



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**NANOPARTÍCULAS METÁLICAS ANISOTRÓPICAS CON SIMETRÍA
PENTAGONAL: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
LOURDES SOLEDAD BAZÁN DÍAZ

TUTOR PRINCIPAL
Dr. RAÚL HERRERA BECERRA
INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR

Dr. JESÚS ÁNGEL ARENAS ALATORRE
INSTITUTO DE FÍSICA

Dr. ENRIQUE GEFFROY AGUILAR
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD DE MEXICO MARZO DE 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Este trabajo lo dedico:

A mis padres Magdaleno y Marina, por el apoyo que me han brindado a lo largo de toda mi vida y por ser los maravillosos padres que son.

A mi hermana Guadalupe por ser mi mejor amiga, por escucharme en todo momento aunque esté ocupada.

Y a mis dos adoradas abuelas, por darme siempre todo su cariño.

A Rubén, mi compañero de vida, mi patita izquierda, gracias por estar siempre a mi lado, por alentarme a seguir adelante, por todos los momentos maravillosos que hemos compartido

Al Dr. Raúl Herrera y Miguel Jose Yacamán, quienes me han brindado todo su apoyo.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a mi asesor de tesis el Dr. Raúl Herrera Becerra quien no solo me dio una oportunidad de realizar una estancia de licenciatura, tesis de maestría y tesis de doctorado con él, sino también me brindó su confianza y apoyo en todo momento, muchas gracias por la paciencia que me ha tenido a lo largo de la realización de este trabajo.

Al Dr. Miguel Jose Yacamán por todo el apoyo que me otorgó durante la estadía en su laboratorio en San Antonio Texas.

A los doctores Gregory Guisbiers, J. Jesús Velazquez Salazar, Germán Plascencia Villa por su valiosa ayuda en la elaboración de este trabajo. A la Ing. cristina Zorrilla Cangas por valiosa ayuda, consejos y la amistad que me ha brindado a lo largo de estos años. Al jurado de tesis por el apoyo brindado.

A los doctores: David Romeu, José Reyes, Alfredo Gomez, Enrique Geffroy, Jesús Arenas, Israel Betancourt, Ignacio Garzón, Ramiro Perez y a mis amigos y compañeros en la UNAM y en UTSA: Francisco Ascencio, Marisela, Soledad, Pedro, Octavio, Rubén, Marco, Tania, Chuy, Gregory, Jesús, Germán, Josefina, Eduardo Larios, Roque, Ekaterina, Humberto, Israel, Martha, Paz del Angel, Eduardo Ortega, Enrique, Lupita, Margie, Micaela, Rafa con quienes compartí buenos momentos durante la realización del doctorado.

POR EL APOYO TÉCNICO: A la Ing. Cristina Zorrilla Cangas, al Fis. Roberto Hernández, al Dr. Arturo Ponce y a la Dra. Josefina Arellano por el apoyo en los Microscopios Electrónicos.

POR LOS CÁLCULOS TEÓRICOS: Dr. Gregory Guisbiers

Durante la realización de este trabajo se contó con el apoyo económico de CONACyT (beca 332663) y a la DGAPA con los proyectos IN105112 e IN108915.

INDICE

RESUMEN	7
ABSTRACT	9
INTRODUCCION	10
JUSTIFICACIÓN	13
OBJETIVO GENERAL:	16
1 ANTECEDENTES	19
1.1 LA NANOTECNOLOGÍA, NANOCIENCIA Y LAS NANOPARTÍCULAS.	20
1.1.1 <i>Una breve historia de la nanotecnología y su evolución.</i>	20
1.1.2 <i>Conceptos básicos</i>	24
1.1.2.1 ¿Qué es la Nanotecnología?	24
1.1.2.2 Nanociencia	24
1.1.2.3 Nanopartículas y nanomateriales	24
1.1.3 <i>Clasificación de las Nanopartículas</i>	25
1.1.4 <i>Propiedades de los materiales nanoestructurados</i>	27
1.1.5 <i>Efecto de tamaño</i>	29
1.1.6 <i>Relación Superficie/Volumen</i>	30
1.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	31
1.2.1 <i>Síntesis de nanopartículas metálicas</i>	34
1.2.1.1 Turkevich	35
1.2.1.2 Brust-Schiffrin	35
1.2.1.3 Poliol.....	36
1.2.1.4 Síntesis por microondas.....	37
1.2.2 <i>Estabilidad de las nanopartículas</i>	37
1.2.2.1 Agentes de recubrimiento en la síntesis de nanopartículas en solución coloidal.....	40
1.2.2.2 Nucleación en las nanopartículas	44
1.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	46
1.3.1 <i>Espectroscopia de absorción</i>	46
1.3.1.1 Transmitancia y Absorbancia	48
1.3.1.2 Ley de Lambert-Beer.....	49
1.3.1.3 Espectrofotómetro	50
1.3.2 <i>Microscopia Electrónica</i>	51
1.3.2.1 Microscopia Electrónica de Transmisión	52
1.3.2.2 Microscopia electrónica de Barrido	54
1.3.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión y Barrido (STEM).....	55
2 MÉTODO EXPERIMENTAL	59
2.1 NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS CON SIMETRÍA PENTAGONAL DE ORO-COBRE	59
2.1.1 <i>Síntesis de Nanoestrellas de Oro – Cobre (Rounded Nanostars).</i>	59
2.1.2 <i>Síntesis de Nanoestrellas de Oro-Cobre (Pointed Nanostars).</i>	61
2.2 NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS CON SIMETRÍA PENTAGONAL DE AG-ZNO.	63
2.3 NANOPARTÍCULAS DE ORO CON SIMETRÍA PENTAGONAL Y FORMA DE TIPO BARRIL	66
3 ANÁLISIS Y RESULTADOS	68

3.1	NANOPARTÍCULAS DE AU-CU CON SIMETRÍA PENTAGONAL (NANO-ESTRELLAS).....	69
1.1.1	<i>Nano-estrellas redondeadas.</i>	71
3.1.1	<i>Nano-estrellas con brazos en punta.</i>	76
3.1.2	<i>Mecanismo de crecimiento de las nanoestrellas.</i>	78
3.1.3	<i>Propiedades de las nano-estrellas.</i>	83
3.2	NANOPARTÍCULAS PENTAGONALES DE AG-ZNO MULTI-RAMIFICADAS (NANOBranched).	88
3.3	SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE AU CON SIMETRÍA PENTAGONAL (DECAEDROS TRUNCADOS).....	98
CONCLUSIONES		106
BIBLIOGRAFIA		108
ANEXOS		117
	<i>Reconocimientos obtenidos durante el doctorado:</i>	118
	<i>Artículos Publicados (1ª página)</i>	119

RESUMEN

Las aleaciones en las nanopartículas son un grupo importante de nanomateriales que presentan propiedades dependientes del tamaño, forma, estructura y composición. Por ello, el control sobre cada uno de estos parámetros resulta de gran importancia para su aplicabilidad. Los ligandos juegan un papel importante en la síntesis de nanopartículas bimetálicas influyendo en la forma final y el tamaño de las nanopartículas. El método más común usado para sintetizar nanopartículas de aleaciones es la síntesis química en solución utilizando ácidos fosfóricos, cadenas poliméricas o grupos tiol como tensioactivos en disolventes orgánicos tales como tolueno que controlan la distribución espacial y la forma de las nanopartículas.

En los últimos años se ha informado de la relación entre la forma y características internas tales como defectos de apilamiento y maclas en nanoalambres y partículas decaedrales y que pueden modificar la forma final de las nanopartículas. Algunos otros factores que afectan de la misma manera son la concentración de los reactivos y los rangos de temperatura. Por lo tanto, en este trabajo se presenta un estudio sobre los sistemas bimetálicos de oro y cobre, Ag-ZnO y nanopartículas de oro para analizar su estructura. Todas las partículas estudiadas en este trabajo están relacionadas porque presentan una simetría 5, y cuya forma puede ser controlada a través de la variación de las condiciones de síntesis, tales como las concentraciones de metales y surfactantes utilizados tales como, hexadecilamina (HDA), octadecilamina (ODA) u oleilamina (OLA). A través de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF), difracción de electrones y de espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS) hemos obtenido

resolución atómica que nos permiten describir la estructura interna de las partículas sintetizadas.

ABSTRACT

Alloy nanoparticles are an important group of nanomaterials exhibiting size, shape, structure and composition dependent properties. For instance, ligands play an important role in the synthesis of bi-metallic nanoparticles because they influence the final shape and size of the nanoparticle. The most common method used to synthesize alloyed nanoparticles is wet-chemistry that make use of phosphoric acids, polymeric chains or thiol groups as surfactants in organic solvents such as toluene that control the spatial and shape distribution of the nanoparticles.

In recent years it has been reported the relationship between shape and internal features such as stacking faults and twin boundaries on nanowires and decahedral particles. This features (twins, stacking faults and other defects) can modified the final shape of nanoparticles. Some other factors that affect in the same way are the concentration of the reactants and the temperature ranges. Therefore, in this work we present a systematic study on gold-copper bimetallic system , Ag-ZnO System and Gold nanoparticles to analyze the internal structure. Modifying few conditions during the synthesis, such as metal concentrations and surfactant used, namely Hexadecylamine (HDA), octadecylamine (ODA), oleylamine (OLA) or 1-dodecanethiol (DDT), we obtained Au-Cu nanocrystals with the different morphologies aforementioned. Through high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), High Angle Annular Dark Field (HAADF) imaging and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) we have obtained atomic resolution that allow us to describe the internal structure of the synthesized particles.

