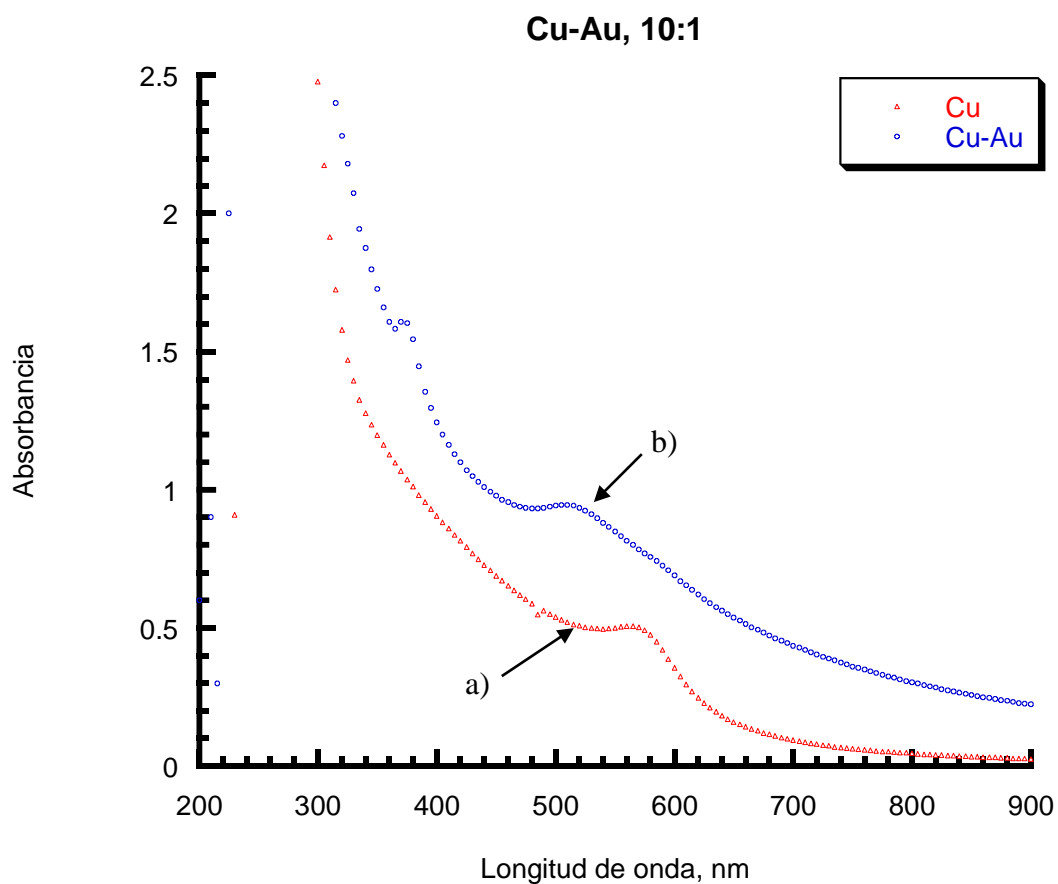


Figura 5.6. Espectros de absorción UV/Visible de la muestras de nanopartículas de cobre(a) y nanopartículas de cobre-oro (b), relación molar 10:1.

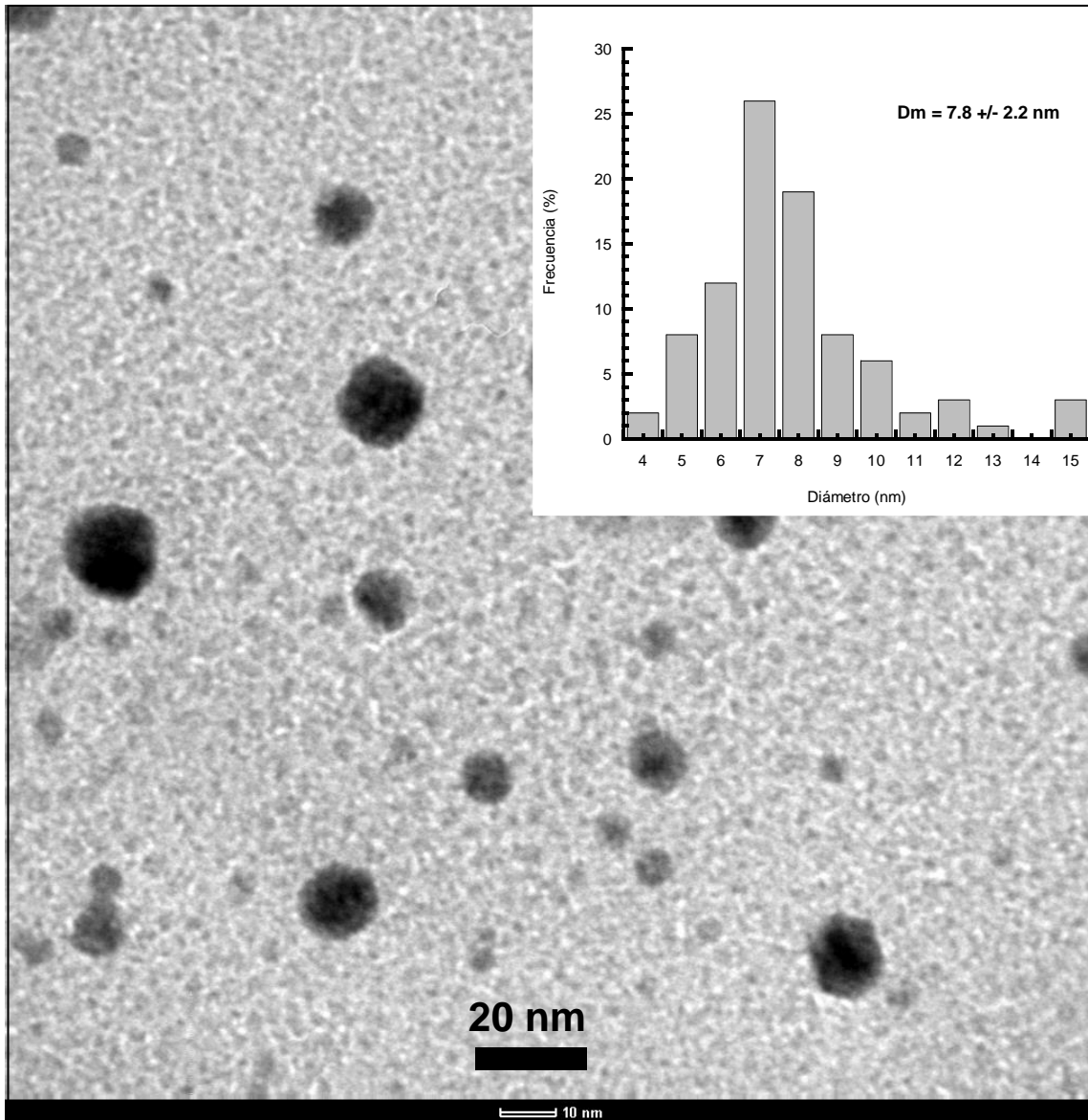


Figura 5.7. Imagen de MET convencional de una muestra de nanopartículas de cobre-oro, relación molar 10:1.

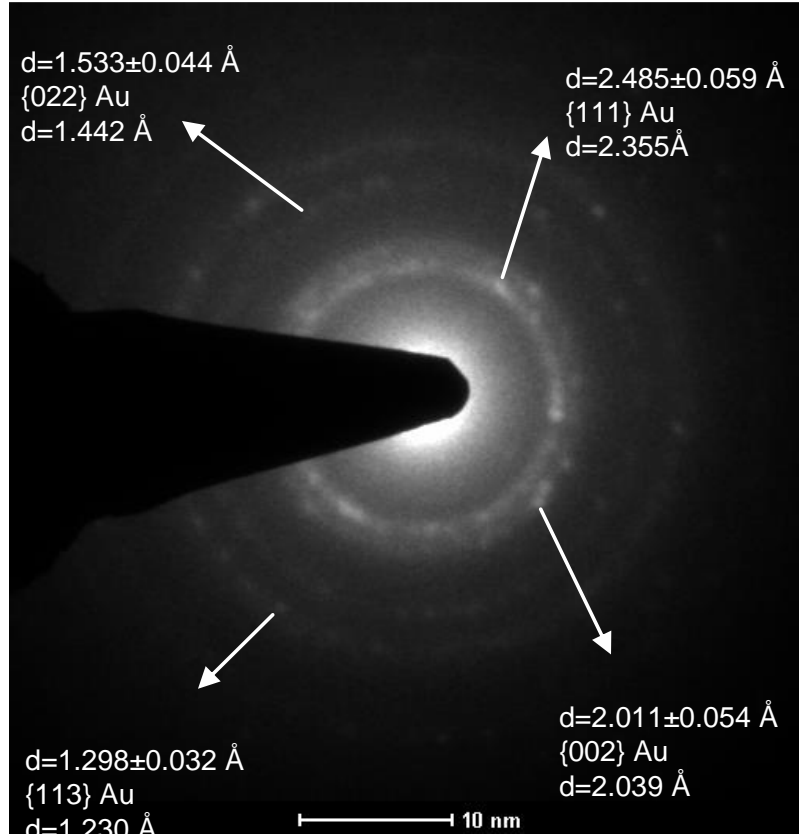


Figura 5.8. Patrón de difracción de electrones de área selecta de la muestra de nanopartículas de cobre-oro relación molar 10:1.

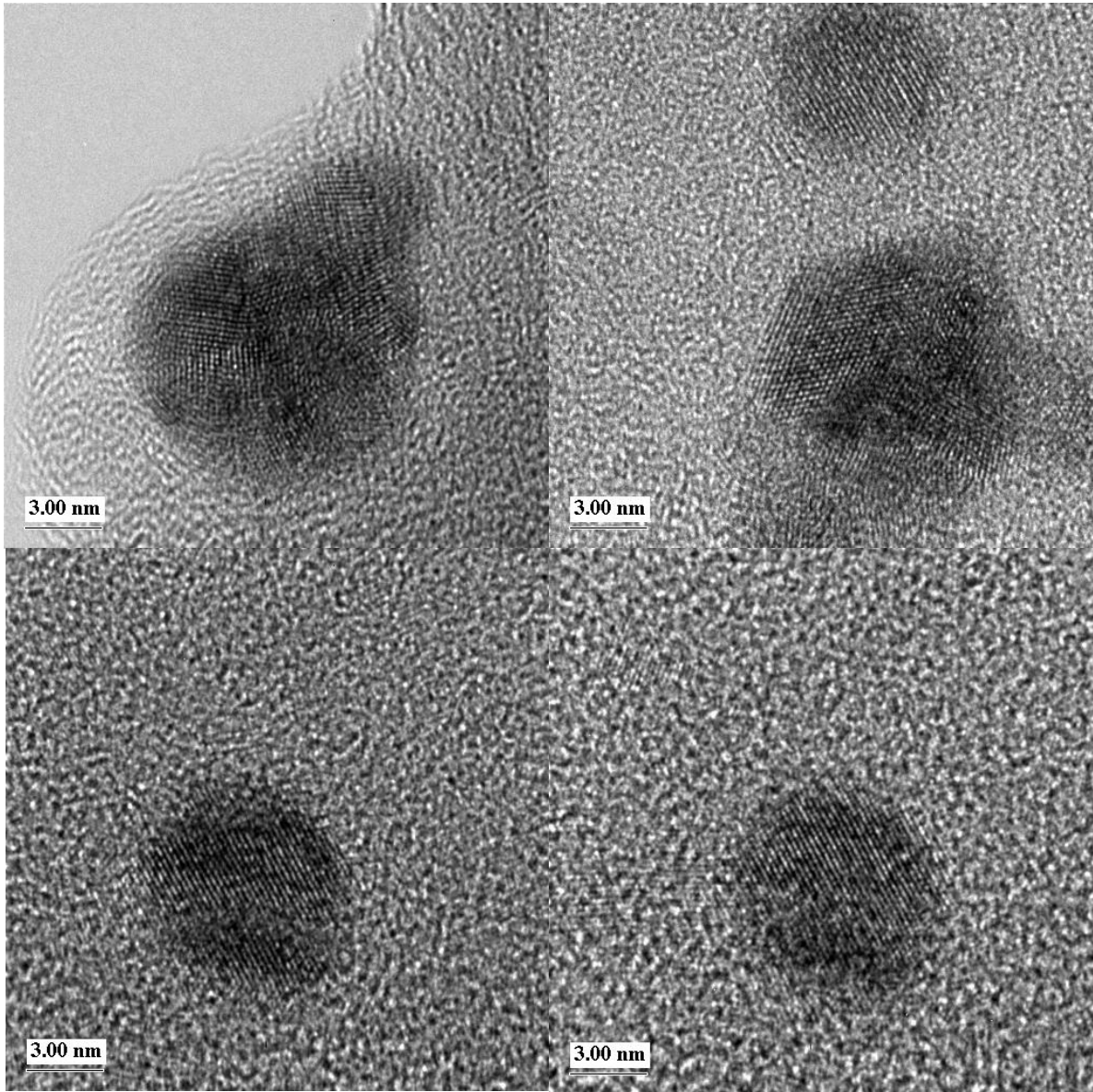


Figura 5.9. Imágenes de MET de alta resolución de nanopartículas de cobre-oro, relación molar 10:1.

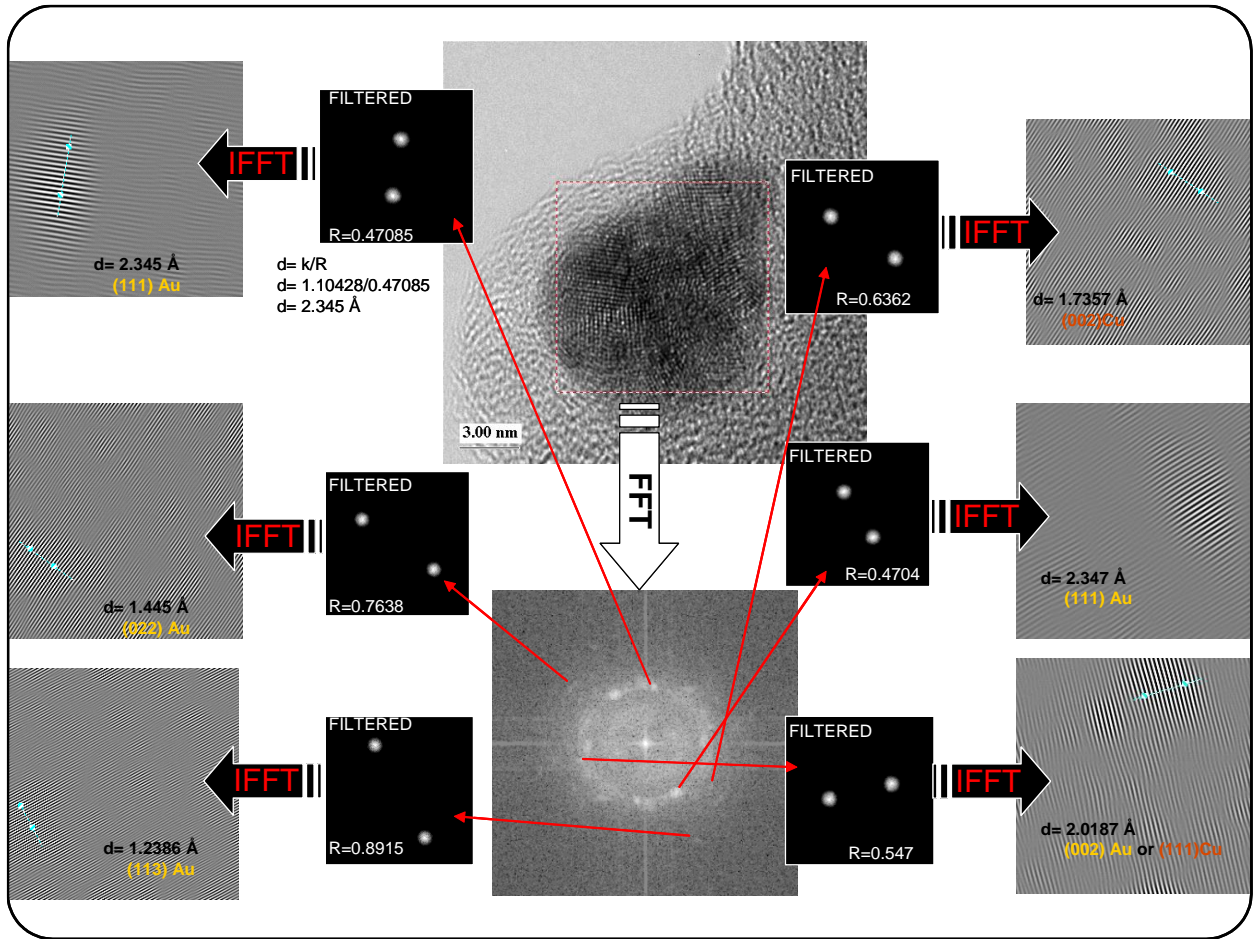


Figura 5.10. Tratamiento de una imagen de MET de alta resolución mediante FFT y IFFT.