INTRODUCCION

Actualmente los nanomateriales son un producto de creciente importancia, debido a las altas expectativas que se tienen en la creación de nuevos materiales que muestren solución a los problemas en las distintas áreas de la ciencia. La importancia que se le atribuye a las nanopartículas es debida a su inusual comportamiento con respecto a los materiales en bulto, además de que poseen propiedades electrónicas, mecánicas, ópticas y químicas únicas, con potenciales aplicaciones en campos científicos y tecnológicos como la medicina, catálisis, en la industria farmacéutica y automotriz, entre otras. Actualmente podemos encontrar productos que incluyen nanopartículas en su fabricación, ejemplo de ello son los productos cosméticos, artículos personales como ropa para evitar infecciones en los heridos; desinfectantes y limpiadores que se aplican en los aviones, barcos, tratamiento para repeler el agua, la nieve e insectos; adhesivos dentales; protectores solares; en los neumáticos han ayudado a mejorar la adherencia; en los autos para la rigidez del chasis, o en medicina pueden aplicarse para dirigir fármacos hacia órganos o hacia células deseadas[1]

Las nanopartículas (NPs) son una nueva clase de materiales: metales, cerámicos, semiconductores entre otras, cuyas dimensiones son menores a 100 nm. La dependencia de las NPs entre su tamaño y su forma, han conducido a nuevos métodos de síntesis químicos y físicos para la elaboración de nanopartículas con los que se trata de obtener un mejor control de tamaño y forma [2], y a su vez se buscan mecanismos ideales, los cuales deben poseer el mayor control al menor costo energético e impacto ambiental.

Las nanopartículas metálicas presentan propiedades físicas y químicas específicas, las cuales difieren del metal sólido con el que se forman. Las propiedades físicas muestran una fuerte dependencia con el tamaño, forma y estructura de las nanopartículas, la singularidad de estas propiedades se debe a efectos del tamaño finito, el cual resulta del confinamiento cuántico de los electrones en el interior del material y a los efectos de superficie, causado por la rotura de simetría de la estructura cristalina en los límites de las partículas[3]. Las nanopartículas de metales nobles como oro, plata, platino paladio, etc. Exhiben actividad fotoquímica incrementada por la relación superficie/volumen y las propiedades electrónicas. Las nanopartículas de plata y oro son de gran interés debido a las posibles aplicaciones en catálisis, electrónica, optoelectrónica, etc. Así mismo, las nanoaleaciones o las nanopartículas de dos o más elementos, constituyen un amplio campo de investigación ya que presentan propiedades nuevas y mejoradas con respecto a sus elementos constitutivos debido a efectos sinérgicos. Es por ello, que partículas constituyentes de dos o más elementos representan un amplio campo de estudio donde cada una de sus propiedades pueden ser controlada variando forma, tamaño y composición química.

Uno de los metales más fascinantes y estudiados es el oro por sus excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas intrínsecas, lo que ha sido utilizado en muchas aplicaciones en la evolución de las civilizaciones humanas, tales como catalizadores[4, 5] optoelectrónica, [6, 7], biología [8] y otras áreas. Sin embargo, la combinación con otros metales como el cobre reduce el costo de la producción. El cobre es un elemento comúnmente encontrado en la naturaleza con química similar a la del oro, tiene propiedades importantes tales como la conductividad eléctrica y calorífica, el cobre también tiene una alta conductancia eléctrica la cual es más fácil de usar en circuitos eléctricos. Por lo tanto, las

nanoaleaciones Oro-Cobre presentan estabilidad y representan una alternativa con menor costo de producción.

No solo las nanopartículas bimetálicas, también las nanopartículas de semiconductores intermetálicos han sido catalogados como elementos prometedores que pueden ser utilizados como bloques de construcción para nanoantenas [9]. Por otra parte, la respuesta de frecuencia para estos sistemas es conocido por ser útil en el diseño de celdas solares, detectores optoelectrónicos y nanoantenas[10-12]. En particular, el óxido de zinc (ZnO) se ha convertido en uno de los materiales semiconductores más promisorios para ser utilizado en aleaciones de semiconductores debido al hecho de que su estructura y arreglos morfológicos pueden ser controlados de una manera precisa para que coincida con un metal-semiconductor. La combinación de un metal con ZnO ha demostrado interesantes propiedades eléctricas que podrían ser manipuladas para aplicaciones optoelectrónicas. Además, se ha reportado previamente que es posible integrar nanosistemas altamente ordenados de Ag-ZnO[13].

Como se ha mencionado, las propiedades de las nanopartículas son fuertemente influenciadas por su forma. Variando este importante parámetro, es posible obtener diferentes modos de respuesta de las partículas debido al tipo de superficie expuesta, a la estructura interna, defectos, etc. En especial, la forma pentagonal resulta interesante desde el punto de vista cristalográfico, ya que la simetría 5 representó un parte aguas en la descripción cristalográfica de los cristales. Además, la simetría pentagonal se encuentra en la naturaleza con gran abundancia y mayor frecuencia de la imaginada. En nanopartículas, esta simetría se debe principalmente a la formación de maclas cíclicas durante las etapas de nucleación y el crecimiento, y juegan un papel crítico en la evolución de diferentes nano-estructuras.

JUSTIFICACIÓN

La nanotecnología consiste en la ingeniería de miniaturizar objetos con el fin de fabricar nuevos dispositivos funcionales en la escala nanométrica. Este concepto revolucionario se extendió a partir de las famosas conferencias universitarias del Prof. Richard Feynman, recopiladas bajo el título: *“Hay mucho espacio en el fondo”*. Los diversos tipos de nanopartículas han despertado un enorme interés en muchas áreas de estudio, debido a que poseen interesantes aplicaciones en diversas áreas tecnológicas. Los efectos superficiales son de gran importancia, ya que se tiene en partículas pequeñas un incremento en el área superficial por unidad de volumen y en energías libres superficiales respecto a los sólidos volumétricos [14]. Los átomos en la superficie de una nanopartícula están menos enlazados que el resto de los átomos, esto hace que se incremente su energía libre superficial afectando distintas propiedades como la temperatura de fusión y la reactividad química[15]. Por otra parte la absorción óptica en las NPs también es un fenómeno de superficie que se modifica dependiendo de las características de las mismas, tales como tamaño, composición, etc. Otro fenómeno que afecta las propiedades de las nanopartículas es su oxidación al ser expuestas o sintetizadas en ambientes ricos en oxígeno. Por ejemplo películas de plata oxidadas son estudiadas para su aplicación en optoelectrónica, sensores, medicina y catálisis.

Controlar la fabricación de las nanopartículas metálicas ha demostrado ser una línea de investigación muy importante. No obstante, la evolución científica ha dado un avance en lo referente a la nanociencia: la generación de nanopartículas compuestas por varios elementos. La versatilidad de poder

combinar distintos elementos metálicos, en diferentes proporciones, en escala nanométrica y controladamente, constituye un nuevo reto en la ingeniería de nuevos nanomateriales. Las nanopartículas bimetálicas, trimetálicas y metales-semiconductores con estructura aleada posibilitan la fabricación de nuevos sistemas heteroestructurados a escala nanométrica.

Esta línea de trabajo supone el control de la composición química de las nanopartículas. Desde el punto de vista de la nanotecnología, implica la necesidad de desarrollo de nuevas técnicas de fabricación o su perfeccionamiento. Además, la síntesis de nanopartículas variando la composición química ajustable sin perder el control del tamaño representa un requisito indispensable. Recientemente, se ha demostrado que, los diferentes procesos de síntesis en las nanopartículas, algunas sustancias actúan como estabilizadores controlando tanto la velocidad de reducción de los iones metálicos como el proceso de agregación de los átomos metálicos. La agregación comprende un amplio rango de procesos físicos y químicos, incluyendo interacciones de corto y largo alcance, adsorción y desorción de iones y especies neutras, formación de enlaces químicos, etc. [16, 17].

Por lo anterior en este trabajo de investigación se realizó la síntesis de nanopartículas anisotrópicas con simetría pentagonal, la cual por si misma representa un tema de interés cristalográfico; compuestas de uno, dos y tres elementos. En primer lugar, se sintetizaron nanopartículas de Oro-Cobre (AuCu), variando el surfactante y la concentración de los diferentes metales. El segundo caso consiste en la formación de nuevos sistemas metal-semiconductor Ag-ZnO, partículas sintetizadas con microondas para adherir el ZnO a la Plata. En el tercer caso se sintetizaron nanopartículas con múltiples maclas, controlando la concentración del metal para obtener partículas decaédricas con forma de barril.

La finalidad de este trabajo es la fabricación de nanopartículas con control de la composición química, distribución de tamaños y de forma, utilizando los métodos de síntesis química. Para esta tarea se utilizarán técnicas de microscopía electrónica de alta resolución, difracción de electrones, espectroscopia UV-Vis-IR y difracción de rayos X.

OBJETIVO GENERAL:

El objetivo principal de este trabajo consistirá en estudiar la fabricación y control del crecimiento de nanopartículas mono y bimetalicas con simetría pentagonal.

OBJETIVOS PARTICULARES:

Para cumplir con el objetivo principal se necesitara llegar a los siguientes objetivos particulares.

1. Sintetizar nanopartículas bimetalicas de Oro-Cobre con simetría pentagonal cambiando el surfactante, utilizando Hexadecilamina y Oleilamina.
2. Sintetizar nanoestructuras de Ag-ZnO con simetría pentagonal mediante el método de poliol-microondas.
3. Sintetizar nanoparticulas de Oro con simetría pentagonal (decaedros truncados).
4. Caracterizar por medio de microscopia electrónica las diferentes nanoparticulas producidas.