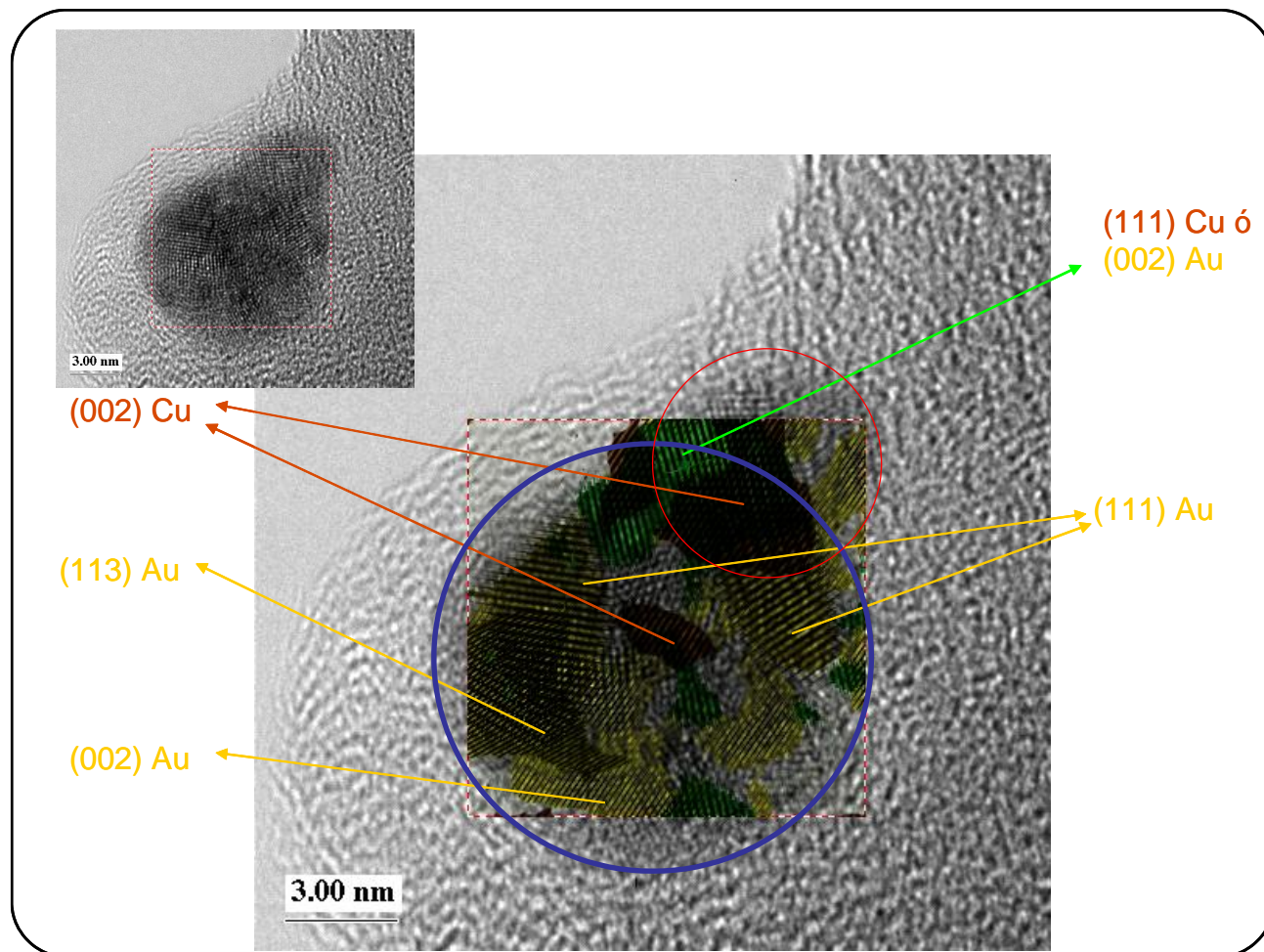


Figura 5.11. Reconstrucción de la nanopartícula, superponiendo sobre la micrografía los distintos conjuntos de planos obtenidos mediante las correspondientes IFFT

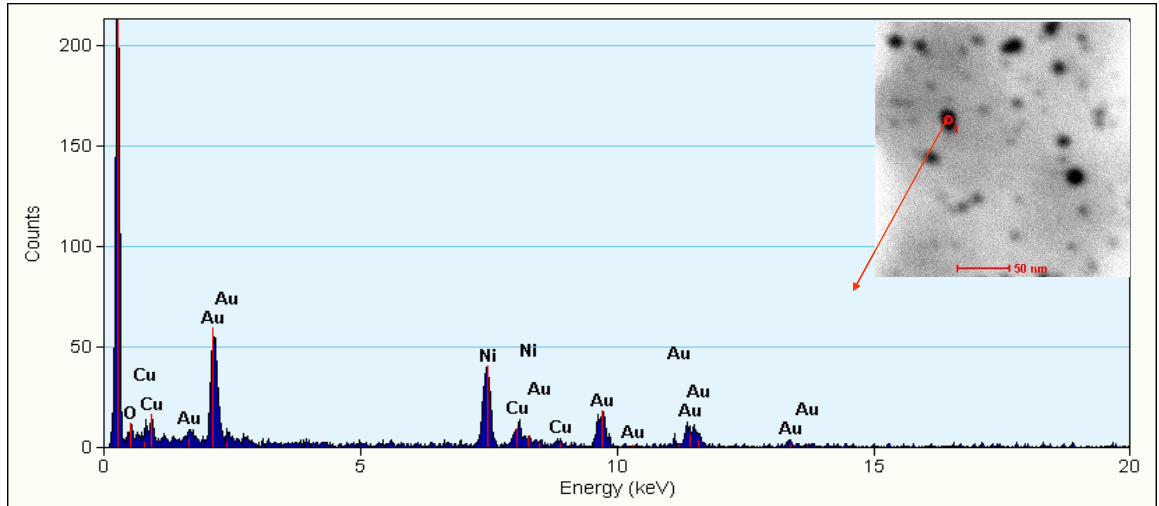


Figura 5.12. Espectro de EDS de los rayos X generados por una sola partícula cobre-oro relación molar (10:1) mostrada en el inserto.

5.3 Nanopartículas Cu@Au, relación molar 25:1.

5.3.1 UV/Visible

La caracterización mediante espectroscopía UV/Visible arrojó los siguientes resultados. La figura 5.13 muestra los espectros de absorción UV-Visible de las suspensiones de nanopartículas de (a) cobre y (b) oro-cobre en el sistema NaAOT/isooctano/agua. El espectro (a) correspondiente a las nanopartículas de cobre, muestra una sola banda del plasmón centrada a 570 nm, característica de nanopartículas de cobre, mientras que en el espectro (b) correspondiente a las nanopartículas bimetálicas cobre-oro, desaparece la banda del plasmón a los 570 nm y aparece un hombro alrededor de los 560 nm.

5.3.2 Microscopia Electrónica de Transmisión

5.3.2.1 TEM convencional (Baja magnificación)

La formación de las nanopartículas de cobre (núcleos) fue corroborada mediante MET. La figura 5.14 muestra las imagen de MET en campo claro, de la muestra de nanopartículas de cobre, obtenidas después de 2 horas de reducción de los iones Cu^{+2} a Cu^0 y crecimiento de las nanopartículas a partir de los átomos de Cu^0 , las cuales muestran un patrón cuasi-esférico, con tamaño promedio de 18 ± 1 nm, mientras que la figura 5.15 muestra el patrón de difracción de electrones de área selecta, de la misma área mostrada en la figura 5.15. La indexación de los anillos de Debye-Scherrer obtenidos, producto de los haces difractados por los planos atómicos de las nanopartículas iluminadas por el haz de electrones, nos muestra los espaciamentos interplanares 2.065, 1.793, 1.255 y 1.076, los cuales corresponden a los planos {111}, {200}, {220} y {311} respectivamente, de la estructura FCC del cobre reportado en la literatura (JCPDS-04-0836).

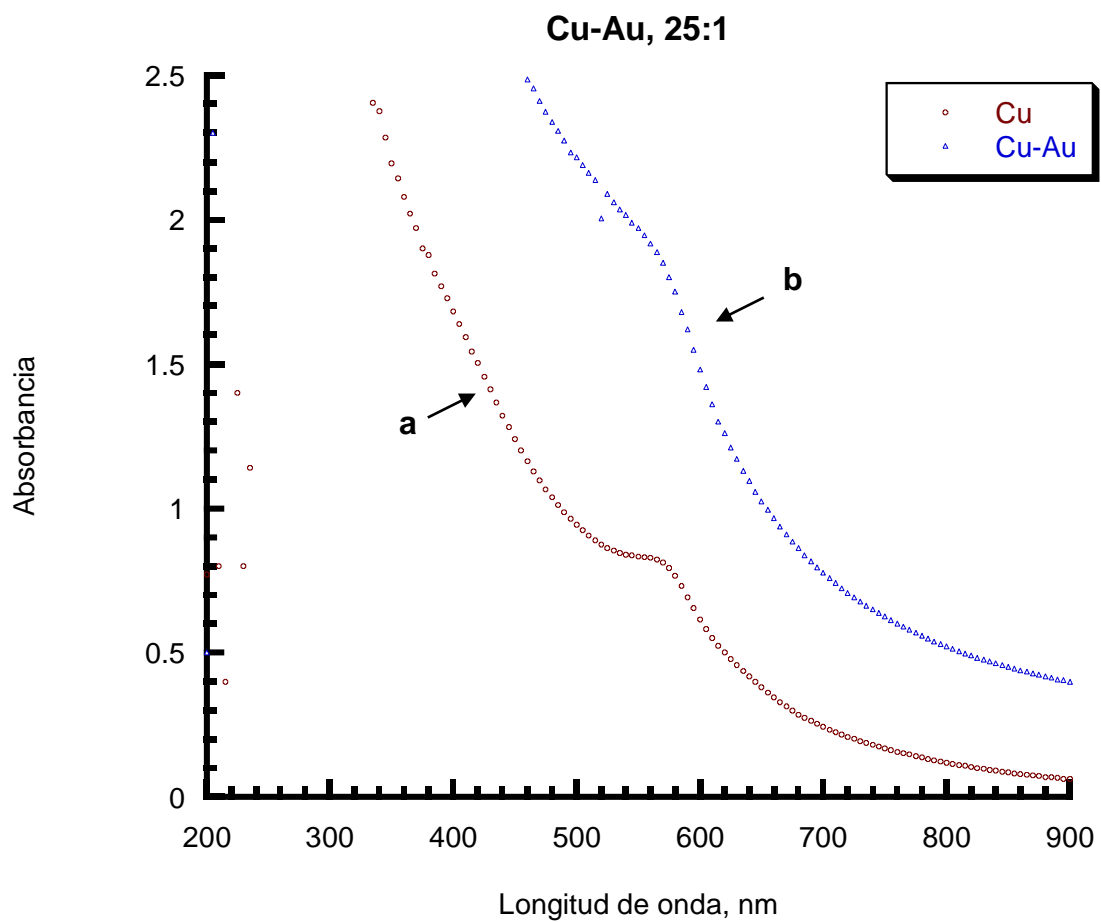


Figura 5.13. Espectros de absorción UV/Visible de la muestras de nanopartículas de cobre (a) y nanopartículas de cobre-oro (b), relación molar 25:1.

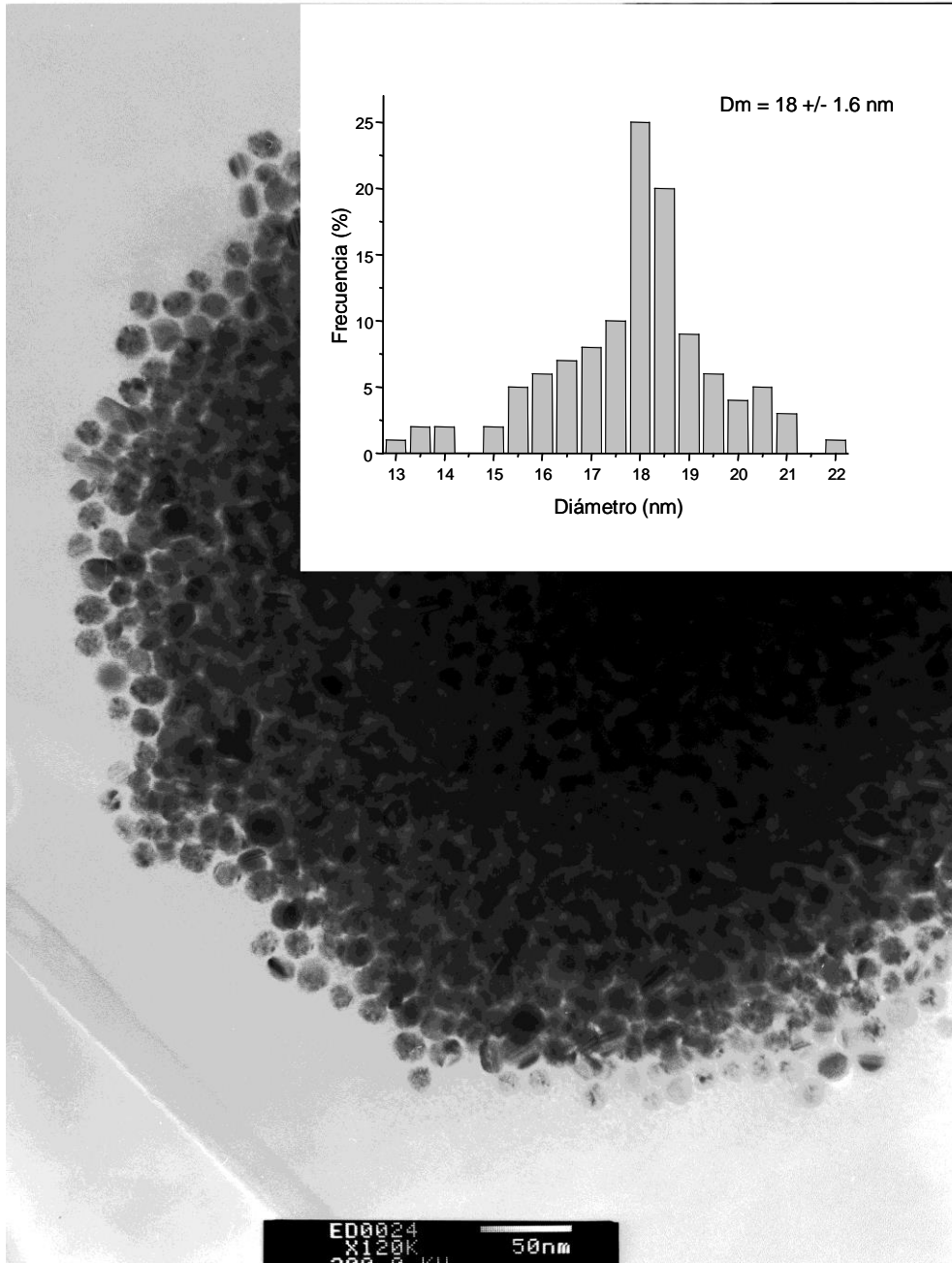


Figura 5.14. Imagen de MET de nanopartículas de cobre antes de la adición de los iones de oro al sistema de reacción.

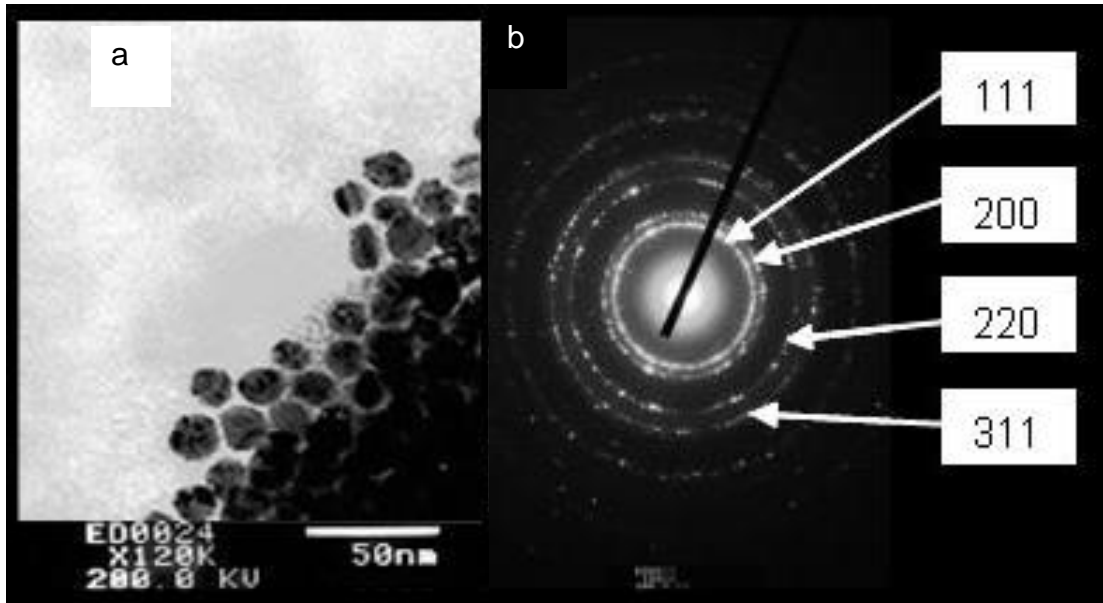


Figura 5.15. Imagen de MET de nanopartículas de cobre antes de la adición de los iones de oro al sistema de reacción (a), y su patrón de difracción de electrones de área selecta (b).