METAS

Además se deberá cumplir con las siguientes metas:

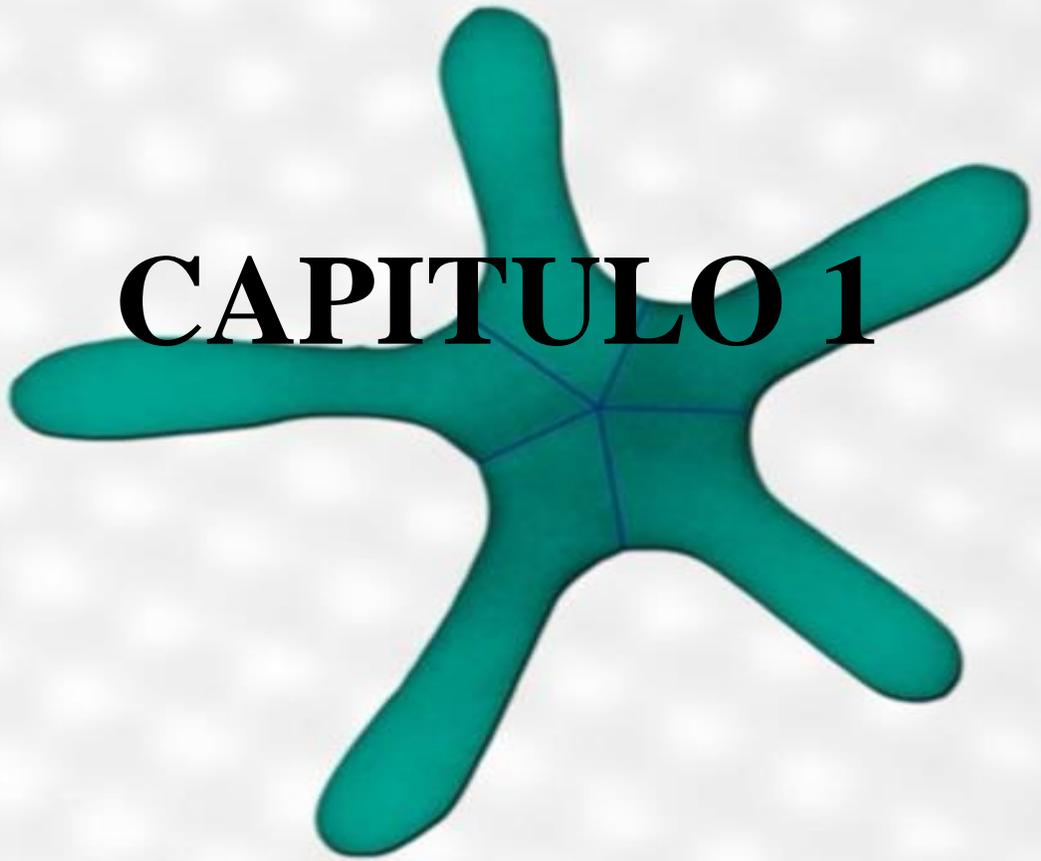
1. Realizar la síntesis en solución coloidal Au-Cu con Hexadecilamina.
2. Realizar la síntesis en solución coloidal Au-Cu con Oleilamina.

3. Sintetizar nanoalambres de plata pentagonales por el método de poliol.
4. Realizar un primer crecimiento sobre la superficie del alambre de plata, añadiendo óxido de Zinc (nanocepillo).
5. Realizar un segundo crecimiento de óxido de zinc sobre un nanocepillo previamente crecido.
6. Sintetizar decaedros truncados de Oro por el método de poliol.
7. Caracterizar las muestras por Espectrofotometría (espectros de absorción), Microscopía Electrónica de Transmisión convencional (HRTEM) y de Barrido (STEM), con técnicas de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS).
8. Analizar los resultados desde el punto de vista de la forma, tamaño y estructura cristalina.
9. Publicar artículos en revistas arbitradas de circulación internacional.
10. Presentar trabajos en Congresos Nacionales y/o Internacionales de nuestra área.

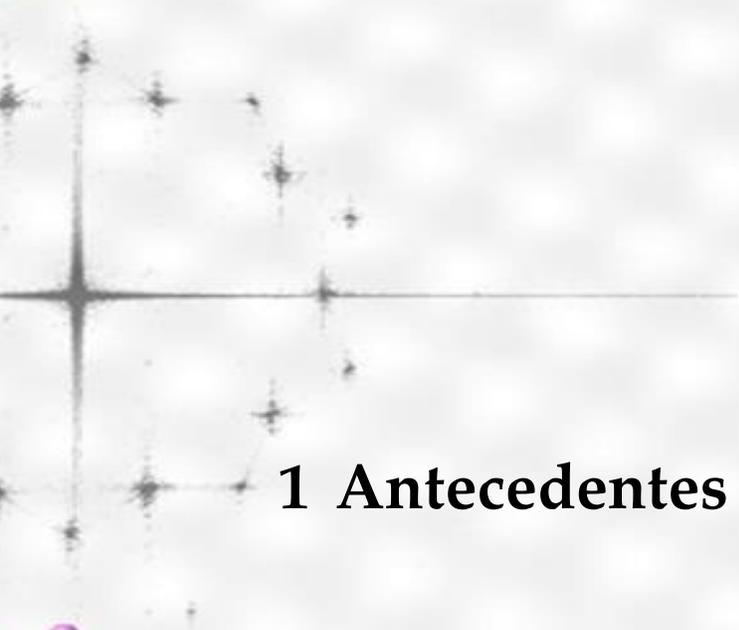
En el capítulo 1 se realizara un análisis bibliográfico y se presentaran los antecedentes a este trabajo, así como una breve descripción de algunos conceptos utilizados a lo largo de este trabajo. En el capítulo 2 se presentará la metodología para llevar a cabo las diferentes síntesis de nanopartículas. En el capítulo 3 se presentaran resultados de la producción de diferentes nanoestructuras con simetría pentagonal a través de la síntesis química en solución. En la sección 3.1

se describe la síntesis y caracterización de nano-estrellas pentagonales de oro-cobre, en donde el crecimiento es controlado por el tipo de surfactante usado. En la sección 3.2, se presentan nano-estructuras acopladas de Ag-ZnO, y Ag-ZnO/ZnO, utilizando radiación con micro-ondas para fabricación. En la sección 3.3 se describe la síntesis de nanopartículas de oro con simetría 5 y forma de barril la cual representa un crecimiento diferente al usual para este tipo de estructuras. La caracterización se realizó principalmente a través de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, microscopía electrónica de barrido, y espectroscopia UV-Vis. Posteriormente, en el capítulo 4 se presentan las conclusiones a este trabajo y en el capítulo 5 se enlista la bibliografía utilizada a lo largo de este trabajo para finalmente encontrar en los anexos los reconocimientos a este trabajo y los artículos que se generaron durante el doctorado.

CAPITULO 1



1 Antecedentes



1.1 La nanotecnología, Nanociencia y las Nanopartículas.

1.1.1 Una breve historia de la nanotecnología y su evolución.

La Nanotecnología, Nanociencia y las Nanopartículas son términos relativamente nuevos y en vías de desarrollo, pero la existencia de estructuras con dimensiones nanométricas no son nuevas. De hecho, dichas estructuras han existido sobre la tierra desde años atrás, producidas naturalmente y no por la intervención del ser humano. En la Figura 1.1 podemos ver un claro ejemplo de la existencia de sistemas nanoestructurados producidos naturalmente, la tonalidad de las alas de las mariposas morpho rhetenor es debida a la iridiscencia de múltiples láminas de proteínas fabricadas por la mariposa, las cuales son capaces de reflejar hasta el 70 % de la luz que choca con en sus alas[18, 19].

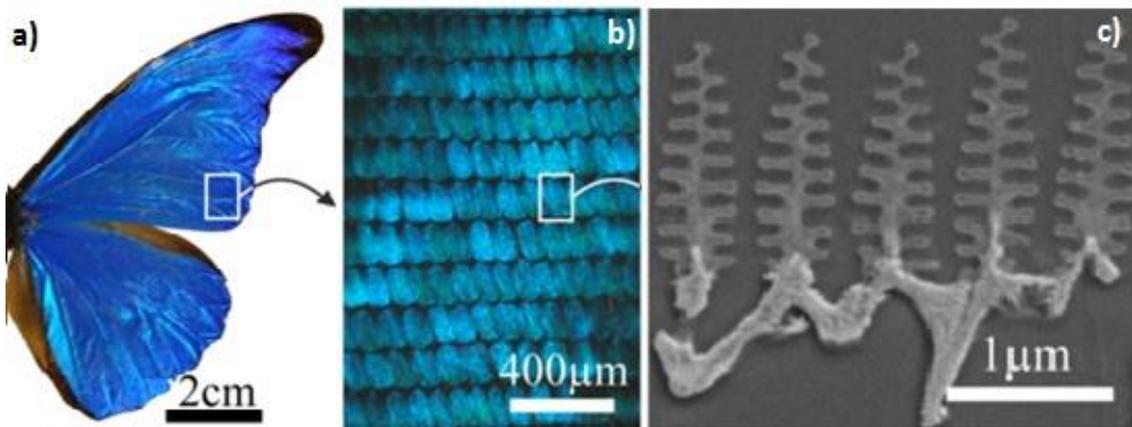


Figura 1.1 Micrografía de un ala de mariposa *Morpho rhetenor* vista en un microscopio electrónico de barrido (b) y de transmisión (c). [20]

Otro ejemplo de nanoestructuras producidas naturalmente es la concha de abulón, cuyas superficie interior presenta iridiscencia debido a la composición de carbonato de calcio (CaCO_3) que presenta una dureza excepcional, ya que está compuesta de bloques nanoestructurados de carbonado de calcio unidos por un

aditivo hecho con la mezcla de carbohidratos y proteínas, las conchas de abulón suelen ser más resistentes que otros materiales[20].