Por otra parte, las figuras 5.16 muestra la imagen de MET en campo claro, de la muestra de las nanopartículas bimetálicas cobre-oro, la muestra fue tomada 30 segundos después de agregar al sistema la solución acuosa de HAuCl_4 . Las micrografías muestran nanopartículas con un patrón en su mayor parte cuasi-esféricas, con un diámetro promedio de 18.4 ± 1.12 nm, las cuales no presentan diferencias notables en cuanto a tamaño y forma respecto a las nanopartículas de cobre. La figura 5.17 muestra el patrón de difracción de electrones de área selecta. La indexación de los anillos obtenidos, nos muestran los espaciamientos interplanares 2.072, 1.798, 1.263 y 1.082, (tabla 5.3), los cuales coinciden con los planos {111}, {200}, {220} y {311} respectivamente, de la estructura FCC del cobre; mientras que los anillos correspondientes a los espaciamientos de la estructura FCC del oro, y reportados en la literatura(JCPDS-04-784) como 2.355, 2.039, 1.442 y 1.230, no aparecen en el patrón de difracción obtenido.

Tabla 5.3.

Planos	d (Å) JCPDS-04-0836	d obs. (Å)
111	2.08	2.072
002	1.808	1.798
022	1.278	1.263
113	1.090	1.082

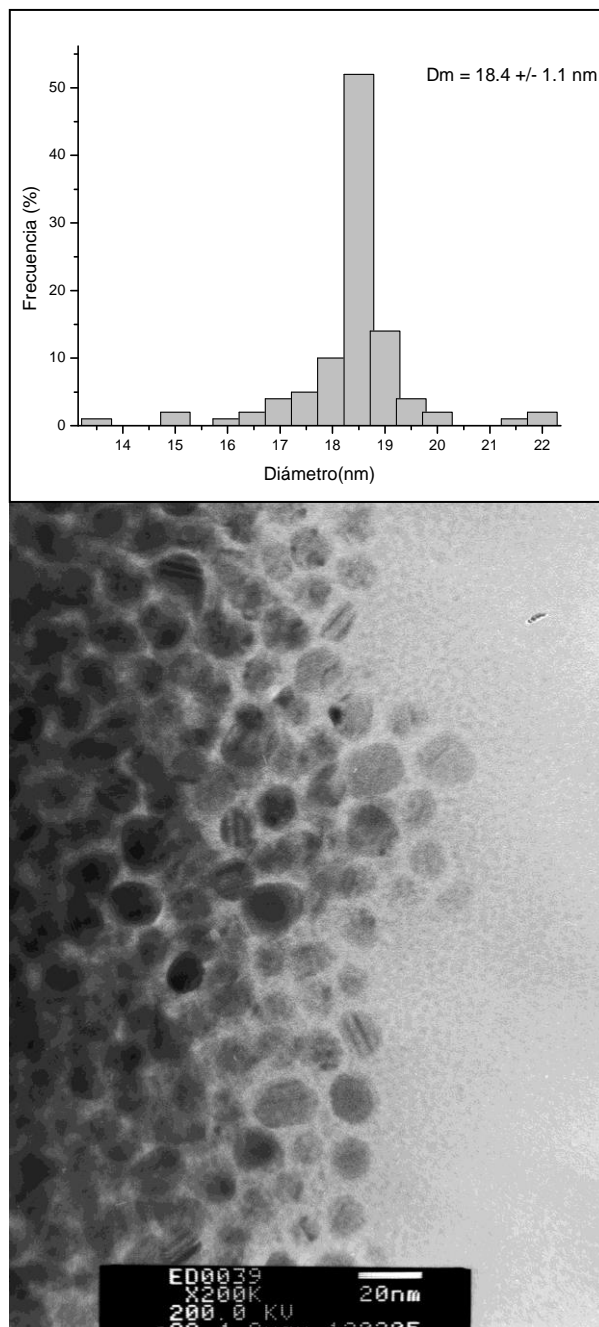


Figura 5.16. Distribución de tamaños de las nanopartículas cobre-oro, relación molar 25:1.

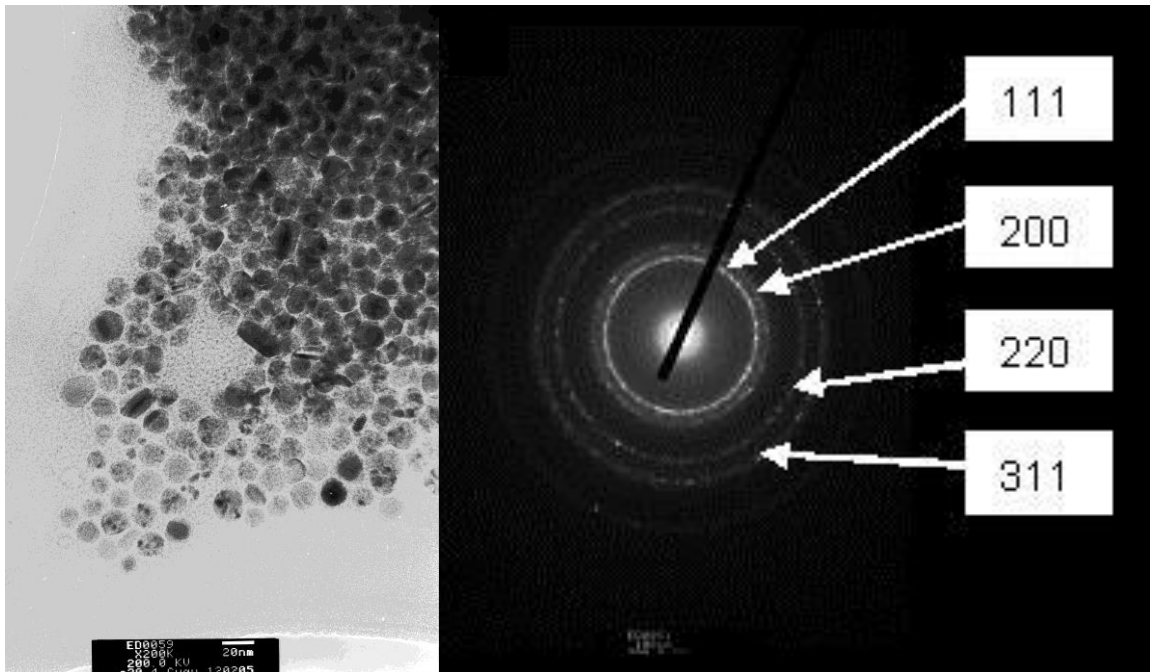


Figura 5.17. La figura muestra las imágenes de MET de nanopartículas de cobre-oro después de la adición de los iones de oro al sistema de reacción (a), también se presenta el patrón de difracción de electrones de área selecta (b).

5.4 Nanopartículas Pd@Au, relación molar 1:2.

5.4.1. UV/Visible

El espectro de UV/Visible de la suspensión de nanopartículas de paladio, las cuales sirvieron como núcleo, se muestra en la figura 5.18, en el cual se observa una banda bien definida alrededor de los 280 nm, indicativo de la presencia de las nanopartículas de paladio. Sin embargo, cuando se agregan al sistema los iones de oro –solución acuosa de HAuCl_4^- y estos son reducidos a su forma metálica, Au^0 , se observó un cambio de color de la suspensión, de un color café (nanopartículas de paladio) a una coloración café-rojiza instantáneamente, mientras que el espectro de UV/Visible, figura 5.19, presentó un desplazamiento de la banda de plasmón de superficie hacia los 520 nm

5.4.2 Microscopia Electrónica de Transmisión

5.4.2.1 MET convencional (Baja magnificación)

La formación de las nanopartículas fue corroborada mediante MET. La figura 5.20 muestra la imagen de MET, en campo claro, de la muestra de nanopartículas de paladio, obtenidas después de 1 semana de reducción de los iones Pd^{+2} a Pd^0 y crecimiento de las nanopartículas a partir de los átomos de Pd^0 , las cuales muestran un patrón cuasi-esférico, con tamaño promedio de 5.3 ± 2.5 nm. La caracterización estructural de las nanopartículas obtenidas se llevó a cabo mediante difracción de electrones. La figura 5.21 muestra el patrón de difracción de estas nanopartículas, la indexación de los puntos obtenidos en el difractograma, producto de los haces difractados por los planos atómicos de las nanopartículas iluminadas por el haz de electrones, nos muestra los espaciamientos interplanares 2.24 \AA , 1.945 \AA , y 1.375 \AA , los cuales corresponden a los planos $\{111\}$, $\{200\}$, y $\{220\}$ respectivamente, de la estructura FCC del paladio reportado en la literatura (JCPDS-46-1043).

En la figura 5.22 se presenta una imagen de HRTEM en la cual se resalta el espaciamiento interplanar de 2.24 correspondiente a los planos $\{111\}$.

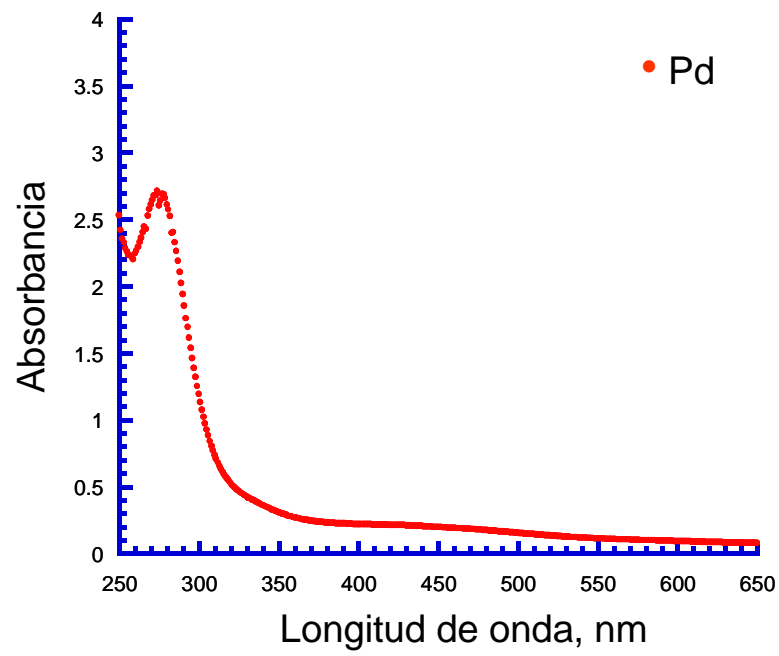


Figura 5.18. Espectros de absorción UV/Visible de la muestras de nanopartículas paladio (nucleo).

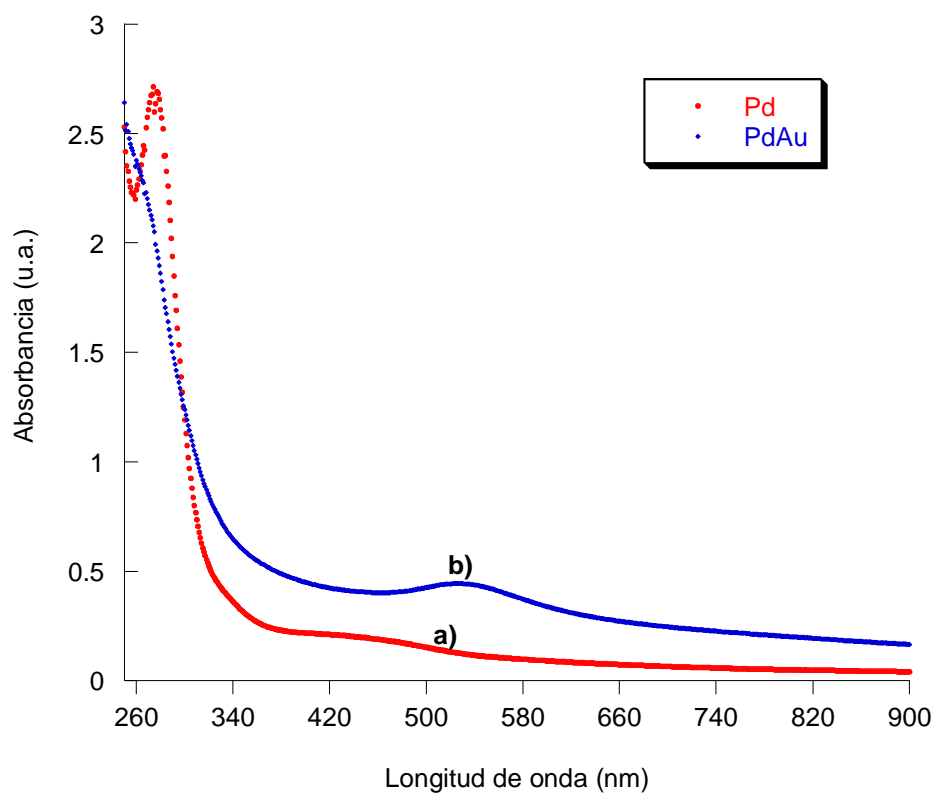


Figura 5.19. Espectros de absorción UV/Visible de la muestras de nanopartículas de paladio(a) y paladio-oro(b).

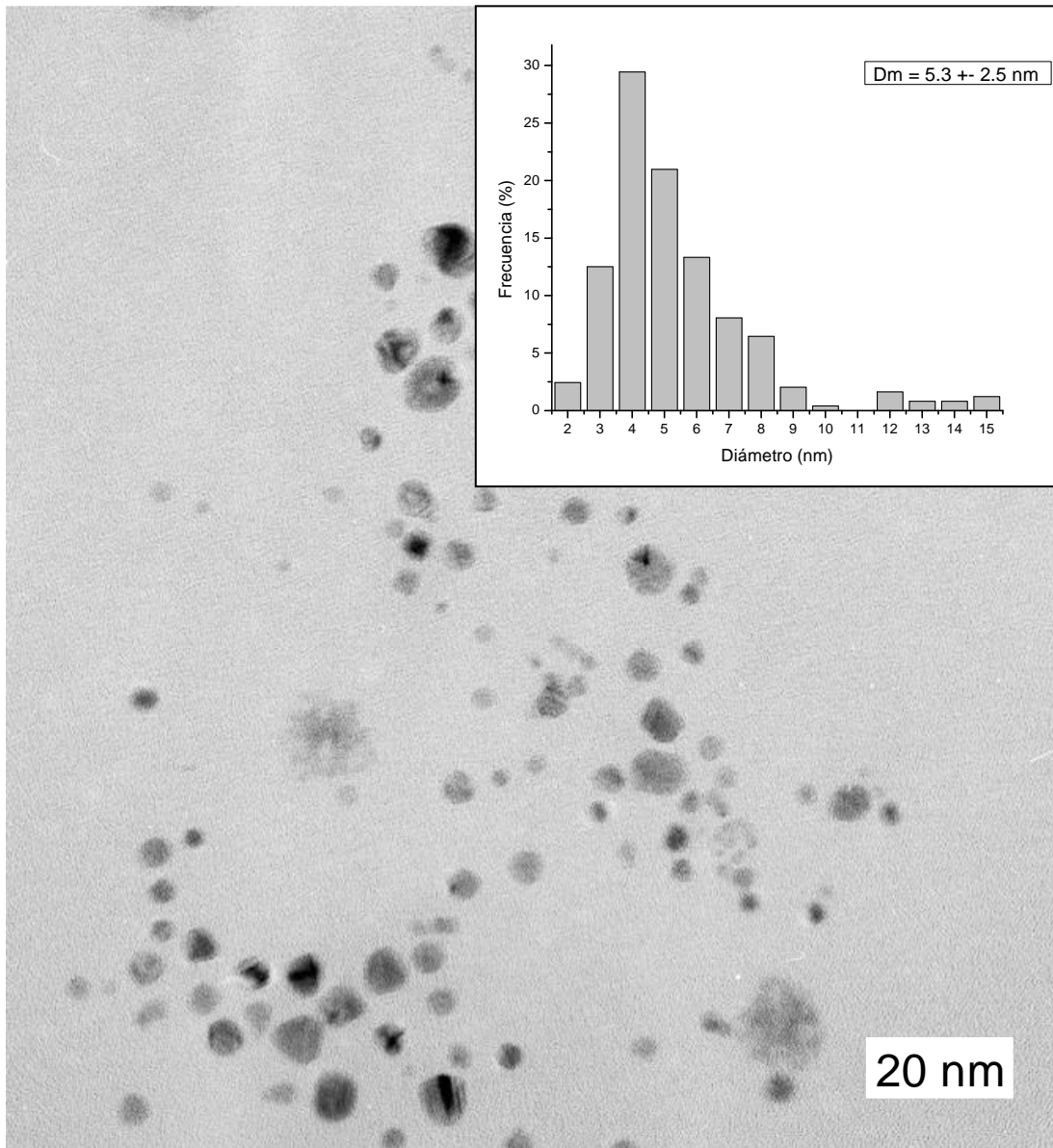


Figura 5.20. Imagen de MET convencional de la suspensión de nanopartículas de paladio, empleadas como gérmenes cristalinos para la obtención de las nanopartículas bimetálicas Pd@Au.