No solo la naturaleza produce nanopartículas, podemos decir que los primeros nanotecnólogos aun sin saberlos ellos mismos fueron los artesanos que desde hace más de miles de años producían nanopartículas y las usaban en su vida cotidiana sin saber las implicaciones científicas que conllevaban los productos que realizaban. Los primeros desarrolladores en nanopartículas conocidos fueron los antiguos romanos, egipcios y chinos. Entre el siglo 1200 – 1300 a.C. Los antiguos egipcios y chinos ocupaban soluciones coloidales de oro como medida para la prevención de enfermedades, posteriormente en el siglo IV (a.C.), vidrieros romanos fabricaron uno de los ejemplares más conocidos que contienen nanopartículas metálicas, el cual aún se muestra en exhibición en el museo británico de Londres, dicho artefacto es mejor conocido como la copa de Licurgo (Figura 1.2). El cristal con el que está hecha la copa de Licurgo muestra propiedades dicróicas; bajo luz reflejada su color es verde y bajo luz transmitida a través de la copa el color es rojo[2, 21, 22], este efecto es debido a que fue fabricada con sosa, cal y sílice con trazas de otros elementos, así como nanopartículas de oro y plata de entre 50 y 100 nm (Figura 1.2c).

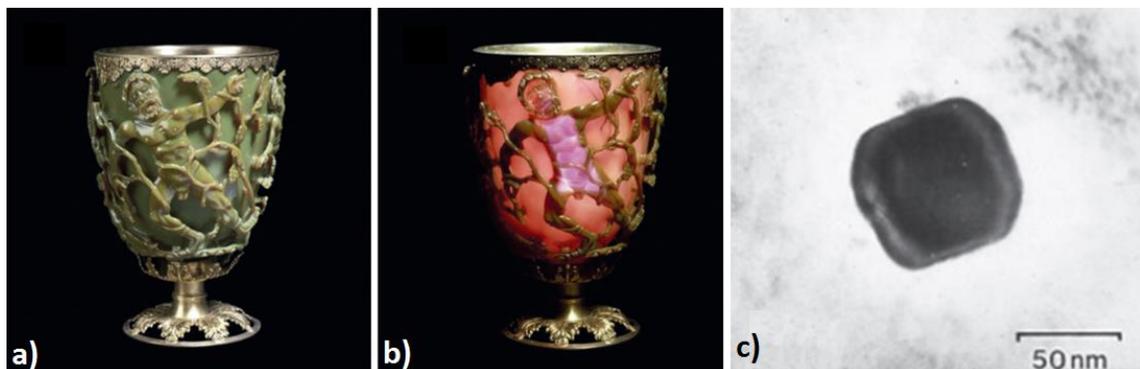


Figura 1.2 La Copa de Licurgo bajo luz reflejada (a) y (b) con luz transmitida, (c) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de una aleación de nanopartículas de oro y plata encontradas en la copa. [21]

Empíricamente los artesanos vitralistas sabían que al agregar pequeñas cantidades de oro y plata durante el proceso de fabricación, el vidrio produciría tonalidades rojas y amarillas en los vitrales. Actualmente sabemos que pequeñas cantidades de metales forman nanopartículas permitiendo así, no solo cambiar la coloración de los materiales sino también cambiar las propiedades de los mismos, en el caso de la copa de Licurgo, las nanopartículas son las responsables de las propiedades ópticas en el cristal, debido a la interacción que se produce entre la luz y las nanopartículas, estos colores varían dependiendo de la composición, forma y tamaño de las nanopartículas. También podemos encontrar ejemplos del uso de las nanopartículas en la antigüedad, en las ventanas de distintas catedrales europeas de estilo gótico.

En 1857 Michael Faraday publicó un artículo en la revista *Philosophical Transactions of the Royal Society*, en el que trató de explicar cómo las nanopartículas metálicas influyen sobre el color de las ventanas de las iglesias, reportó la formación de soluciones coloidales de oro de color rojo mediante la reducción en solución acuosa del cloroaurato (AuCl_4) en presencia de fósforo (CS_2), además investigó las propiedades ópticas de películas delgadas de las soluciones coloidales de oro, siendo las investigaciones de Faraday uno de los trabajos pioneros acerca de la síntesis de nanopartículas y sus distintas propiedades, mediante el uso de diferentes metales (plata, cobre, platino, zinc, paladio, etc.) solventes y substratos[23, 24]. A su vez Gustav Mie en 1908 fue el primero que dio una explicación sobre cómo el color de los vidrios depende del tamaño y del tipo de metal, además utilizó la teoría del electromagnetismo teórico de Maxwell aplicada a partículas esféricas de oro y generó un tratamiento teórico de absorción de la luz asociada a la banda de resonancia plasmónica de los coloides de oro [25].

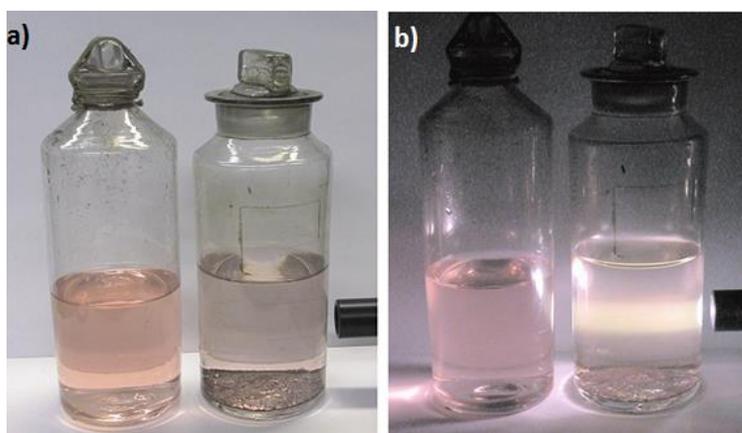


Figura 1.3 Soluciones coloidales de oro de Faraday, (a) apariencia de las soluciones bajo luz ambiental y (b) con luz transmitida. [23]

En 1959 Richard Feynman dio las primeras pautas para el desarrollo de la nanociencia y nanotecnología, cuando presentó una conferencia visionaria durante la reunión anual de la Sociedad Americana de Física titulada *“There is plenty of room at the bottom”* (Hay bastante espacio en el fondo), en el que describe un proceso en el que permitiría manipular átomos y moléculas de manera individual, a través de instrumentos de gran precisión, además hizo hincapié en que las propiedades de las partículas nanométricas serían distintas a las propiedades a macroescala, el desarrollo tecnológico de nuevos materiales ha hecho tangibles algunas de las premisas de Feynman utilizando las propiedades físicas de los materiales a una escala nanométrica[26]. En 1974 Norio Taniguchi, acuñó el término nanotecnología en un artículo para la reunión de la sociedad japonesa de ingeniería de precisión, titulado *“On the Basic Concept of Nanotechnology”* (sobre el concepto básico de Nanotecnología) con el objetivo de distinguir entre la ingeniería llevada a cabo a escala micro y la llevada a cabo a escala nano, además establece que la nano-tecnología consiste principalmente en el procesamiento de la separación, consolidación y la deformación de los materiales por un átomo o una molécula [27, 28]. Sin embargo el termino se

popularizo gracias a Eric Drexler, del MIT (Massachusetts Institute of Technology), en su libro "*Engines of Creation*" (Máquinas de creación), publicado en 1986 [29].

1.1.2 Conceptos básicos

1.1.2.1 ¿Qué es la Nanotecnología?

La norma internacional ISO/TS 80004-2:2015, define al termino nanotecnología como el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a escala nano, así como la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a dicha escala[30]. Según la ASTM se define como "la compresión y el control de la materia que mida entre 1 y 100 nanómetros aproximadamente"[31].

1.1.2.2 Nanociencia

La nanociencia tiene como objetivo el estudio de los fenómenos escala nanométrica de los ahora llamados nanomateriales o nanoestructuras. El término Nanociencia solo implica el estudio y no la aplicación de las propiedades nanométricas [32].

1.1.2.3 Nanopartículas y nanomateriales

El termino nanopartícula (NP) se usa para denominar a las partículas que poseen un tamaño cuántico o partículas ultra finas, en principio cualquier conjunto de átomos unidos entre sí con un radio estructural menor a 100 nm puede ser considerado una nanopartícula, donde un 1 nm equivale a 10^{-9} m; en general una partícula que cuenta con una o más dimensiones en el rango de 0.1 milésimas de milímetro (100 nm) o menos se considera como una nanopartícula. Las propiedades que poseen las NPs es lo que las hace interesante para sus

posibles aplicaciones. La norma internacional ISO define el término nanopartícula como una partícula que abarca desde 1-100 nm [21]. Los materiales cerámicos, metálicos, semiconductores, poliméricos o bien una combinación de éstos, pueden ser llamados nanomateriales cuando por lo menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100 nm. En la Tabla 1.1 muestra las diferentes definiciones de “Nanopartícula” y “Nanomaterial” dadas por diversas organizaciones [30-35].

	<i>Nanopartícula</i>	<i>Nanomaterial</i>
<i>ISO</i>	Una partícula que abarca desde 1 hasta 100 nm (diámetro)	-
<i>ASTM</i> <i>NIOSH</i>	Una sub-clasificación de una partícula ultra fina con medidas en dos o tres dimensiones mayores a 1 nm y menores a 100 nm	Material con cualquier dimensión en la nano-escala
<i>SCCP</i>	Nano-Objeto con las tres dimensiones in la nano-escala (1-100nm)	Material con una o más dimensiones internas o externas en la nano-escala
<i>OECD</i>	Nano-Objeto con las tres dimensiones in la nano-escala (1-100nm)	Material que es un nano-objeto o esta nanoestructurado

Tabla 1.1 Definición de Nanopartícula y Nanomaterial dado por diversas organizaciones: Organización Internacional de Normalización (ISO), Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM), Instituto Nacional de seguridad y Salud ocupacional (NIOSH), Comité Científico de los Productos de Consumo (CCPC) Y Organización para la cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE). [30-35]

1.1.3 Clasificación de las Nanopartículas

El rápido crecimiento de la nanotecnología, ha dado lugar a una amplia variedad de nanoestructuras, lo que nos ha llevado a tener diferentes clasificaciones de las mismas. Los nanomateriales pueden ser clasificados de acuerdo a su origen, sus dimensiones y sus materiales constitutivos. Una de las clasificaciones más populares de las nanopartículas es según sus dimensiones (Figura 1.4), esta clasificación establece que sus dimensiones (ancho, largo, alto)

deben estar dentro de la escala nanométrica, dicha clasificación establece cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D [36-40], (Tabla 1.2).