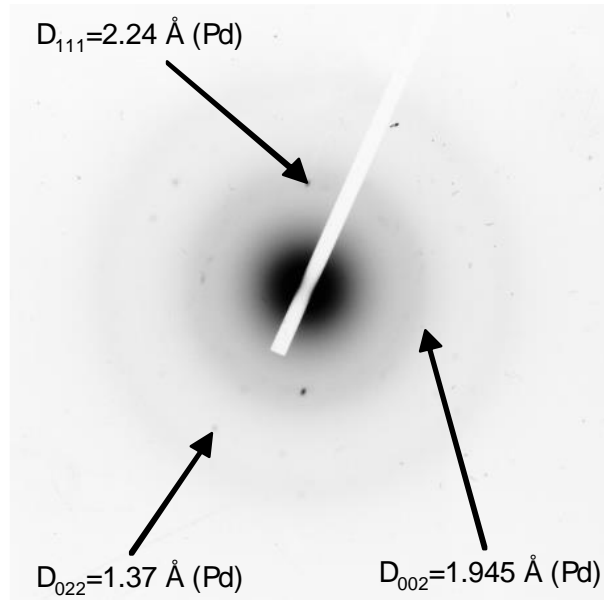


Figura 5.21. Patrón de difracción de electrones de área selecta de la muestra de nanopartículas de paladio.

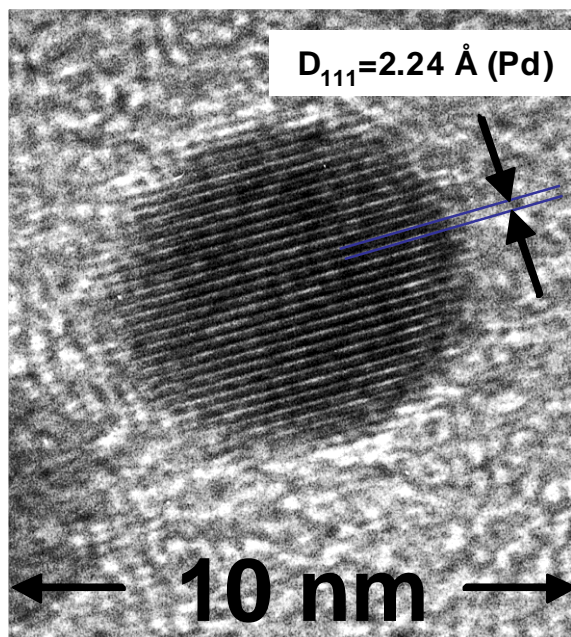


Figura 5.22. La imagen de MET de alta resolución de una nanopartícula de paladio, espaciado interplanar de 2.24 \AA .

La suspensión de nanopartículas de paladio fue utilizada como gérmenes cristalinos, para que los átomos de oro, una vez reducidos a su forma metálica, se agregaran sobre la superficie de los núcleos de paladio, recubriéndolos, para formar el compuesto *núcleo-coraza*. Las nanopartículas bimetálicas obtenidas después de agregar el oro, tienden a formar aglomerados, como se observa en la figura 5.23. Esta coalescencia es debido a las fuerzas de Van der Waals entre las superficies recubiertas con oro. El diámetro promedio de las nanopartículas bimetálicas es de 9 nm, con una desviación estándar de 3.6 nm, como se puede observar en el histograma de distribución de tamaños.

La figura 5.24 muestra una imagen de HRTEM de dos partículas fusionadas, donde se puede ver la coalescencia entre partículas, también se señala el espaciado interplanar justo en la coalescencia de 2.35 Å. La figura 5.25 muestra el difractograma obtenido de la suspensión de nanopartículas bimetálicas, el cual exhibe claramente los anillos de Debye-Sherrer correspondientes a la estructura FCC del oro. Los anillos 1, 2, 3 y 4 están relacionados a las distancias interplanares 2.35 Å, 2.039 Å, 1.442 Å y 1.230 Å los cuales corresponden a los planos {111}, {002}, {022} y {113} respectivamente de la estructura FCC del oro (JCPDS 04-784). También podemos notar alrededor del primer anillo un par de puntos difractados relacionados a la distancia interplanar 2.24 Å, los cuales corresponden a los planos {111} de la estructura FCC del paladio (JCPDS-46-1043).

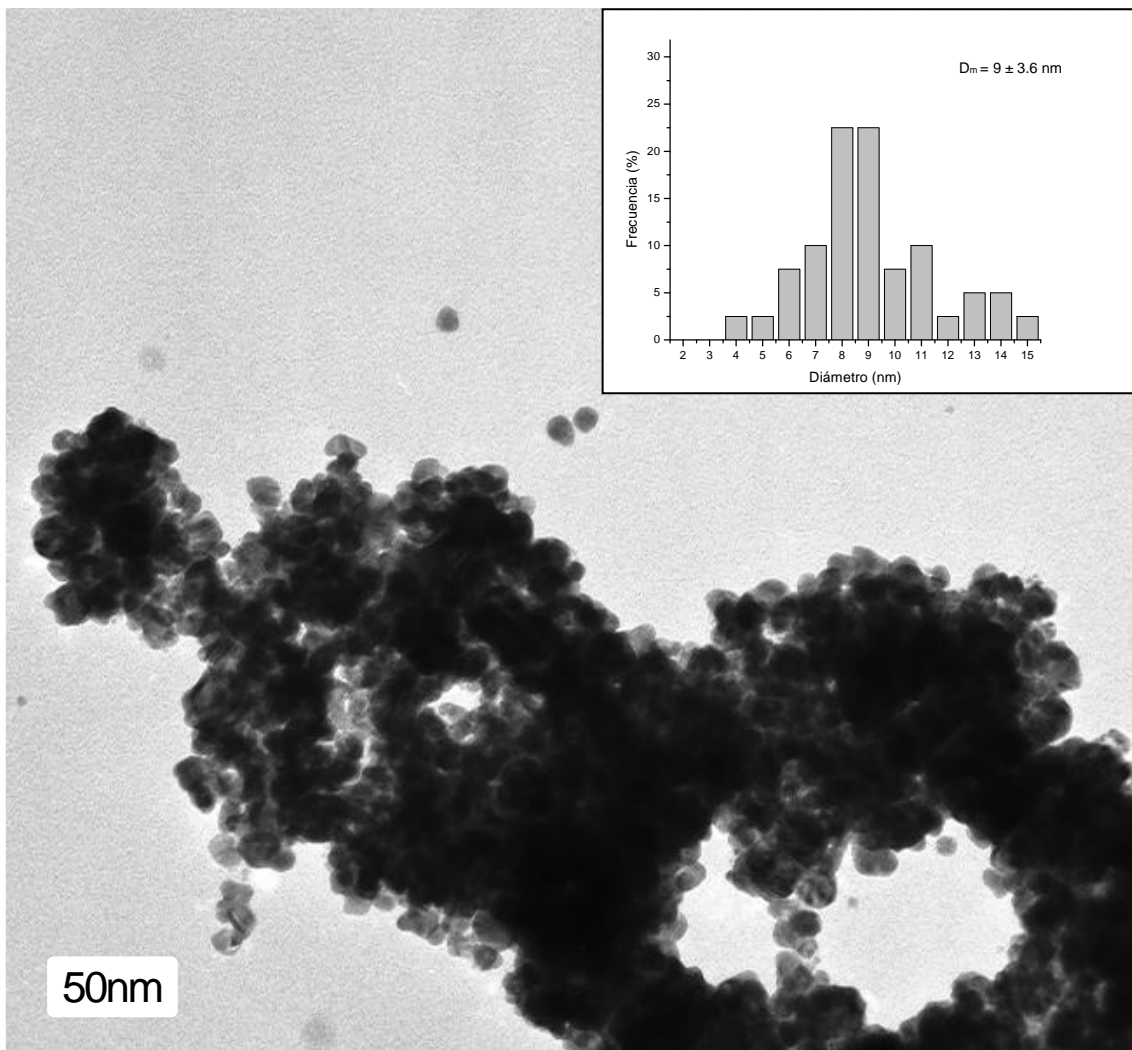


Figura 5.23. Imagen de MET convencional de la suspensión de nanopartículas bimetálicas Pd@Au.

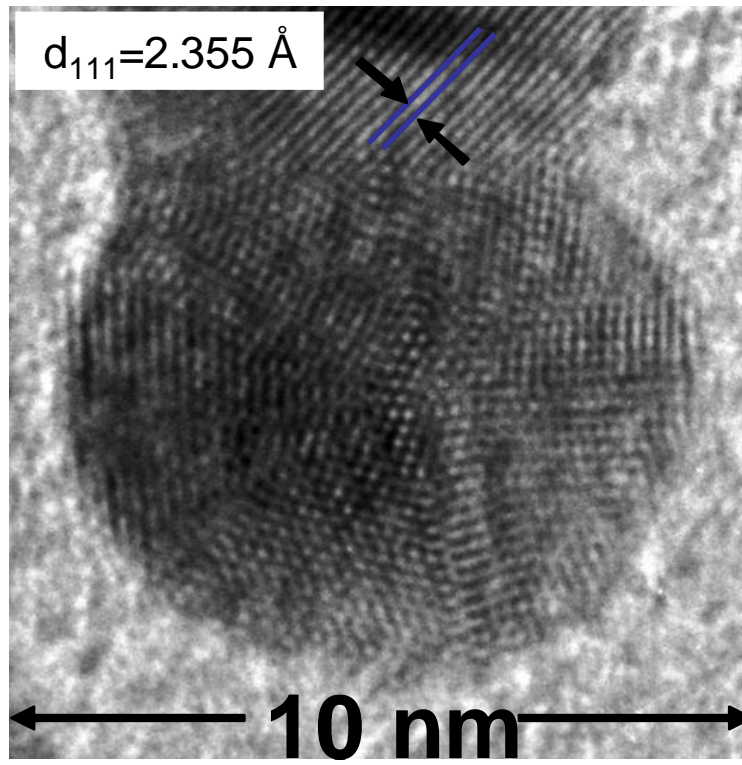


Figura 5.24. Imagen de MET de alta resolución de dos nanopartículas bimetálicas Pd@Au fusionadas, espaciado interplanar de 2.35 Å.

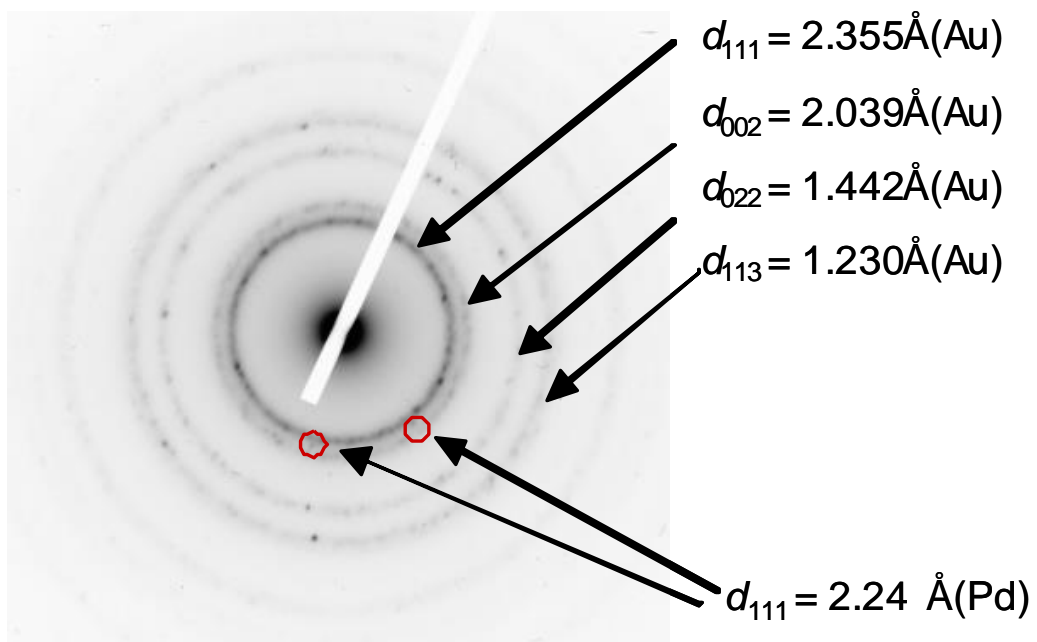


Figura 5.25. Patrón de difracción de electrones de área selecta de la muestra de nanopartículas bimetálicas Pd@Au.

5.5 Nanopartículas Pd@Au, pasivadas.

Para evitar la coalescencia de las nanopartículas bimetálicas Pd@Au, estas fueron estabilizadas mediante la protección de su superficie con dodecantiol a través del puente S-Au. La figura 5.26 muestra el espectro UV/Visible del sistema Pd@Au-dodecantiol, el cual muestra una fuerte disminución en la banda de resonancia del plasmón de superficie.

La figura 5.27 muestra una imagen de MET de la suspensión del sistema Pd@Au-dodecantiol, las nanopartículas presentan un diámetro promedio de 9.1 nm con una desviación estándar de 3.03 nm y un índice de polidispersidad de 1.007, como se puede observar en el histograma de distribución de tamaños. Mientras que la figura 5.28 muestra una imagen de HRTEM de una nanopartícula pasivada con dodecantiol en la cual podemos apreciar el espaciado interplanar 2.039 Å relacionado a los planos {002} de la estructura FCC del oro.

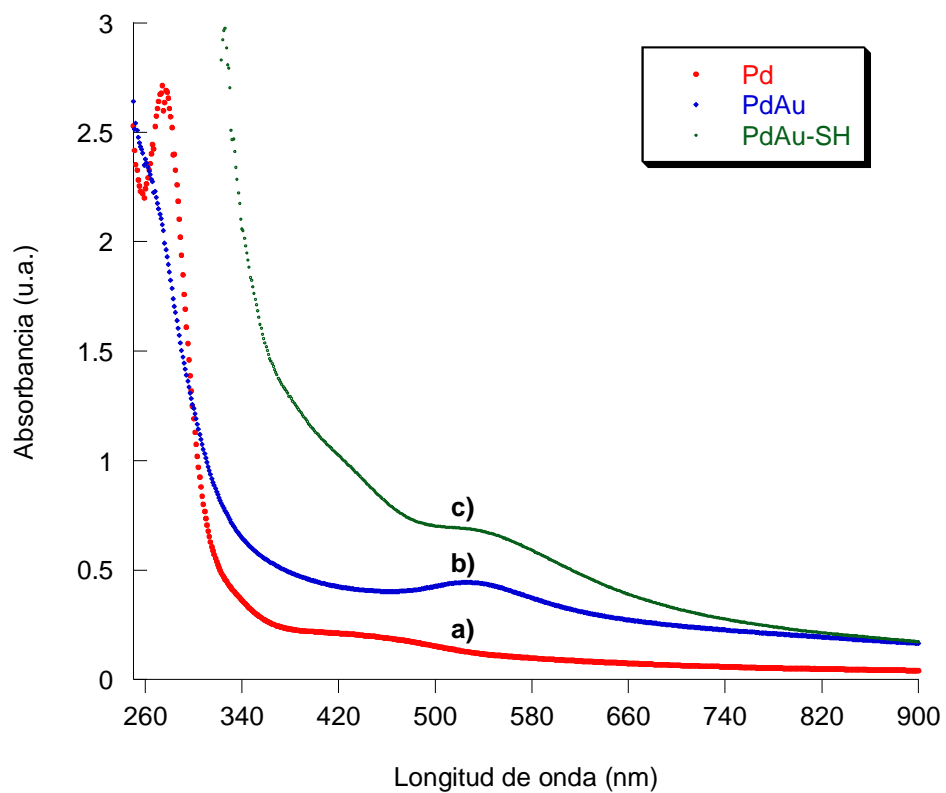


Figura 5.26. Espectros de absorción UV/Visible de la muestras de nanopartículas de Paladio (a), Paladio-Oro (b) y Paladio-Oro pasivadas con dodecantiol (c).