Nanoestructuras de tipo 0D son materiales nanoestructurados cuyas dimensiones globales estén comprendidas dentro de la escala nanométrica sin dirección preferencial y además su diámetro sea menor a 100 nm. Por otra parte las nanoestructuras de tipo 1D son materiales nanoestructurados donde al menos dos de sus dimensiones se encuentran dentro de la escala nanométrica y una tercera dimensión dentro de la escala micrométrica. Los materiales nanoestructurados con solo una dimensión dentro de la escala nanométrica pertenecen a la categoría 2D. Las nanoestructuras de tipo 3D son aquellos cuyas dimensiones son superiores a 100 nm, pero están formados por un conjunto de nanoestructuras de las clasificaciones anteriores (0D, 1D, 2D), es decir se trata de nanoestructuras ensambladas.

<i>Dimensionalidad</i>	<i>Material Nanoestructurado</i>
0D	Partículas coloidales, nanoclusters[41], puntos cuánticos[42], nanopartículas con dimensiones menores a 100 nm[43] algunos ADN, virus, proteínas
1D	Nanoalambres[44], nano-listones[45], nanotubos[46] Nanocables, nanotubos, nanofibras, nanovarillas, fibras poliméricas, nanocampanas
2D	Nano-recubrimientos, películas poliméricas (nano), superficies con espesor < 100 nm, películas multicapa, películas delgadas[47], monocapas[48]
3D	Materiales nanoestructurados, policristales, nanobolas, nanobobinas, nanoflores[49, 50]

Tabla 1.2 Clasificación de Nanopartículas según su dimensionalidad

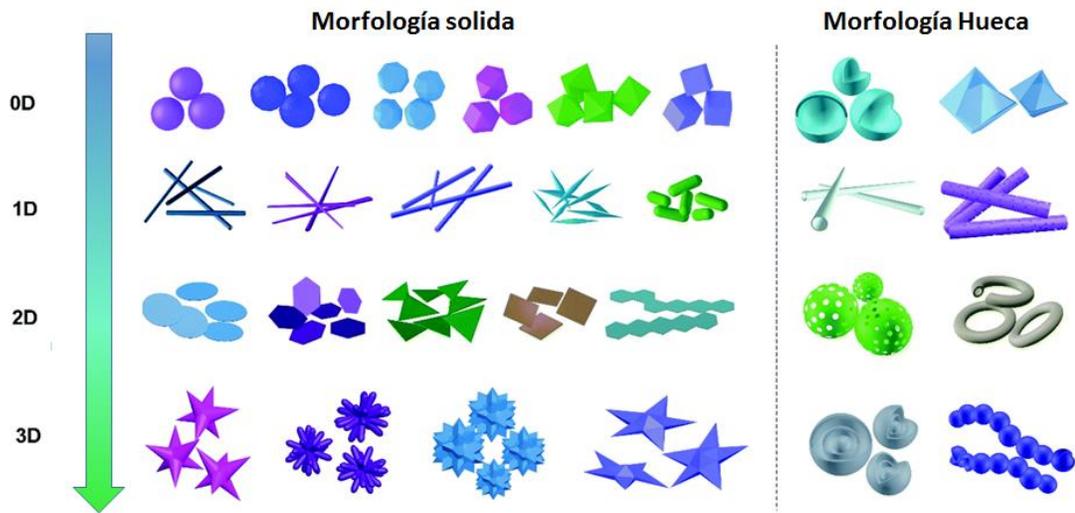


Figura 1.4 Tipos de Nanoestructuras según su dimensionalidad. Imagen adaptada de la ref. [40].

El desarrollo de este tipo de nanoestructuras favorece a la aplicación de nanoestructuras en diferentes campos como la catálisis, el transporte de fluidos, el suministro controlado de medicamentos, eliminación de desechos y contaminantes, así como en la utilización en el ámbito energético con la construcción de dispositivos solares.

1.1.4 Propiedades de los materiales nanoestructurados

Las propiedades físicas, químicas, ópticas, termodinámicas, mecánicas, magnéticas, y eléctricas de las nanopartículas dependen de diversos parámetros [51]:

- La composición química de las partículas y su estructura.
- Su tamaño (en el intervalo de 1 – 100 nm).
- Distribución de tamaños.
- Forma.

- Su interacción con el medio que las rodea.
- Estructura atómica.
- Temperatura.

Los efectos causados debido a la reducción del tamaño de material en bulto a material nanoestructurado pueden ser observados en las distintas propiedades adquiridas por los materiales nanoestructurados. Las propiedades ópticas son influenciadas debido a estos efectos y a otros factores tales como el medio de dispersión, el material de la nanopartícula, la temperatura entre otros. Las consecuencias de la miniaturización se observan en la resonancia del plasmón superficial (Disminución de la intensidad del coeficiente de absorción) y el confinamiento cuántico (índices de refracción no lineales, luminiscencia, foto-oscorecimiento) [52]. Mientras para las propiedades térmicas la reducción del tamaño se traduce en una menor conductividad térmica y cambios de las constantes termodinámicas con respecto al material en bulto. El efecto en las propiedades eléctricas se puede observar en la dispersión superficial (fronteras de grano y al transporte de carga de origen cuántico), reducción de la conductividad eléctrica solo cuando el tamaño de las nanopartículas sea menor al camino libre medio de los electrones. En cuanto a las propiedades Magnéticas presentan mayor coercitividad magnética, disminución de la temperatura de Curie, al disminuir su tamaño un material ferromagnético se convierte en un material paramagnético pero se comporta de manera distinta a los materiales paramagnéticos convencionales. En las propiedades mecánicas la disminución del tamaño permite también la posibilidad de encontrar dislocaciones, impurezas e impide la formación de esfuerzos, puede aumentar la resistencia mecánica y la dureza.

1.1.5 Efecto de tamaño

La reducción de las dimensiones de los materiales tienen importantes efectos en las propiedades ópticas, la razón de este comportamiento generalmente está asociado a dos fenómenos diferentes, uno de ellos es debido al confinamiento cuántico y el otro está relacionado al plasmón de resonancia superficial. La absorción de resonancia de plasma está relacionado particularmente con los materiales que presentan propiedades metálicas, es decir que tienen electrones libres. Cuando el tamaño de una partícula es muy pequeño comparado con la longitud de onda del sistema, el desplazamiento de las cargas en una partícula esférica es homogénea y se puede describir mediante una distribución dipolar, como se ilustra en la Figura 1.5. Cuando la nube electrónica se desplaza con respecto al núcleo, una fuerza restauradora aparece, debida a la atracción coulombiana entre los electrones y el núcleo, lo cual da como resultado la oscilación de la nube electrónica relativa al núcleo. La frecuencia de oscilación está determinada por cuatro factores [52, 53]: La densidad de electrones, la masa electrónica efectiva, la forma ó el tamaño de la distribución de carga.

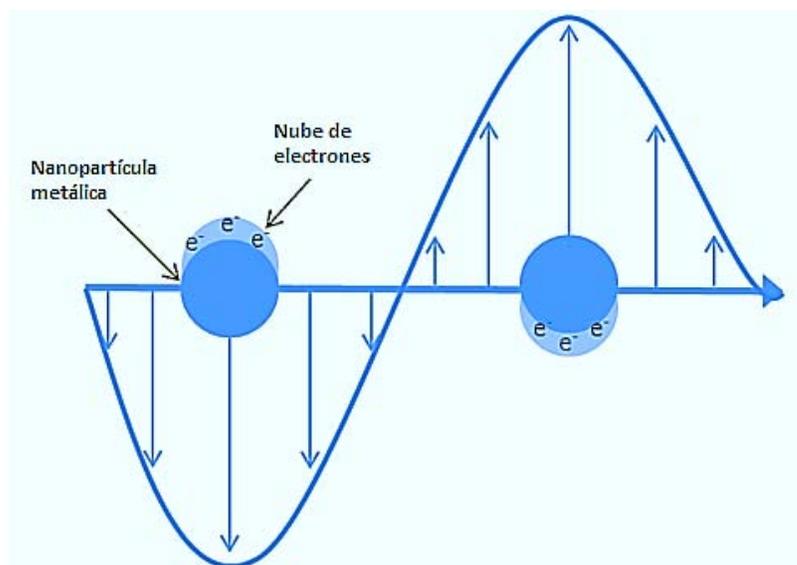


Figura 1.5 Esquema de la oscilación del plasmón en una esfera que muestra el desplazamiento de los electrones de conducción con respecto a los núcleos.

Por otro lado, cuando la esfera crece, el desplazamiento de la nube electrónica con respecto a los núcleos ya no es uniforme y por lo tanto hay una distribución de carga en la superficie que se puede describir mediante momentos multipolares de orden mayor al dipolar. Para el caso en que se tiene el modo de resonancia cuadripolar, la mitad de la nube electrónica se mueve paralela al campo eléctrico aplicado y la otra mitad se mueve anti paralelamente.

La forma de las nanopartículas está relacionada a la superficie cristalográfica expuesta por la NPs. Estas superficies son diferentes de acuerdo a su orientación cristalográfica. Por ejemplo, las superficies en orientaciones {111} y {100} de nanopartículas metálicas con estructura FCC, son diferentes no solo en la densidad atómica en la superficie, sino también en la estructura electrónica, energía de enlace y por consiguiente en la reactividad química.

1.1.6 Relación Superficie/Volumen

Una de las razones por la cual el comportamiento de las nanopartículas difiere de su comportamiento de partículas en bulto, se debe a la relación entre la superficie y el volumen, ya que al poseer una gran fracción de átomos en la superficie con respecto al número total de átomos del cúmulo, tienen confinados sus electrones más externos en un volumen limitado, lo que provoca un gran desdoblamiento de las bandas de valencia y conducción, lo cual a su vez produce un conjunto discreto de niveles energéticos [54].

La relación entre la superficie y el volumen es también conocida como superficie específica del material, esta se puede definir con unidades de volumen o de masa, siempre y cuando se conozca la densidad del material. A medida que las dimensiones de las partículas disminuyen, la relación entre la superficie y el

volumen crece exponencialmente [36], como se muestra en la Figura 1.6, haciendo notar la importancia que tienen los estados superficiales respecto al volumen de la muestra.

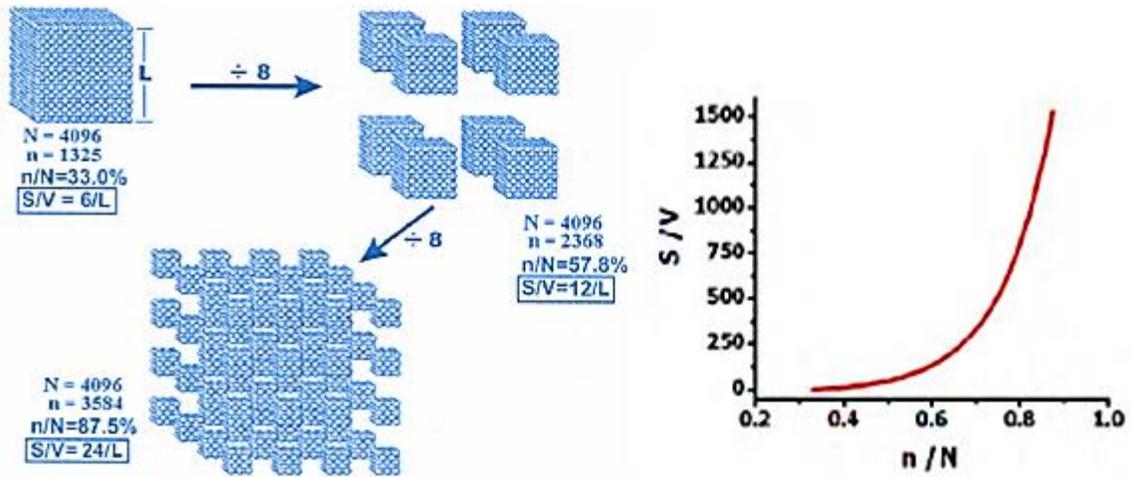


Figura 1.6 Representación esquemática de la relación entre la superficie y el volumen, mostrando el aumento exponencial al disminuir el tamaño de partícula. N es el número total de átomos, n es el número total de átomos en la superficie y L es la longitud inicial de la arista del cubo de partida [36].

1.2 Métodos de síntesis

En la síntesis de materiales nanoestructurados existen dos procesos generales físicos y químicos mejor conocidos como: de abajo hacia arriba (*bottom-up*) y de arriba hacia abajo (*top-down*). En la Figura 1.7 se muestra una representación esquemática acerca de los métodos de fabricación de nanomateriales [55, 56].

Los métodos *top-down* son empleados usualmente en la industria y se refiere a los procesos de fabricación de nanomateriales por la reducción del tamaño mediante fresado, mecanizado, grabado, molienda entre otros. Entre los

métodos más utilizados se encuentran la fotolitografía y la litografía por haces de electrones, este tipo de método produce partículas con tamaños superiores a los 100 nm. Los métodos físicos son los procesos en los cuales interviene un cambio físico y no cambia el estado químico del material. Dentro de dichos métodos se pueden mencionar: la mecano-síntesis, la evaporación térmica [57], el sputtering, la ablación láser [58], por mencionar algunos de los métodos que pueden ser utilizados [59]. Algunos de los inconvenientes de estos métodos son el alto costo de los equipos y los requerimientos técnicos.

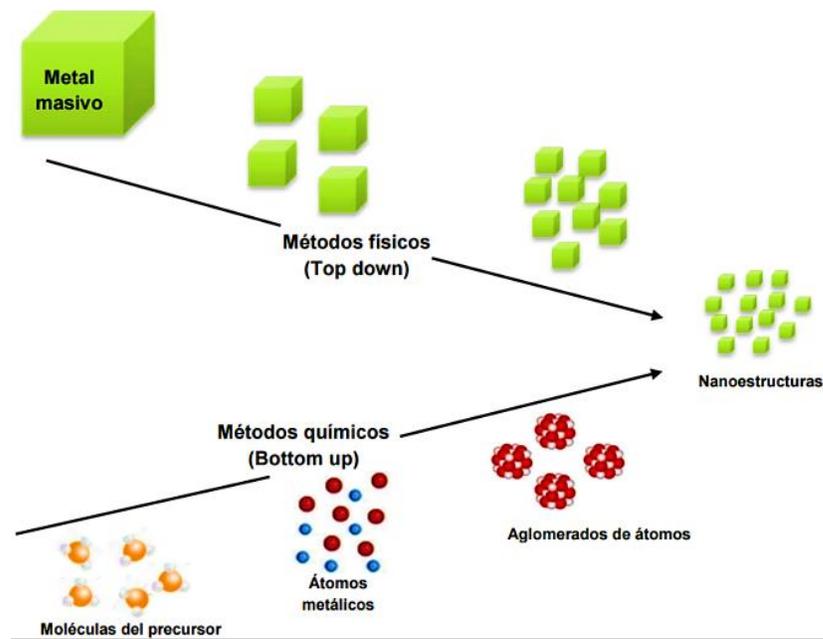


Figura 1.7 Representación esquemática de los procesos generales de fabricación de nanopartículas “top-down”, “bottom-up” [56]

Los métodos bottom-up son métodos con procesos químicos, nucleación y de crecimiento. Una ventaja que ofrece el utilizar los métodos químicos es su versatilidad para diseñar y sintetizar nuevos materiales, que pueden ser moldeados al producto final, aunque su principal ventaja se debe a que ofrecen una buena homogeneidad química. En la Figura 1.8 se muestra un esquema con

diferentes métodos para la síntesis de nanopartículas con las dos diferentes clasificaciones Bottom-up y top-down. Entre los métodos químicos se encuentran: el sol- gel [60], transición de fase [61], co-precipitación, reducción de sales metálicas, la polimerización [62], electroquímica [17], las reacciones en superficies sólidas, la reacción en superficie de matriz [63], electro- reducción [64], micelas inversas [65], etc.

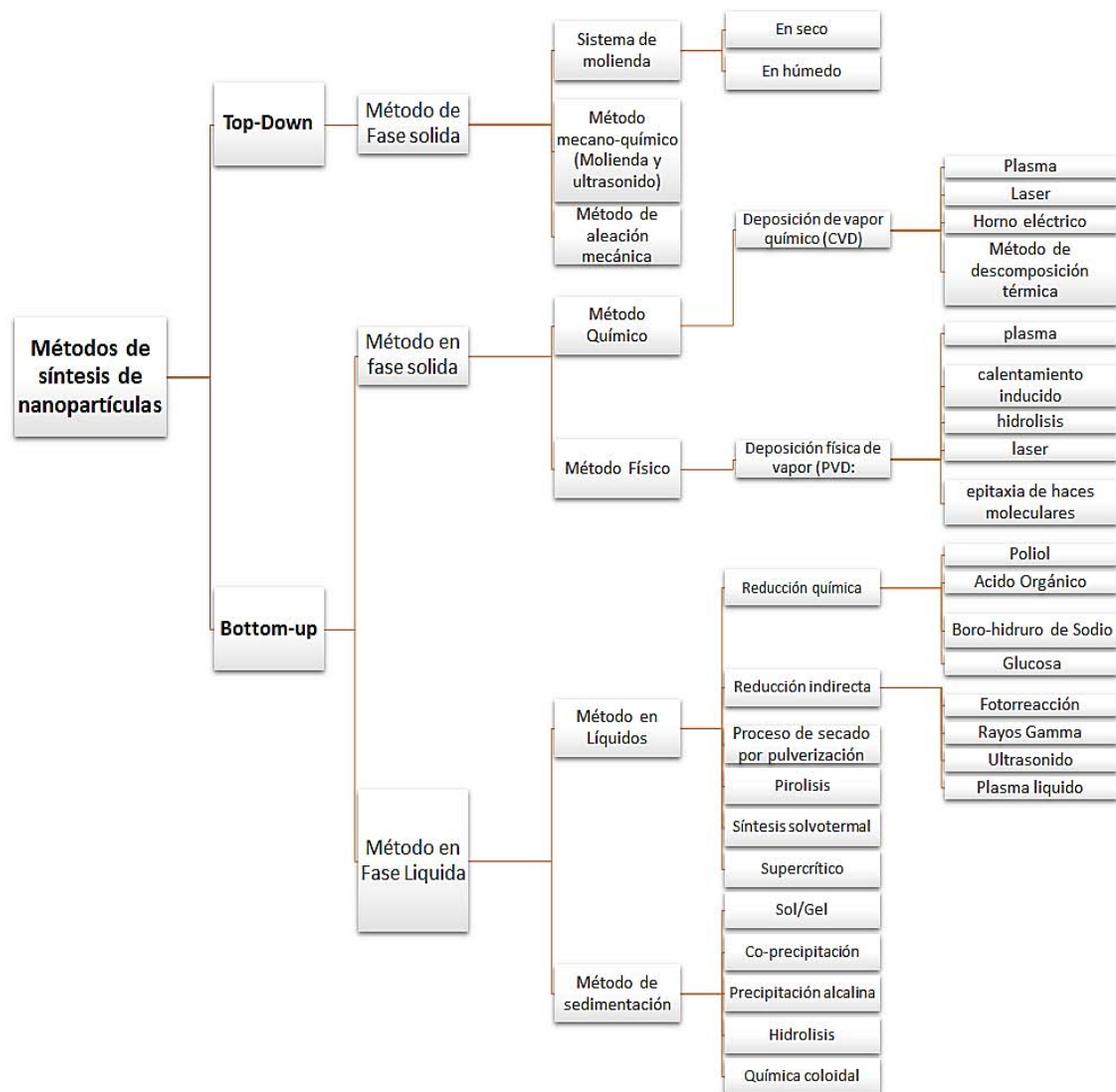


Figura 1.8 Métodos de síntesis de nanopartículas (Bottom-up y Top-down)