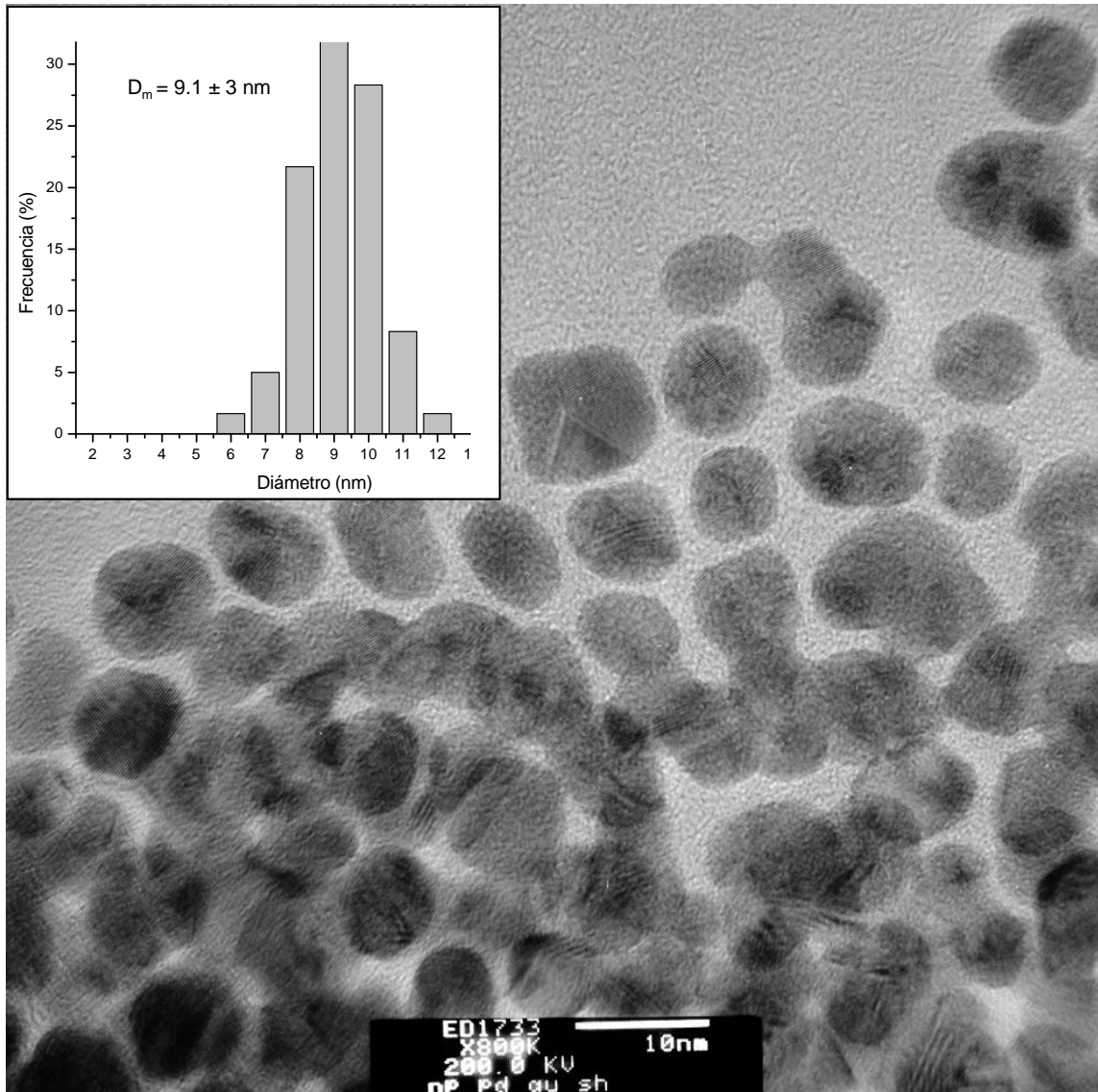


Figura 5.27. Imagen de MET convencional de nanopartículas bimetálicas Pd@Au pasivadas con dodecanotiol.

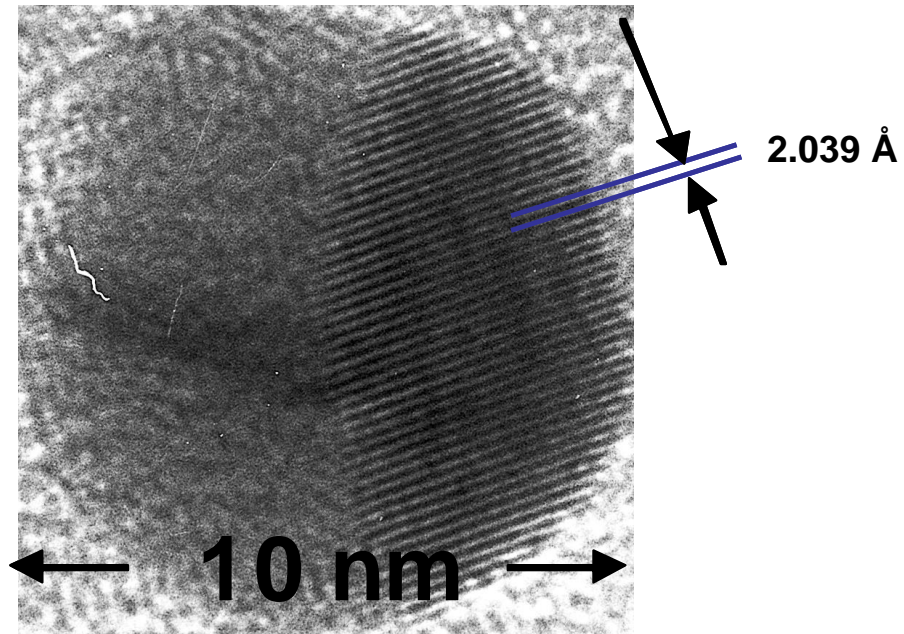


Figura 5.28. Imagen de MET de alta resolución de una nanopartícula bimetálica Pd@Au, espaciado interplanar de 2.039 Å.

Capítulo 6

Análisis de Resultados

6 **Análisis de Resultados**

6.1 Nanopartículas Cu@Au, relación molar 1:1.

Las imágenes de HRTEM de las partículas obtenidas después de agregar los iones tetracloroáuricos al sistema se muestran en la figura 5.4. Las partículas obtenidas presentan una estrecha distribución de tamaños. El tamaño promedio de partícula es de 4.2 nm, como se muestra en el histograma.

Sin embargo, las imágenes de MET-Zcontrast (figura 5.2) muestran la formación de nanopartículas cuasi-esféricas, estas imágenes nos muestran, por una parte, una población de partículas con un diámetro promedio de 4.15 ± 0.84 nm, pero también se alcanza a observar, otra población de partículas con un diámetro de alrededor de 1 nm. Estas partículas de alrededor de 1 nm se observan muy tenues, las cuales no alcanzan a definirse en MET convencional, en campo claro, por lo que no es posible sacar conclusiones de estas observaciones en Z-Contrast. Esto nos estaría indicando de acuerdo al fundamento de la técnica de Z-contrast, que las partículas mas pequeñas, menos brillantes, estarían formadas de átomos de cobre, menor número atómico, mientras que las más grandes, más brillantes, estarían formadas por átomos de oro, mayor número atómico. Pero también, la menor intensidad en el brillo de estas partículas se pueda deber al menor número de átomos en las partículas más pequeñas.

Los resultados de espectroscopia UV/Visible del sistema empleado solamente nos muestran la presencia de nanopartículas de oro. El máximo de la banda de resonancia del plasmón de superficie alrededor de los 520 nm es característico de nanopartículas de oro, congruente con un sistema cobre@oro, sin embargo, este

mismo resultado de espectroscopia UV/Visible presentado, sería el esperado para un sistema de nanopartículas de oro (~4 nm) y nanopartículas de cobre (~1 nm), ya que una suspensión de nanopartículas de cobre de ~1 nm de diámetro no alcanza a presentar ninguna banda de absorción en el espectro UV/Visible(79).

En suma, estos resultados (relación molar 1:1) no nos aseguran la presencia del cobre en la partícula, pero tampoco lo excluye, ya que podría ser que la población de partículas mas grandes, 4.2 nm, estén conformadas por un centro de cobre de alrededor de un nanómetro de diametro (de acuerdo a la concentración de iones de cobre en el sistema, 4 mM), así como al tiempo de formación de las partículas de cobre (2 horas), lo cual nos produciría una partícula con un centro de tres capas de cobre y una coraza de 5 capas de oro, como lo muestra el esquema de la figura 6.1(b), por lo que la imagen de alta resolución no nos permite detectar facilmente el arreglo de red cubica del cobre y la espectroscopia UV/Visible solo detecta la superficie de las nanopartículas.

Para poder afirmar que las partículas obtenidas son bimetálicas tipo nucleo-coraza se decidió incrementar el diámetro del centro de cobre, para lograr detectarlo con los métodos de caracterización empleados en este trabajo.

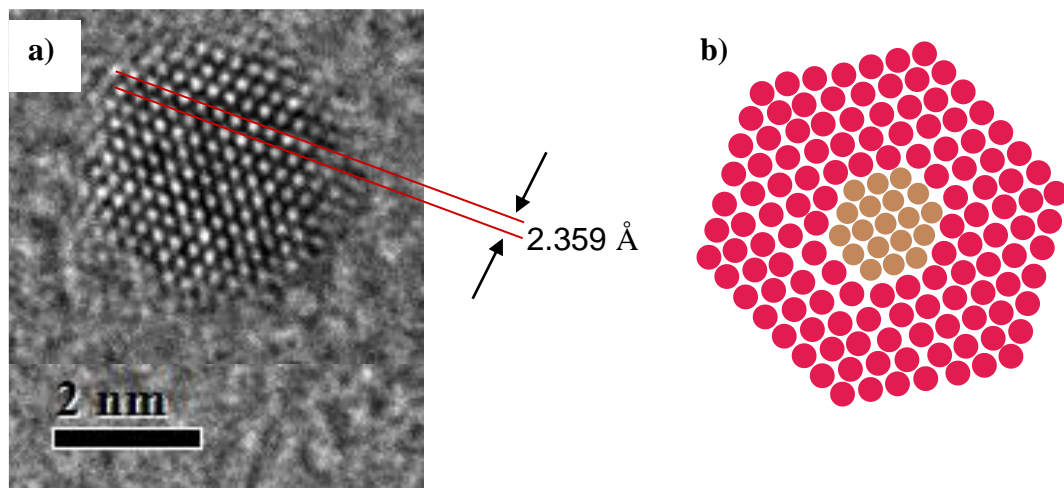


Figura 6.1. (a) Imagen de MET de alta resolución de una nanopartícula cobre@oro, relación molar 1:1. **(b)** Esquema propuesto para una nanopartícula bimetálica núcleo-coraza con diámetro 4.16 nm, con un núcleo de 3 capas de átomos de cobre (1.28 nm)

6.2 Nanopartículas Cu@Au, relación molar 10:1.

Los resultados obtenidos de la síntesis de nanopartículas con relación molar 10:1, revelan la presencia de una población de nanopartículas cuasi-esféricas, figuras 5.7 y 5.9, con un diámetro promedio de 7.8 ± 2.2 nm, como se puede observar en el histograma.

El monitoreo de la síntesis de las nanopartículas mediante espectroscopia UV/Visible, nos muestra en principio, una banda con un máximo alrededor de los 570 nm, figura 5.6(a). La posición de esta banda es característica de suspensiones coloidales de nanopartículas de cobre (2). Después de agregar al sistema los iones de oro, solución HAuCl_4 , el espectro de absorción presenta un desplazamiento del máximo de la banda hacia los 520 nm, característico de nanopartículas de oro, lo cual nos está indicando la modificación de la superficie de las nanopartículas de cobre con una cubierta de oro.

El análisis de EDS, figura 5.12, muestra la composición de una partícula individual. El software del equipo determinó una composición con una relación atómica de Cu:Au = 31:69. Estos resultados difieren de la relación empleada en la síntesis (Cu:Au = 31:69). Esta discrepancia se atribuye a la fluorescencia de los átomos de oro en las capas externas de la nanopartícula, producida por los rayos X característicos. Así, la emisión de rayos X característicos de los átomos de cobre es apagada. La señal del níquel proviene del material de la rejilla empleada.

El análisis de HRTEM mediante FFT (figura 5.10) muestra el espectro de energía de dos nanopartículas y el análisis de IFFT del filtrado de energía de las diferentes reflexiones del espectro de energía. El análisis muestra los espaciamientos interplanares correspondientes a las diferentes reflexiones, cada par de reflexiones complementarias es filtrada separadamente y posteriormente sobre

cada par de reflexiones se aplica una IFFT para obtener la distancia interplanar, así como la región correspondiente a estos planos.

Las distancias interplanares obtenidas mediante IFFT fueron las siguientes: (a)2.345 Å, (b)1.445 Å, (c)1.2386 Å, (d)1.7357 Å, (e)2.347 Å, y (f)2.0187 Å. Las distancias 2.345, 1.445 y 1.2386 Å corresponden a tres de las cuatro principales reflexiones asociadas a las distancias interplanares de las familias de planos {111}, {022} y {113} de la estructura FCC del oro, mientras que la distancia 1.7357 Å corresponde a la segunda reflexión asociada la familia de planos {002} de la estructura FCC del cobre y la distancia interplanar 2.0187 Å puede ser asociada a las familias de planos {002} o {111} de la estructura FCC del oro y cobre, respectivamente.

La tabla 6.1 lista los resultados de la determinación de fases del análisis mediante FFT y IFFT de la imagen de HRTEM. Los datos confirman la presencia, tanto de cobre como de oro en las nanopartículas.

Tabla 6.1: Identificación de Fases mediante FFT e IFFT análisis

d _{obs.} (Å)	Índices de Miller		d, (Å) (JCPDS-ICDD)	
	Au	Cu	Au	Cu
2.345	111		2.355	
2.0187	002	111	2.039	2.087
1.7357		002		1.808
1.445	022		1.442	
1.2386	113		1.23	

En la figura 5.11 se muestra la reconstrucción de los diferentes espaciamentos interplanares sobre la imagen de la nanopartícula, donde podemos observar que las principales reflexiones, correspondientes al oro, provienen de la mayor parte de la nanopartícula, mientras que las reflexiones correspondientes a los planos del cobre provienen principalmente del centro de la nanopartícula.

En suma, con el incremento en la concentración de cobre en el sistema, se logró incrementar el diámetro de las semillas de cobre, de esta manera se logró detectar el cobre mediante UV/Visible, así como en el análisis de HRTEM. Además, el análisis de EDS empleando una rejilla de níquel detectó la presencia del cobre en la nanopartícula.

6.3 Nanopartículas Cu@Au, relación molar 25:1.

Los resultados de la síntesis de nanopartículas con relación molar 25:1, presentan un incremento de tamaño, como era de esperar, al aumentar la concentración de cobre aumentó el diámetro promedio de las nanopartículas, obteniéndose un tamaño de 18 ± 1 nm (histograma de la figura 5.14).

Mientras que la concentración de oro se mantuvo constante, esta concentración de oro logró recubrir las nanopartículas de cobre con solamente una capa de oro, por lo tanto, el diámetro promedio de las nanopartículas bimetalicas resultantes no varió significativamente, como se puede observar en los histogramas de la figura 6.2.

La figura 6.2 también nos muestra la comparación de los patrones de difracción de electrones de área selecta, de las nanopartículas de cobre y las nanopartículas bimetalicas oro-cobre, en la cual podemos observar que los anillos de difracción de ambos patrones coinciden perfectamente, y además las distancias interplanares corresponden a la estructura FCC del cobre, esto nos indica que en

ambas muestras, el cobre es el material que esta difractando. Lo que nos corrobora que las partículas de cobre solo están recubiertas por una capa muy delgada de átomos de oro y por tanto, estos átomos de oro no presentan un arreglo periódico a larga distancia de planos atómicos, por lo que, el haz de electrones, al incidir sobre la nanopartícula, solamente logra interactuar con los planos atómicos del “volumen masivo” de la nanopartícula y estos son los que van a producir la difracción, la figura 6.3 muestra el esquema de esta situación.

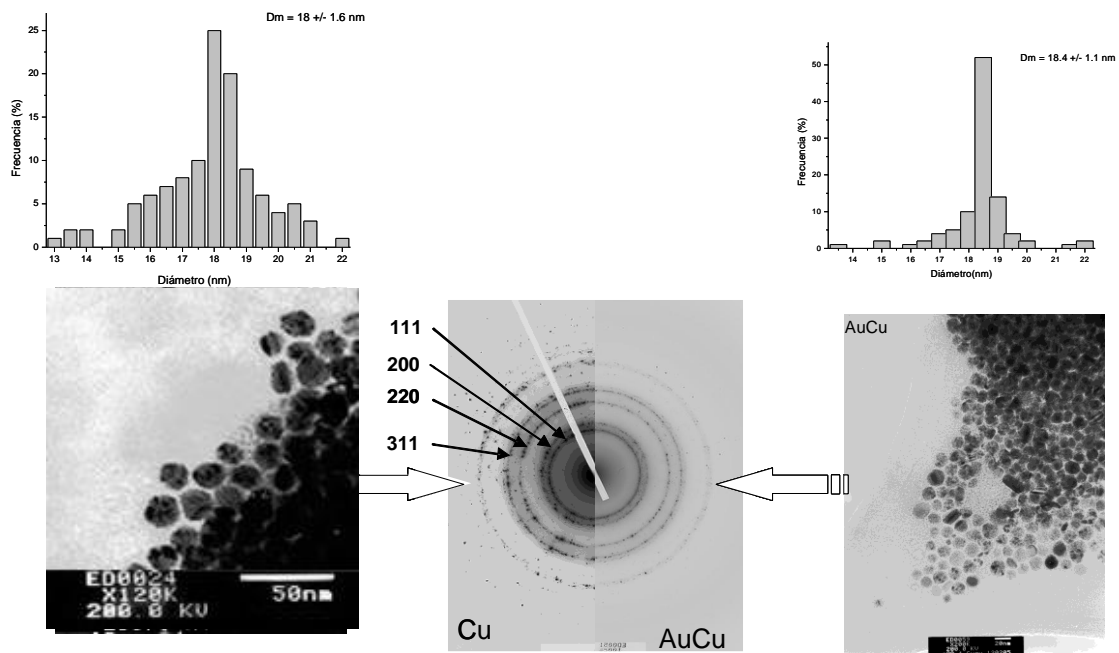


Figura 6.2. Comparación de los patrones de difracción de área selecta, de un conjunto de nanopartículas de cobre y cobre-oro, relación molar 25:1, respectivamente.

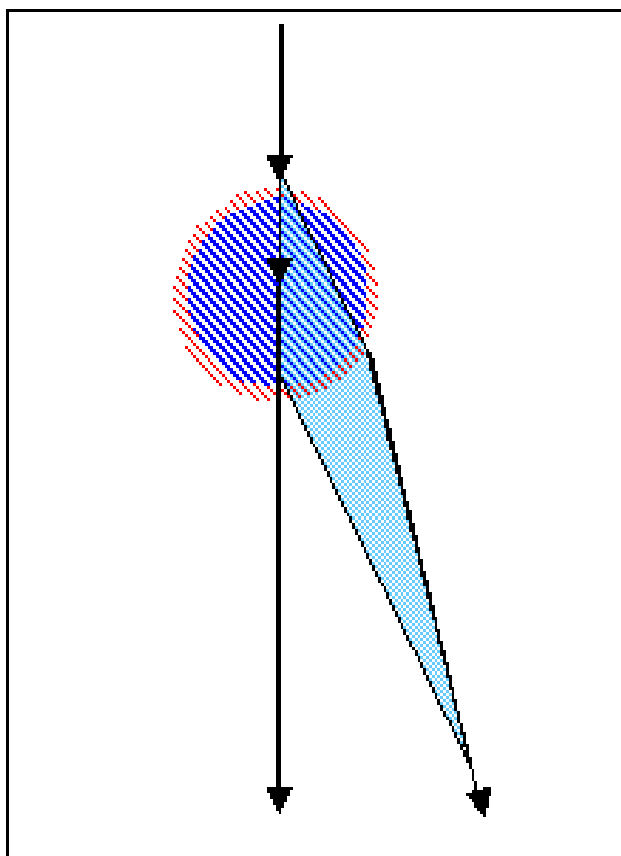


Figura 6.3. Esquema del fenómeno de difracción producido por una nanopartícula bimetálica tipo núcleo-coraza con una cubierta muy delgada.

Los resultados de espectroscopía UV-Visible nos muestran que después de agregar la solución de HAuCl_4 al sistema, la banda del plasmón de superficie característica del cobre, se desplaza hacia longitudes de onda más bajas, alrededor de los 560 nm. Este pequeño desplazamiento nos indica que la

superficie no tiene las propiedades ni del cobre ni del oro y esto se puede deber a que es solo una capa de oro en la superficie y por lo tanto las características electrónicas de los átomos de oro no son las mismas si estos átomos de oro tienen como primeros vecinos a átomos de cobre a que si tuvieran a otros átomos de oro. Lo cual refuerza la hipótesis de la formación de nanopartículas bimetálicas tipo núcleo-coraza ya que la espectroscopía UV-Visible es un fenómeno de superficie, lo cual nos indica que la capa externa de las nanopartículas esta siendo modificada por átomos de oro.

Además, el diámetro promedio de 18 nm para las nanopartículas de cobre obtenidas, (figuras 6.2), representan un centro de 36 capas de átomos de cobre. De acuerdo a un modelo geométrico (12) basado en la estructura FCC del cobre y a su radio atómico 0.256 nm, el diámetro de la partícula esta dado por la siguiente expresión:

$$D = (2n-1)d \quad [6.1]$$

Donde n es el número de capas de la partícula, D es el diámetro de la partícula, , y d es el diámetro del átomo. Así tenemos que:

$$n = \frac{1}{2}(D/d + 1) \quad [6.2]$$

Para un partícula de cobre (d=0.256 nm) 18 nm de diámetro, el número de capas es:

$$n = \frac{1}{2}(18/0.256 + 1)$$

$$n = 36 \text{ capas}$$

Además, suponiendo una sola capa de oro en la superficie, ya que de acuerdo al modelo empleado, para una partícula de 36 capas de átomos la capa superficial representa el 8 %, como se muestra a continuación, donde N representa el número total de átomos en la partícula:

$$N = \frac{1}{3}(10n^3 - 15n^2 + 11n - 3) \quad [6.3]$$

Para $n = 36$ (No. de capas de cobre)

$$\mathbf{N = 149,171 \text{ \u00c1tomos}}$$

Y N_{sup} representan los \u00e1tomos en la superficie de la part\u00edcula:

$$\mathbf{N_{\text{sup}} = 10n^2 - 20n + 12} \quad [6.4]$$

$$\mathbf{N_{\text{sup}} = 12,252 \text{ \u00c1tomos}}$$

Por lo tanto, el porcentaje de \u00e1tomos en la superficie es 8%.

As\u00ed, para la relaci\u00f3n molar empleada, 25:1, esto representa el 3.85% de oro en la nanopart\u00edcula, adem\u00e1s, el vol\u00famen del \u00e1tomo de oro ($10.20 \text{ cm}^3/\text{mol}$) es 45% m\u00e1s grande que el \u00e1tomo de cobre ($7.10 \text{ cm}^3/\text{mol}$), esto representa 5.6%, lo cual corrobora la presencia de una sola capa de oro recubriendo el centro de cobre, como lo muestra la figura 6.4, inclusive la capa de oro en la superficie no es totalmente completa, es por esto que el espectro de UV/Visible de las nanopart\u00edculas Cu@Au, 25:1, no presenta el comportamiento de la resonancia del plasm\u00f3n de superficie del cobre ni del oro.

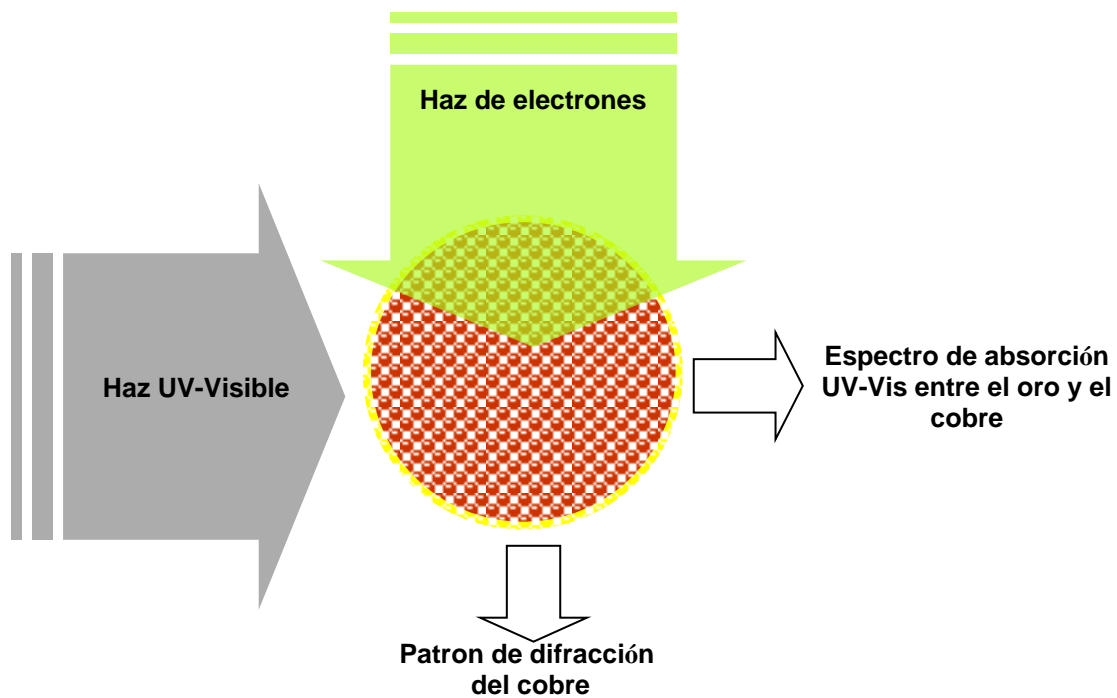


Figura 6.4. Esquema propuesto para una nanopartícula bimetálica de diámetro 18.4 nm, de acuerdo en un modelo núcleo-coraza, con un núcleo de cobre de 36 capas de átomos de cobre cubierta de una capa de átomos de oro.

6.4 Nanopartículas Pd@Au, relación molar 1:2.

Los resultados obtenidos confirman la reducción secuencial de los iones de Pd y Au respectivamente, en el dominio acuoso de las microemulsiones agua-NaAOT-Isooctano, lo cual conduce a la formación de nanopartículas núcleo-coraza. En principio, las semillas de paladio preformadas son recubiertas con una coraza de oro. Los espectros de UV-Vis muestran la modificación de la superficie de las semillas de paladio, ya que las nanopartículas de Pd y Au presentan una banda de resonancia de plasmón de superficie alrededor de 280 y 520 nm, respectivamente. Por tanto, la formación de las nanopartículas Pd-Au núcleo-coraza es deducido en primera instancia del desplazamiento en la posición de la banda del plasmón de superficie al llevar a cabo la reducción de los iones de oro sobre las semillas de paladio. La banda inicialmente presente alrededor de los 280 nm, como es de esperarse para las nanopartículas de paladio, presentó un desplazamiento hacia los 525 nm aproximadamente. Esto revela el encapsulamiento de las semillas de paladio preformadas. Estos resultados coinciden con la predicción de Mulvaney y colaboradores,(7) quienes reportan que una sola capa de oro es suficiente para enmascarar completamente la banda de resonancia del plasmón de superficie del paladio. Por otro lado, el espectro de absorción de las nanopartículas de Pd-Au pasivadas con dodecanotiol muestran una drástica disminución en la banda de plasmón de superficie. Esta disminución esta asociada con la quimisorción del grupo SH- del dodecanotiol sobre la superficie del oro, lo cual involucra un cambio en la concentración de electrones libres en la superficie de las nanopartículas. Esto implica la “desmetalización” de la superficie de las nanopartículas metálicas, lo cual produce la disminución de la banda del plasmón de superficie.

Finalmente, los resultados de la difracción de electrones confirman los resultados de la espectroscopia UV-Visible. Los patrones de difracción producidos a partir de la muestra de nanopartículas Pd-Au muestran principalmente el patrón característico de la estructura FCC del oro. Sin embargo, los patrones muestran algunos puntos relacionados con la difracción del paladio. En la figura 6.6 se hace una comparación

de los patrones de difracción de las semillas de paladio (izquierda) con el de las nanopartículas Pd-Au (derecha). En este último, se puede distinguir la difracción de ambos materiales, oro y paladio, donde la difracción del oro es bastante intensa y significativa, mientras que la difracción del paladio es menos intensa y escasa, debido al hecho que ésta es enmascarada por la coraza de oro. La difracción de los planos {111} del paladio (2.24 Å) se observa alrededor del primer anillo de la estructura del oro (2.35 Å) el cual se encuentra resaltado en color rojo, la cual puede ser comparada con el patrón de difracción de las nanopartículas de paladio.

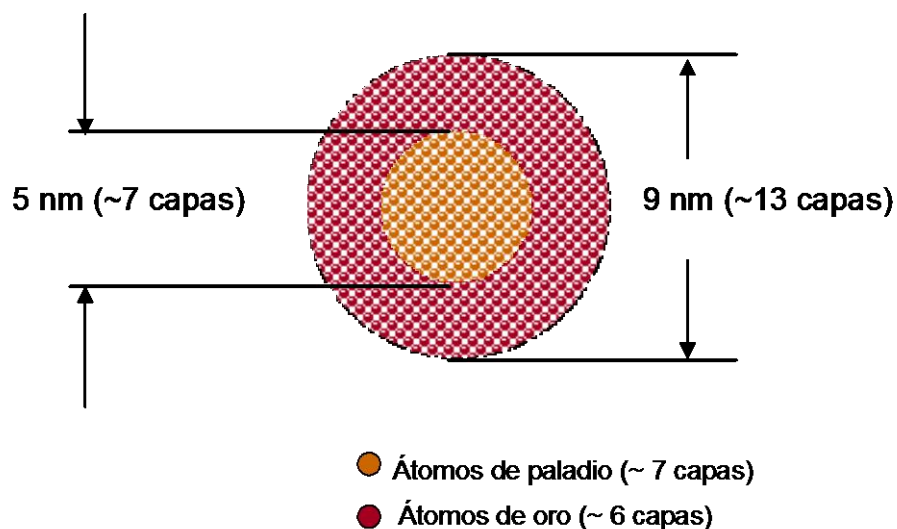


Figura 6.5. Esquema propuesto para una nanopartícula bimetalítica de diámetro 9 nm, de acuerdo en un modelo núcleo-coraza, con un núcleo de paladio de 7 capas de átomos de paladio y una coraza de oro de 6 capas de átomos de oro.

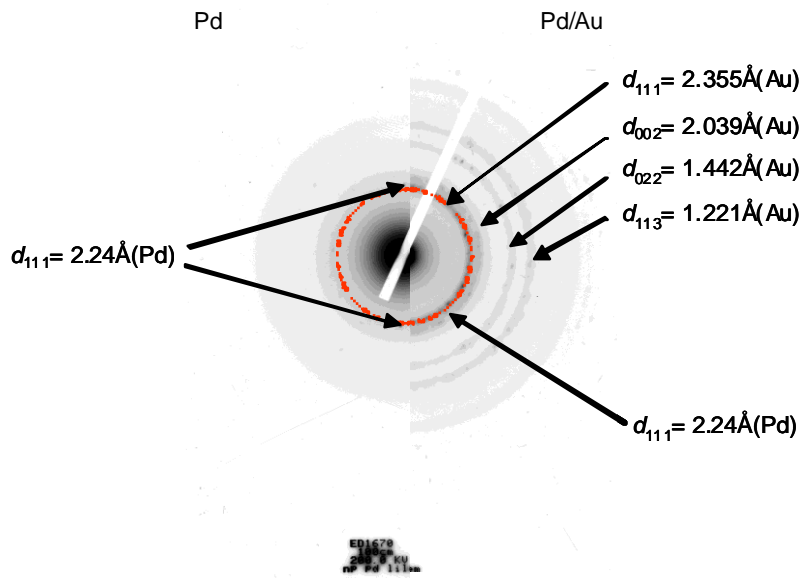


Figura 6.6. Comparación de los patrones de difracción de área selecta, de un conjunto de nanopartículas de paladio y paladio-oro, relación molar 1:2, respectivamente.

Capítulo 7

Conclusiones

7 Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que el proceso de síntesis para fabricar Cu@Au, relación molar 1:1, produjo nanopartículas de un tamaño promedio de 4.15 ± 0.84 nm. El espectro UV/Visible, antes de agregar los iones de oro al sistema, no presenta la banda del plasmón de superficie característico del cobre en tamaños nanométricos, debido al tamaño de las nanopartículas de cobre, aproximadamente 1 nm.(79) Mientras que el espectro después de agregar los iones de oro presenta una banda de resonancia del plasmón de superficie alrededor de los 520 nm, lo cual indica la formación de nanopartículas de oro. Por lo tanto, mediante estas técnicas de caracterización no se puede concluir acerca de la estructura de las partículas obtenidas mediante la relación molar 1:1, bajo las concentraciones de los precursores metálicos empleadas, debido al tamaño de las partículas obtenidas.