1.2.1 *Síntesis de nanopartículas metálicas*

La síntesis de nanopartículas metálicas mediante reducción de sales metálicas, es un método ampliamente usado para la síntesis de nanoestructuras. Una de las ventajas de utilizar soluciones coloidales para la preparación de materiales nanoestructurados es la homogeneidad del producto en cuanto al tamaño de nanopartícula, además se pueden obtener diferentes tipos de nanoestructuras tales como nano esferas, nanobarras, nanoprismas, etc. El mecanismo de formación de los materiales nanoestructurados está constituido por la reducción de la sal metálica a átomos metálicos, los átomos metálicos deberán subdividirse en clústeres y estos mediante un crecimiento continuo darán lugar a la formación de nanoestructuras, debido a que estas nanoestructuras poseen poca estabilidad, es necesario estabilizarlas mediante la adición de diferentes surfactantes y la fabricación en diferentes medios de crecimiento [66].

Por otro lado, el mecanismo de reducción y nucleación es afectado directamente por las diferentes condiciones en las que se realiza la síntesis, como pueden ser temperatura, pH de las soluciones, proporción molar entre el reductor y el precursor, etc. Las nanopartículas metálicas pueden presentar diversas formas, dependiendo de distintos factores como la ruta de síntesis empleada para su obtención, la naturaleza y cantidad de agente reductor en el caso de la síntesis química o biológica, así como del ion metálico precursor, por lo cual se presentan formas simples como cúbica o esférica, pero también existen otras más complejas, tales como, icosaedros o decaedros con caras y vértices bien definidos, o bien, con vértices truncados.

1.2.1.1 *Turkevich*

El método de Turkevich [67] es uno de los métodos más utilizados para la obtención de nanopartículas mono dispersas de oro con tamaño aproximado de 15 nm. Esta síntesis consta de diferentes pasos, el primer paso es la preparación de una solución con HAuCl_4 , la cual es calentada y reducida con citrato de sodio hasta observar un cambio en la coloración, dando lugar a partículas pequeñas (semillas) menores de 10 nm. Una característica distintiva en este método, es que los iones de citrato actúan como agente reductor y estabilizador al mismo tiempo [68, 69].

1.2.1.2 *Brust-Schiffrin*

El método de Brust- Schiffrin involucra una transferencia de fase de un medio acuoso a un medio orgánico, mediante un agente de transferencia de fase (bromuro de tetraoctilamonio) y subsecuentemente una reducción de un metal en presencia de un alcanotiol mediante la adición de Boro hidruro de Sodio (NaBH_4), dando como resultado nanopartículas con diámetro menor a 5 nm [70]. La idea general de este método es la preparación de nanopartículas a partir de dos reactivos separados espacialmente en dos fases inmiscibles. La velocidad de reacción entre el precursor metálico y el agente reductor estará limitada por el área de interface entre los líquidos y también por la intensidad de la transferencia de fase dada del medio acuoso al medio orgánico mediante una sal alkilamonio. La estabilidad y hidrofobización de los grupos formados en la interface se debe de la cobertura del metal con una monocapa de alcanotiol que reside en el medio no polar, en este caso Brust y Schiffrin utilizaron tolueno como medio no polar y bromuro de tetra-octilamonio como agente de transferencia de fase [68, 71].

1.2.1.3 Poliol

El método de Poliol fue desarrollado por Figlarz et al [72], el cual describe una ruta novedosa para la formación de nanopartículas con tamaño y forma controlada mediante la adición del agente protector polivinilpirrolidona (PVP), la reducción de metales (como el cobre, Au, Pd, Ag, etc.) en un poliol líquido, donde el poliol actúa como solvente, agente reductor y surfactante al mismo tiempo. Se puede utilizar diferentes tipos de alcoholes polivalentes (polioles) como etilenglicol, propilenglicol, etilenglicol, di-etilenglicol o tri-etilenglicol. Además el material precursor es re suspendido en el poliol líquido, que puede ser muy soluble como es el caso de los nitratos, cloruros y acetatos, o menos solubles como los óxidos e hidróxidos [73]. Además es bien sabido que la forma tomada por nanopartículas de metales nobles es determinada primero por el número de defectos incluidos en el proceso inicial de nucleación (seeds).

El proceso general para la fabricación de nanopartículas es muy simple y consiste en calentar la solución con poliol y mantenerla en agitación magnética a una temperatura dada. A medida que aumenta la temperatura, el potencial de reducción del glicol aumenta, lo que favorece la nucleación. Durante la reacción, los precursores metálicos se solubilizan en el diol, reduciéndose para formar los núcleos metálicos y así generar partículas mediante el aumento de la temperatura de reacción o la nucleación heterogénea al adicionar elementos externos como puede ser otro tipo de sal metálica[74]. Se podría decir como regla general que mientras más alta la temperatura del poliol, más rápido será la nucleación y se podrían nanopartículas del mismo tipo como nanocubos o nanoalambres, sin tener presentes otros tipos de nanopartículas en la misma síntesis.

1.2.1.4 *Síntesis por microondas*

La síntesis por microondas es una de las técnicas menos utilizadas, pero de gran utilidad, una de las ventajas que ofrece la síntesis por microondas es menor tiempo de síntesis y ahorro energético, cuando se compara con hornos convencionales. En este tipo de técnicas el calor es transferido de la solución a la mezcla. La síntesis de las nanopartículas es posible debido a la interacción de las microondas con las propiedades dieléctricas de la muestra. Aunado a la combinación con diferentes surfactantes podemos facilitar la reducción de sales metálicas para la obtención de nanopartículas [66].

1.2.2 *Estabilidad de las nanopartículas*

En la síntesis de nanopartículas existen múltiples factores que juegan un papel importante en la síntesis de nanopartículas metálicas y bimetálicas, los cuales influyen en la forma final, el tamaño y la estructura de las nanopartículas. Los factores más sobresalientes son los surfactantes, los agentes protectores y los precursores metálicos, dichos elementos actúan como estabilizantes. Las nanopartículas poseen un área superficial elevada con respecto a su masa, por lo que tienen un exceso de energía libre superficial con respecto a su energía de formación lo cual las hace termodinámicamente inestables y propicia el uso de estabilizantes en el proceso de síntesis para controlar la velocidad de reducción y crecimiento, evitando así la agregación. En nuestro caso, se desea modificar las concentraciones metálicas y las concentraciones del surfactante para obtener sistemas de nanopartículas anisotrópicas, con estructura pentagonal.

La estabilidad de las nanopartículas se puede clasificar en estabilidad por cargas y estabilidad estérica [75, 76]. La estabilidad electrostática se da a través de

la adsorción de iones a la superficie metálica electrofílica, mientras la estabilidad estérica consiste en rodear los centros metálicos por capas de materiales que son estéricamente voluminosos, tales como los polímeros y los surfactantes. La estabilidad electrostática se da cuando las partículas adquieren carga superficial al encontrarse en un solvente polar o en una solución electrolítica. Esto sucede por diferentes mecanismos (1) Adsorción preferencial de iones, (2) disociación de la carga de la superficie de la partícula, (3) sustitución isomórfica de iones, (4) acumulación o agotamiento de electrones en la superficie, (5) Adsorción física de partículas cargadas en la superficie. En cuanto a la estabilidad estérica, esta se da cuando las nanopartículas tienen como capa protectora a macromoléculas (ejemplo: polímeros como PVP, PVA), el efecto estérico será determinado por la concentración del dispersante (polímero) [75, 77].

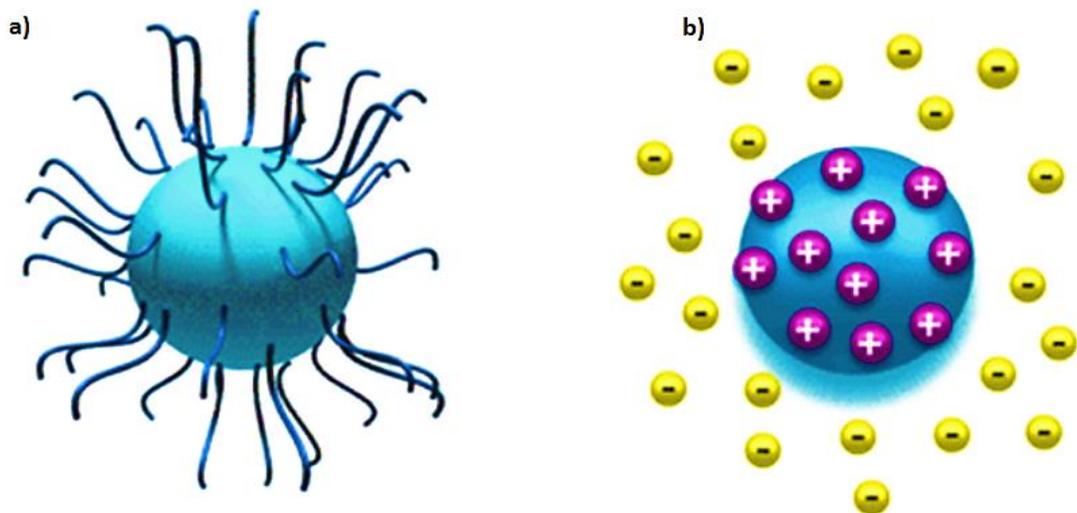


Figura 1.9 Representación esquemática de los tipos de estabilidad en las nanopartículas, a) estérica y b) electrostática [75].