El proceso de síntesis Cu@Au, relación molar 10:1, produjo nanopartículas con un tamaño promedio de 7.8 ± 2.2 nm. El espectro UV/Visible nos indica que la posición de la banda del plasmón de superficie se desplaza desde los 570 nm, banda característica del cobre nanoparticulado, hacia los 520 nm, banda característica del oro nanoparticulado, indicativo de la modificación de la superficie de las nanopartículas. Los resultados de EDS confirman la presencia de cobre y oro en las nanopartículas. Además, los resultados de HRTEM muestran que las señales del cobre provienen del centro de la nanopartícula, confirmando la formación de nanopartículas núcleo-coraza.

El proceso de síntesis Cu@Au, relación molar 25:1, produjo nanopartículas de cobre con un tamaño promedio de 18.4 ± 1.1 nm. Al agregar los iones de oro al sistema, el tamaño de las nanopartículas no varió apreciablemente, como era de esperarse debido a la concentración de átomos de oro en el sistema, relación molar 25:1, lo cual, bajo el modelo geométrico empleado para calcular el tamaño esperado de las partículas, solamente alrededor de una capa de oro en promedio se esperaba que recubriera las nanopartículas de cobre. Además, el espectro UV/Visible indica que la posición de la banda del plasmón se desplaza desde los 570 nm, hacia los 560 nm, indicativo de la modificación de la superficie de las nanopartículas. Los patrones de difracción de las nanopartículas de cobre y de cobre-oro muestran las mismas distancias interplanares y corresponden al cobre, confirmando que la capa del oro no es lo suficientemente gruesa para difractar.

El fenómeno de la “desmetalización” de la superficie que se presenta para el sistema paladio@oro, debido a la quimisorción del dodecanotiol, también se presenta en el sistema cobre@oro, como se muestra en los espectros de UV-Visible para los diferentes sistemas de cobre@oro, donde se puede observar una banda del plasmón de superficie poco pronunciada a diferencia del espectro presentado por el sistema de nanopartículas de oro sin la protección del dodecanotiol (99). Además, la presencia del dodecanotiol en los sistemas 1:1 y 10:1 sin mostrar la evidencia de grumos (característicos de los sistemas de nanopartículas de cobre-dodecanotiol) confirman la encapsulación del cobre con la coraza de oro. Mientras que para el sistema 25:1, se alcanzan a observar la presencia de algunos grumos, corroborando la presencia de cobre en algunas partes de la superficie de las nanopartículas.

En tanto que el sistema Paladio-oro, 2:1, reveló la formación de nanopartículas bimetalicas con un diámetro promedio de 9 ± 3.6 nm y un índice de polidispersidad de 1.07, a partir de nanopartículas-semilla de paladio con un diámetro de 5.3 ± 2.5 nm.

En suma, podemos confirmar que empleando el método de síntesis de

nanomateriales utilizando microemulsiones, y llevando a cabo una reducción secuencial de los iones metálicos, se logró obtener las nanopartículas núcleo-coraza, Cu@Au y Pd@Au. La figura 7.1 nos muestra el esquema propuesto para las nanopartículas obtenidas, según la relación molar empleada.

Por otra parte, si el resultado obtenido hubiera sido una aleación, ya sea AuCu (JCPDS-ICDD 38-0741 ó 27-0156), Au₃Cu (JCPDS-ICDD 34-1302) o Cu₃Au₂ (JCPDS-ICDD 27-0157) las cuales están reportadas en la literatura, o cualquier otra relación estequiométrica, los espaciamientos interplanares tendrían necesariamente que estar en una posición marcadamente diferentes a las distancias interplanares del cobre y del oro, como se muestran en las correspondientes tarjetas (JCPDS-ICDD). Otra posibilidad sería la formación de nanopartículas de oro y de cobre independientes como se muestra en la figura 7.2, lo cual nos mostraría un patrón de difracción con los espaciamientos interplanares del oro y del cobre empalmados, lo cual no se obtuvo por el método de síntesis empleado; lo que corrobora la obtención de nanopartículas bimetálicas tipo núcleo-coraza, con un centro, rico en cobre y una cáscara, rica en oro.

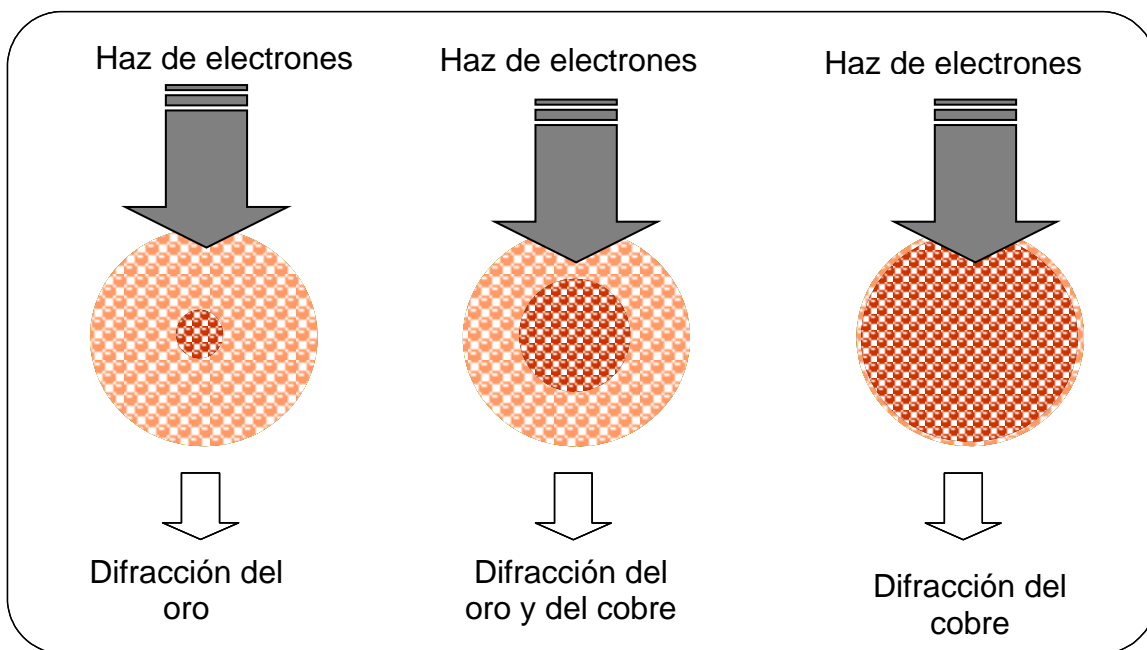


Figura 7.1. Esquema propuesto de la formación de nanopartículas bimetálicas Cu@Au, para las distintas relaciones molares empleadas, 1:1, 10:1 y 25:1 respectivamente.

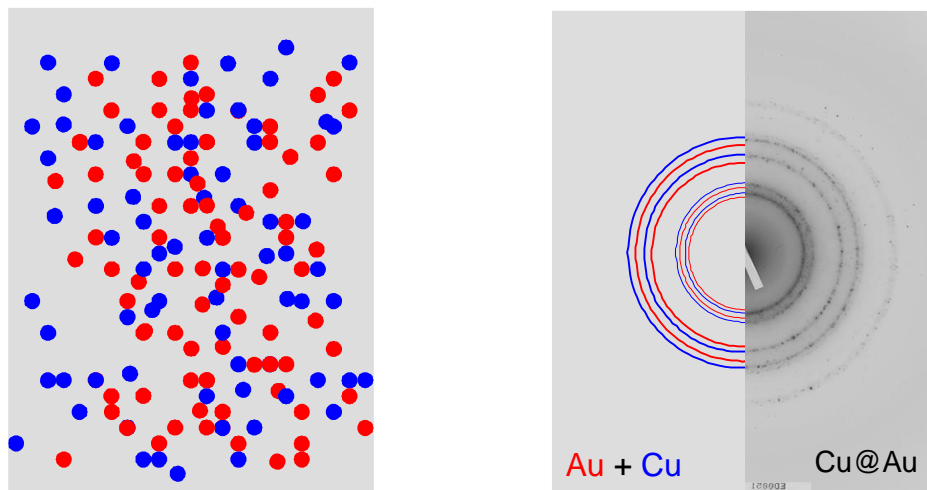


Figura 7.2. Esquema de la formación de nanopartículas de oro y de cobre independientes, con su respectivo patrón de difracción esperado comparado con el patrón obtenido experimentalmente.

En general, al margen de la obtención de las nanopartículas bimetalicas tipo núcleo-coraza obtenidas mediante la reducción secuencial empleando microemulsiones, podemos concluir que las nanopartículas núcleo-coraza resultantes, presentan una respuesta particular a las radiaciones empleadas en las técnicas de caracterización, espectroscopia UV/vis y MET-Difracción de electrones, utilizadas en este trabajo. Permitiendo una sistematización en la caracterización de estos sistemas bimetalicos. La radiación UV/Visible, 190-1100 nm, interactúa con la superficie de la partícula induciendo un dipolo, el cual oscila con el campo eléctrico de la luz. Esto nos permite detectar los átomos del metal en la superficie, mientras que el haz de electrones, 0.00251 nm/200kV, penetra los planos atómicos de la partícula, interactuando con estos y produciendo el fenómeno de la difracción, permitiendo identificar la composición del núcleo de la partícula. Todo esto, se aplica para el caso de núcleos suficientemente grandes para poder difractar, y coraza de dos o tres capas que permitan la difracción del metal de núcleo, y a su vez, la coraza presente su comportamiento electrónico característico. En caso que no se cumplan estas condiciones se presentará una mezcla de las características de ambos metales.

Referencias y Bibliografía.

1. Boutonet M, Kisiing J, Stenious P, Maire G; **The Production of Monodisperse Colloidal Metal Particles from Microemulsions**; *Colloid Surf A* 1982, 5, 209-225.
2. J. Tanori and M. P. Pileni; **Control of the Shape of Copper Metallic Particles by Using a Colloidal System as Template**; *Langmuir* 1997, 13, 639-646.
3. M.P. Pileni; **Nanosized Particles Made in Colloidal Assemblies**; *Langmuir* 1997, 13, 3266-3276.
4. Z. L. Wang; **Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies**; *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 1153-1175.
5. Franklin Kim, Jae Hee Song, and Peidong Yang; **Photochemical Synthesis of Gold Nanorods**; *JACS* 2002, 124, 14316-14317.
6. K. Koga, and K. Sugawara; **Population Statistic of Gold Nanoparticle Morphologies: Direct Determination by HRTEM Observations**; *Surface Science* 529 (2003) 23-35.
7. Mulvaney P; **Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles**; *Langmuir* 1996, 12, 788-800.
8. C. Petit, A. Taleb, and M.P. Pileni; **Cobalt Nanosized Particles Organized in a 2D Superlattice: Synthesis, Characterization and Magnetic Properties**; *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 1805-1810.
9. M.A. El-Sayed; **Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes**; *Accounts of Chemical Research*, 2001, 4, 257-264.
10. Prashant V. Kamat; **Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles**; *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 7729-7744.
11. Luis M. Liz-Marzan; **Nanometals: formation and color**; *Materialstoday*, February 2004, 26-31.

12. Charles P. Poole Jr., Frank J. Owens; **Introduction of Nanotechnology**; (Wiley). 2003.
13. H.F. Hamerka; **Quantum Theory of the Chemical Bond**; Hafner Press, 1973.
14. J. Weissmuller; **Alloy Effects in Nanostructures**; Nanostructured Materials; 1993, Vol. 3, 261-272.
15. Manfred T. Reetz, Wolfgang Helbig, and Stefan A. Quaiser; **Electrochemical Preparation of Nanostructured Bimetallic Clusters**; *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2227-2228.
16. P. -Y. Silvert, V. Vijayakrishnan, P. Vibert, R. Herrera-Urbina and K. T. Elhsissen; **Synthesis and characterization of nanoscale Ag-Pd alloy particles**; *Nanostruct. Mater.* 1996, *7*, 611-618.
17. Claudio Sangregorio, Monica Galeotti, Ugo Bardi, and Piero Baglioni; **Síntesis of Cu₃Au Nanoclusters Alloy in Reverse Micelles**; *Langmuir* 1996, *12*, 5800-5802.
18. Yoshiteru Mizukoshi, Kenji Okitsu, Yasuaki Maeda, Takao A. Yamamoto, Ryuichiro Oshima, and Yoshio Nagata; **Sonochemical Preparation of Bimetallic Nanoparticles of Gold/Palladium in Aqueous Solution**; *J. Phys. Chem. B*, Vol. 101, No. 36, 1997.
19. M. Treguer, C. de Cointet, H. Remita, J. Khatouri, M. Mostafavi, J. Amblard, and J. Vellón; **Dose Rate Effects on Radiolytic Synthesis of Gold-Silver Bimetallic Clusters in Solution**; *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4310-4321.
20. S. Link, Z.L. Wang, and M.A. El-Sayed, **Alloy Formation of Gold-Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition**; *J. Phys. Chem. B*, **1999** Vol. 103, 3529-3533.
21. Min-Joo Kim, Heay-Jin Na, Kyoung Chul Lee, Eun Ah Yoo and Minyung Lee; **Preparation and Characterization of Au-Ag and Au-Cu Alloy nanoparticles in Chloroform.**; *J. Mater Chem*, **2003**, *13*, 1789-1792.
22. Ming-Li Wu, Dong-Hwang Chen, and Ting-Chia Huang; **Preparation of Au/Pt Bimetallic Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions**; *Chem. Mater.* **2001**, *13*,599-606.

23. Dong-Hwang Chen, and Cheng-Jia Chen; **Formation and Characterization of Au-Ag Bimetallic Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions**. *J. Mater Chem*, **2002**, 12, 1557-1562.
24. Nicholas T. Wilson and Roy L. Johnston: **A Theoretical Study of Atom Ordering in Copper-Gold Nanoalloy Cluster**; *J. Mater Chem*, **2002**, 12, 2913-2922.
25. Sarah Darby, Thomas V. Mortimer-Jones, Roy L. Johnston, and Christopher Roberts; **Theoretical Study of Cu-Au Nanoalloy Clusters Using a Genetic Algorithm**; *J. of Chem, Physics*, **2002**, 116, 4, 1536-1550.
26. Hideki Nabika, Minoru Mizuhata, Akihiko Kajinami, Shinehito Deki, Kensuke Akamatsu; **Preparation and Characterization of Au/Co Nano-alloys**; *J. of Electroanalytical Chemistry*, **2003** 559, 99-102.
27. C. M. Doudna, M. F. Bertino, Frank D. Blum, A. T. Tokuhito, Debduitta Lahiri-Dey, Soma Chattopadhyay, and Jeff Ferry; **Radiolytic Synthesis of Bimetallic Ag-Pt Nanoparticles with a High Aspect Ratio**; *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 2966-2970.
28. Amandeep K. Sra and Raymond E. Schaak; **Synthesis of Atomically Ordered AuCu and AuCu₃ Nanocrystals from Bimetallic Nanoparticle Precursors**; *JACS*, **2004**, 126, 6667-6672.
29. K. Chatterjee, J.M. Howe, W.C. Johnson, M. Murayama; **Static and in Situ TEM Investigation of Phase Relationships, Phase dissolution, and interface motion in Ag-Au-Cu Alloy Nanoparticles**; *Acta Materialia* 52, **2004**, 2923-2935.
30. U. Pal, J.F. Sanchez Ramirez, H.B. Liu, A. Medina and J.A. Ascencio ; **Synthesis and Srtucture Determination of Bimetallic Au/Cu Nanoparticles** ; *Appl. Phys. A*, **2004**, 79, 79-84.
31. Amandeep K. Sra, Trevor D Ewers, and Raymond E. Schaak; **Direct Solution Synthesis of Intermetallic AuCu and AuCu₃ Nanocrystals and Nanowire Networks**; *Chem. Mater.* **2005**, 17, 758-766.

32. Jin Luo, Mathew M. Maye, Valeri Petkov, Nancy N. Kariuki, Lingyan Wang, Peter Njoki, Derrick Mott, Yan Lin, and Chuan-Jian Zhong; Nanoparticles with Different Bimetallic Composition; *Chem. Mater.*, 2005, 17, 3086-3091.
33. Jiang Feng, Chao-Ping Zhang; **Preparation of Cu-Ni Alloy Nanocrystallites in Water-in-Oil Microemulsions**; *J. of Colloid and Interface Science*, **2006**, 293, 414-420.
34. Alexander B. Smetana, Kenneth J. Klabunde, Christopher M. Sorensen, Audaldo A. Ponce, and Benny Mwale; **Low-Temperature Metallic Alloying of Copper and Silver Nanoparticles with Gold Nanoparticles Through Digestive Ripening**; *J. Phys. Chem. B*, **2006** Vol. 110, 2155-2158.
35. Gokul Malyavantham, Daniel T. O'Brien, Michel F. Becker, John W. Keto and Desiderio Kovar; **Au-Cu Nanoparticles Produced by Laser Ablation of Mixtures of Au and Cu microparticles**; *J. of Nanoparticle Research*, **2004**, 6, 661-664.
36. Yuan Wang and Naoki Toshima; **Preparation of Pd-Pt bimetallic Colloids with Controllable Core/Shell Structures**; *J. Phys. Chem. B*; **1997**, 101, 5301-5306.
37. Ivana Srnová-Sloufová, Frantisek Lednický, Antonín Gemperle, and Juliana Gemperlová; **Core-Shell (Ag)Au Bimetallic Nanoparticles: Analysis of Transmission Electron Microscopy Images**; *Langmuir*, **2000**, 16, 9928-9935.
38. Yoshiteru Mizukoshi, Taku Fujimoto, Yoshio Nagata, Ryuichiro Oshima, and Yasuaki Maeda; **Characterization and Catalytic Activity of Core-Shell Structured Gold/Palladium Bimetallic Nanoparticles Synthesized by the Sonochemical Method**; *J. Phys. Chem. B*; **2000**, 104, 6028-6032.
39. Jong-Il Park and Jinwoo Cheon; **Synthesis of "Solid Solution" and "Core-Shell" Type Cobalt-Platinum Magnetic Nanoparticles via Transmetalation Reactions**; *JACS*, **2001**, 123, 5743-5746.
40. Nelly S. Sobal, Michael Hilgendorf, Helmuth Mohwald, and Michael Giersig; **Synthesis and Structure of Colloidal Bimetallic Nanocrystals: The Non-Alloyin System Ag-Co**; *Nanoletters*, **2002**, Vol. 2, No. 6, 621-624.

41. E. E. Carpenter, S. Calvin, R. M. Stroud, and V. G. Harris; **Passivated Iron as Core-Shell Nanoparticles**; *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3245-3246.
42. Hong Cai, Ningning Zhu, Ying Jiang, Pingang He, Yuzhi Fang; **Cu@Au Alloy Nanoparticle as Oligonucleotides Labels for Electrochemical Stripping Detection of DNA Hybridation**; *Biosensors and Bioelectronics*; **2003**, *18*, 1311-1319.
43. Yu-Chuan Liu, and Thomas C. Chuang; **Synthesis and Characterization of Gold/Polypyrrole Core-Shell Nanocomposites and Elemental Gold Nanoparticles Based on the Gold-Containing Nanocomplexes Prepared by Electrochemical Methods in Aqueous Solutions**; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12383-12386.
44. Jong-Il Park, Min Gyu Kim, Young-Wook Jun, Jae Sung Lee, Woo-ram Lee, and Jinwoo Cheon; **Characterization of Superparamagnetic “Core-Shell” Nanoparticles and Monitoring Their Anisotropic Phase Transition to Ferromagnetic “Solid Solution” Nanoalloys**; *JACS*, **2004**, *126*, 9072-9078.
45. M. Moskovits, I. Srnová-Sloufová, and B. Vickova; **Bimetallic Ag-Au Nanoparticles: Extracting Meaningful Optical Constants from the Surface-Plasmon extinction Spectrum**; *J. Chem. Phys.*, **2002** Vol. 116, No. 23, 10435-10446.
46. I. Srnová-Sloufová, Blanka Vlcková, Zdenek Bastl, and Thomas L. Hasslett; **Bimetallic (Ag)Au Nanoparticles Prepared by the Seed Growth: Two-Dimensional Assembling, Characterization by Energy Dispersive X-ray Analysis, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Surface Enhanced Raman Spectroscopy, and Proposed Mechanism of Growth**; *Langmuir*, **2004**, *20*, 3407-3415.
47. Riki Harpeness and Aharon Gedanken; **Microwave Synthesis of Core-Shell Gold/Palladium Bimetallic Nanoparticles**; *Langmuir* **2004**, *20*, 3431-3434.
48. Tanushree Bala, S.D. Bhame, P.A. Joy, B.L.V. Prasad and Murali Sastry; **Foam-based Síntesis of Cobalt Nanoparticle and their Subsequent**

- Conversion to Co_{core}Ag_{shell} Nanoparticles by a Simple Transmetallation Reaction;** J. Mater. Chem., **2004**, 14, 1057-1061.
49. Tanushree Bala, Sujatha K. Arumugam, Renu Pasricha, B.L.V. Prasad and Murali Sastry; **A Facile Liquid Foam Based Synthesis of Nickel Nanoparticles and Their Subsequent Conversion to Ni_{core}Ag_{shell} Particles: Structural Characterization and Investigation of Magnetic Properties;** J. Mater. Chem., **2004**, 14, 2941-2945.
50. Mingzhao Liu and Philippe Guyot-Sionnest; **Synthesis and Optical Characterization of Au/Ag Core /Shell Nanorods;** J. Phys. Chem. B **2004**, 108, 5882-5888.
51. Woo-ram Lee, Min Gyu Kim, Joon-rak Choi, Jong-Il Park, Seung Jin Ko, Sang Jun Oh, and Jinwoo Cheon; **Redox-Transmetalation Process as a Generalized Synthetic Strategy for Core-Shell Magnetic Nanoparticles;** J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 16090-16097.
52. Jennifer K. Edwards, Benjamin E. Solsona, Philip Landon, Albert F. Carley, Andrew Herzing, Christopher J. Kiely, Graham J. Hutchings; **Direct Synthesis of Peroxide from H₂ and O₂ Using TiO₂-Supported Au-Pd Catalysts;** Journal of Catalysis, **2005**, 236, 69-79.
53. Dan Zhang, Ximing Song, Rongwei Zhang, Ming Zhang, and Fengqi Liu; **Preparation and Characterization of Ag@TiO₂ Core-Shell Nanoparticles in Water-in-Oil Emulsions;** Eur. J. Inorg. Chem. **2005**, 1643-1648.
54. Pasupathu Sivakumar, Randa Ishak, Vincenzo Tricoli; **Novel Pt-Ru Nanoparticles Formed by Vapour Deposition as Efficient Electrocatalyst for Methanol Oxidation Part I. Preparation and Physical Characterization;** Electrochimica Acta 50, **2005**, 3312-3319.
55. Murali Sastry, Anita Swami, Saikat Mandal and PR. Selvakannan; **New approaches to the Synthesis of Anisotropic, Core-Shell and Hollow Metal Nanostructures;** J. Mater. Chem., **2005**, 15, 3161-3174.
56. A. Sreekumaran, V. Suryanarayanan, T. Pradeep, Jinto Thomas, M. Anija, Reji Philip; **Au_xAg_y@ZrO₂ Core-Shell Nanoparticles: Síntesis,**

- Characterization, Reactivity and Optical Limiting**; Materials Science and Engineering B, **2005**, 117, 173-182.
57. Debduitta Lahiri, Bruce Bunker, abhooppesh Mishra, Zhenyuan Zhang, Dan Meisel, C.M. Doudna, M.F. Bertino, Frank D. Blum, and A.T. Tokuhito, Soma Chattopahyay, Tomohiro Shibata, and Jeff Terry; **Bimetallic Pt-Ag and Pd-Ag Nanoparticles**; J. of Applied Physics, **2005**, 97, 094304.
58. G. Ouyang, X. Tan, C.X. Wang, G.W. Yang; **Physical and Chemical Origin of Size-Depend Spontaneous Interfacial Alloying of Core-Shell nanostructures**; Chemical Physics Letters, **2006**, 420, 65-70.
59. J.A. Ascencio, H.B. Liu, U. Pal, A. Medina, and Z.L. Wang; **Tranmision Electron Mycroscopy and Theoretical Análisis of AuCu Nanoparticles: Atomic Distribution and Dynamic Behavior**; Microscopy Research and Technical, **2006**, 69, 522-530.
60. D. Cheng, S. Huang, and W. Wang; **The Structure of 55-Atom Cu-Au Bimetallic Clusters: Monte Carlo Study**; Eur. Phys. J. D **2006**, 39, 41-48.
61. Nanotecnologia, La revolución industrial del siglo XXI. Fundación de la innovación Bankinter. (2006)
62. Y. Mastai, R. Polsky, Yu. Kolytyn, A. Gedanken, and G. Hodes; **Pulsed Sonoelectrochemical Synthesis of Cadmium Selenide Nanoparticles**; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10047-10052.
63. Kenji Okitsu, Akihiko Yue Shuji Tanabe, Hiroshige Matsumoto, and Yoshihiro Yobiko; **Formation of Colloidal Gold Nanoparticles in an Ultrasonic Field: Control of Rate of Gold(III) Reduction and Size of Formed Gold Particles**; *Langmuir* **2001**, 17, 7717-7720.
64. Rachel A. Caruso, Muthupandian Ashokkumar, and Franz Grieser; **Sonochemical Formation of Gold Sols**; *Langmuir* **2002**, 18, 7831-7836.
65. Doron Aurbach, Alex Nimberger, Boris Markovsky, Elena Levi, Elena Sominski, and Aharon Gedanken; **Nanoparticles of SnO Produced by Sonochemistry as Anode Materials for Rechargeable Lithium Batteries**; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4155-4163.

66. Chia-Hao Su, Pei-Lin Wu, and Chen-Sheng Yeh; **Sonochemical Synthesis of Well-Dispersed Gold Nanoparticles at the Ice Temperature**; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14240-14243.
67. Ilknur Tunc and Sefik Suzer; XPS Characterization of Au(core)/SiO₂(Shell) Nanoparticles; *J. Phys. Chem. B*, 2005, *109*, 7597-7600.
68. Kunio Esumi, Junko Hara, Nariaki Aihara, Kiyoski Usui and Kanjiro Torigoe; **Preparation of Anisotropic Gold Particles Using a Gemini Surfactant Template**; *J. of Colloid and Interface Science*; 1998, *208*, 578-581.
69. Anjali Pal, Sujit Kumar Ghosh, Kunio Esumi, and Tarasankar Pal; **Reversible Generation of Gold Nanoparticle Aggregates with Changeable Interparticle Interactions by UV Photoactivation**; *Langmuir* **2004**, *20*, 575-578.
70. Feng Gao, Qingyi Lu, and Sridhar Komarneni; **Interface Reaction for the Self-Assembly of Silver Nanocrystals under Microwave-Assisted Solvothermal Conditions**; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 856-860.
71. Xuan Wang, Wenbo Yue, Maoshuai He, Manhong Liu, Jin Zhang, and Zhongfan Liu; **Bimetallic Catalysts for the Efficient Growth of SWNTs on Surfaces**; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 799-805.
72. Jiahe Liang, Zhaoxiang Deng, Xin Jiang, Fuli Li, and Yadong Li; **Photoluminescence of Tetragonal ZrO₂ Nanoparticles Synthesized by Microwave Irradiation**; *Inorganic Chemistry*, Vol. 41, No. 14, 2002.
73. Guangzhao Zhang, Aizhen Niu, Shufu Peng, Ming Jiang, Yingfeng Tu, Mei Li, and Chi Wu; **Formation of Novel Polymeric Nanoparticles**; *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 249-256.
74. Bingsheng Yin, Houyi Ma, Shuyun Wang, and Shenhao Chen; **Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly(*N*-vinylpyrrolidone)**; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8898-8904.
75. C. Ducamp-Sanguesa, R. Herrera-Urbina and M. Figlarz; **Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape**; *J. Solid State Chem.* 1992, *100*, 272-280.

76. Jingyi Chen, Thurston Herricks, Matthias Geissler, and Younan Xia; **Single-Crystal Nanowires of Platinum Can Be Synthesized by Controlling the Reaction Rate of a Polyol Process**; *J. AM. CHEM. SOC.* 2004, 126, 10854-10855.
77. G. Viau, R. Brayner, L. Poul, N. Chakroune, E. Lacaze, F. Fiévet-Vincent, and F. Fiévet; **Ruthenium Nanoparticles: Size, Shape, and Self-Assemblies**; *Chem. Mater.* 2003, 15, 486-494.
78. Junwei Wang, Xun Wang, Qing Peng, and Yadong Li; **Synthesis and Characterization of Bismuth Single-Crystalline Nanowires and Nanospheres**; *Inorganic Chemistry*, Vol. 43, No. 23, 2004.
79. Lisiecki and M. P. Pileni; **Synthesis of Copper Metallic Clusters Using Reverse Micelles as Microreactors**; *J. Am. Chem. SOC.* 1993, 115, 3887-3896.
80. Pileni MP, Veilet P, Lisiecki I, Petit C, Duxin N, Tánori J; **Synthesis of Nanosized Metallic and Alloyed particles**; *Colloid Polym Sci* 1995, 273, 886-892.
81. Tánori J, Pileni MP; **Change in the Shape of Copper Nanoparticles in Ordered Phases**; *Adv. Mater* 1995, 7, 862-864.
82. Julian Eastoe and Barnaby Warne; **Nanoparticle and Polymer Synthesis in Microemulsions**; *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 1996, 1, 800-805.
83. Xiaowei Teng, Donald Black, Neil J. Watkins, Yongli Gao, and Hong Yang; **Platinum-Maghemite Core-Shell Nanoparticles Using a Sequential Synthesis**; *Nano Letters*, 2003, Vol. 3, No. 2, 261-264.
84. J.F. Rivadula, M.C. Vergara, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela, and J. Rivas; **Optical Properties of Platinum Particles Synthesized in Microemulsions**; *J. Phys., Chem. B* 1997, 101, 8997-9004.
85. Sunqing Qiu, Junxiu Dong, and Gouxu Chen; **Preparation of Cu Nanoparticles from Water-in Oil Microemulsions**; *J. of Colloid and Interface Science* 1999, 216, 230-234.

86. Yongcheng L and C.W. Park; **Particle Size Distribution in the Synthesis of Nanoparticles Using Microemulsions**; *Langmuir* 1999, 15, 952-956.
87. S. Quintillan, C. Tojo, M.C. Blanco, and M.A. López-Quintela; **Effects of the Intermicellar Exchange on the Size Control of Nanoparticles Synthesized in Microemulsions**; *Langmuir* 2001, 17, 7251-7254.
88. M, Arturo López-Quintela; **Synthesis of Nanomaterials in Microemulsions: Formation mechanisms and growth control**; *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 2003, 8, 137-144.
89. Zhaolin Liu, Jim Yang Lee, Weixiang Chen, Ming Han, and Leong Ming Gan; **Physical and Electrochemical Characterizations of Microwave-Assisted Polyol Preparation of Carbon-Supported PtRu Nanoparticles**; *Langmuir* **2004**, 20, 181-187.
90. Sridhar Komarneni, Dongsheng Li, Bharat Newalkar, Hiraoki Katsuki, and Amar S. Bhalla; **Microwave-Polyol Process for Pt and Ag Nanoparticles**; *Langmuir* **2002**, 18, 5959-5962.
91. Haviv Grisaru, Oleg Palchik, and Aharon Gedanken; **Microwave-Assisted Polyol Synthesis of CuInTe₂ and CuInSe₂ Nanoparticles**; *Inorganic Chemistry* 2003, Vol. 42, No. 22.
92. R. Harpeness, O. Palchik, A. Gedanken, V. Palchik, S. Amiel, M. A. Slifkin, and A. M. Weiss; **Preparation and Characterization of Ag₂E (E = Se, Te) Using the Sonochemically Assisted Polyol Method**; *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2094-2102.
93. R. Kerner, O. Palchik, and A. Gedanken; **Sonochemical and Microwave-Assisted Preparations of PbTe and PbSe. A Comparative Study**; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 1413-1419.
94. . Dan V. Goia y Egon Matijevic; **Preparation of monodispersed metal particles**, *New J. Chem.*, 1998, 22, 1203-1215.
95. David B. Williams and C. Barry Carter (1996) **Transmission Electron Microscopy**, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.

96. Miguel José Yacamán/José Reyes Gasca (2005) **Microscopía Electrónica, Una visión del microcosmos**, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología/Fondo de Cultura Económica, México.
97. Barrio-Paredes, R. A., **Formación de imágenes en el microscopio electrónico**, Cuadernos del Instituto de Investigaciones de Materiales, UNAM, núm. 3, México, 1982.
98. D. Shindo and T. Oikawa (2002) **Analytical Electron Microscopy for Materials Science**, Springer/Verlag, Tokio.
99. Larios Rodríguez Eduardo, **Síntesis y Caracterización de Materiales Nanoestructurados**, Tesis de Maestría, DIPM, 2004.

Anexos

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON EL TRABAJO DE TESIS

1. Larios-Rodriguez, E.; Lilián Calderón, Karen Guerrero, Emanuel Pinedo, Amir Maldonado and Judith Tanori. **Synthesis of Core-shell (Pd-Au) bimetallic nanoparticles in microemulsions, (2010)** Journal of Dispersion Science and Technology.
2. E. Larios-Rodríguez, Z. Molina-Arenas, A. Maldonado, Maryse Lancin, and J. Tánori-Córdova. **Characterization of Coppercore-Goldshell nanoparticles synthesized in self-assembling colloidal systems. (2010)** Journal of Dispersion Science and Technology.
3. El Bouayadi, Rachid; Regula, Gabrielle; Lancin, Maryse; Larios, Eduardo; Pichaud, Bernard; Ntsoenzok, Esidor. **Silver nanocrystals at cavities created by high energy helium implantation in bulk silicon.** Materials Research Society Symposium Proceedings (2007).