La longitud de la capa protectora es uno de los parámetros que influye en la estabilidad de las nanopartículas, el grosor de la capa protectora dependerá de

la longitud de la cadena del agente protector y de la concentración del metal precursor, así como de la afinidad con el medio en el que se disuelve.

Los surfactantes (Agentes activos de superficie) son moléculas empleadas en la formación de nanopartículas como agentes protectores para controlar la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas, al reducir la tensión interfacial entre distintas sustancias[78]. Por definición los surfactantes son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases, además los surfactantes se componen de una cabeza hidrofílica (afín al agua) y una larga cola hidrofóbica (afín al aceite). A su vez pueden ser catalogados de acuerdo a la carga presente en la parte hidrofílica de la molécula: Surfactante aniónico, surfactante no iónico, surfactante catiónico, surfactante anfótero.

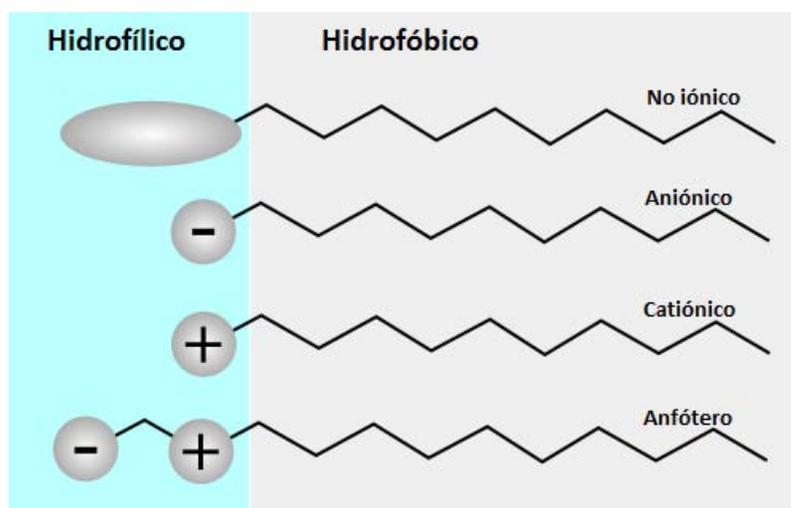


Figura 1.10 Clasificación de los surfactantes

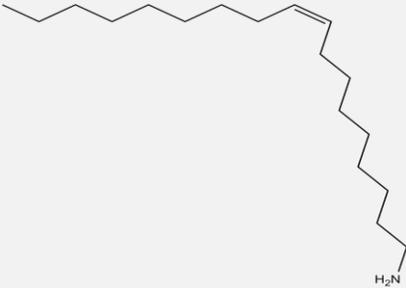
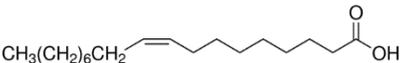
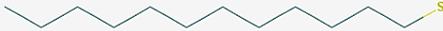
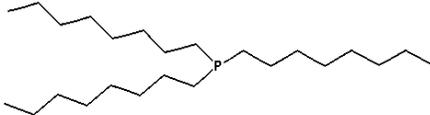
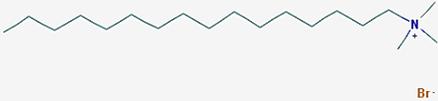
Los *surfactantes No iónicos*, son aquellos que en solución acuosa no se ionizan ya que poseen grupos hidrófilos de tipo alcohol, fenol, éter o amina. Mientras que los *surfactantes aniónicos* se disocian en un anión anfífilo y un catión. Los *surfactantes Catiónicos* se disocian en solución acuosa en un catión orgánico

anfífilo y un anión generalmente de tipo halogenuro. Los llamados *surfactantes anfóteros* son aquellos que presentan dos combinaciones dentro de la misma molécula, uno con carácter aniónico y otra de carácter catiónico.

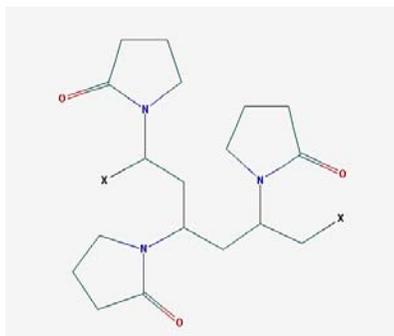
1.2.2.1 *Agentes de recubrimiento en la síntesis de nanopartículas en solución coloidal*

Existen diversos artículos referentes a la síntesis coloidal de nanopartículas, en los cuales podemos encontrar el uso del término surfactante, ligante o agente protector para referirse a las moléculas que ayudan en la estabilización de las nanopartículas. Además, estos artículos hablan acerca del efecto de los surfactantes en las nanopartículas[43, 76, 79-81], sugiriendo que los surfactantes son usados para mantener las nanopartículas dispersadas en el medio en que son contenidas. Un ejemplo claro de estos estudios son los grupos funcionales: como los tioles. Las moléculas del tiol se pueden utilizar como agentes dispersantes [43], la molécula 1-Dodecanetiol es usada para formar Monocapas de nanopartículas de diferentes materiales como el oro, además permiten la estabilización y dispersión de las nanopartículas, así como el control del tamaño en las nanopartículas.

Otros ejemplos de surfactantes comúnmente utilizados en las síntesis de nanopartículas son: Oleilamina (OLA), ácido oleico (OA), trioctilfosfina (TOP), dodecanotiol, bromuro de cetiltrimetilamono (CTAB), poli (N-vinil-2-pirrolidona) (PVP), alcohol polivinílico (PVA), y poli (amidoamina) (PAMAM), sólo por nombrar algunos. En la Tabla 1.3 podemos encontrar estructuras utilizadas para las diferentes síntesis de nanopartículas.

Nombre	Estructuras	Artículos reportados
<i>Oleilamina</i>		<ul style="list-style-type: none"> - Yang, Weiwei, et al. "A Nanoscale (2016)[82]. - De Roo, Jonathan, et al. ACS nano (2016)[83].
<i>Ácido Oleico</i>		<ul style="list-style-type: none"> - Fujita, Akito, et al. Physical Chemistry Chemical Physics 18.7 (2016): 5464-5470[84]. - Zhang, Ling, Rong He, and Hong-Chen Gu. Applied Surface Science 253.5 (2006): 2611-2617[85].
<i>Dodecanotiol</i>		<ul style="list-style-type: none"> - Brust, Mathias, et al. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 7 (1994): 801-802[43].
<i>trioctilfosfina</i>		<ul style="list-style-type: none"> - Talapin, Dmitri V., et al. Nano letters 1.4 (2001): 207-211[86].
<i>bromuro de cetiltrimetilamono</i>		<ul style="list-style-type: none"> - Sau, Tapan K., and Catherine J. Murphy. Langmuir 21.7 (2005): 2923-2929[87]. - Zhao, Xiaoli, et al. Environmental science & technology 42.4 (2008): 1201-1206[88].

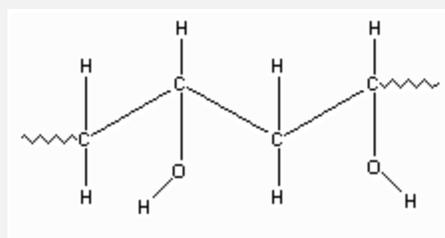
*Polivinil-
pirrolidona*



- Gasaymeh, Shawkat Salameh, et al. American Journal of Applied Sciences 7.7 (2010): 879-888[89].

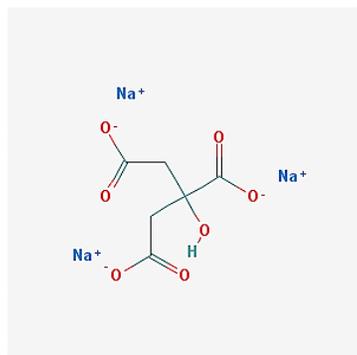
- Bharali, Dhruba Jyoti, et al. Journal of colloid and interface science 258.2 (2003): 415-423 [90].

*Polivinilalco
hol*



- VijayaáKumar, R. Journal of Materials Chemistry 10.5 (2000): 1125-1129[91].

*Citrato de
Sodio*

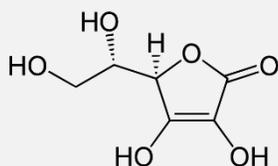


- Van de Broek, B., et al. une 13 (2016): 15 [92].

- Ojea-Jiménez, Isaac, et al. The Journal of Physical Chemistry C 114.4 (2010): 1800-1804 [93].

- Zhang, Zhe, et al. Nano Research 4.6 (2011): 599-611[94].

*Ácido
Ascórbico*



- Zhang, Lei, and Xiue Jiang. Journal of Electroanalytical Chemistry 583.2 (2005): 292-299[95].

<i>Hexadecilamina</i>		- Ajibade, Peter A., Damian C. Onwudiwe, and Makwena J. Moloto <i>Polyhedron</i> 30.2 (2011): 246-252. [96].
<i>Octadecilamina</i>		Green, Mark, and Paul O'Brien. <i>Chemical Communications</i> 3 (2000): 183-184[97].
		Chen, X. Y., J. R. Li, and Long Jiang. <i>Nanotechnology</i> 11.2 (2000): 108[98].

Tabla 1.3 Estructuras representativas de los agentes protectores más usados en las síntesis de nanopartículas [76].

La síntesis de nanopartículas en soluciones coloidales es un método favorable para el control del tamaño, forma y concentración de las nanopartículas mediante el uso de precursores metálicos que reaccionan con agentes reductores (surfactantes, ligantes, agentes de recubrimiento), apropiados para estabilizar a las nanopartículas y a su vez protegerlas de la agregación [76]. Los agentes de recubrimiento son a menudo utilizados como ligantes para formar complejos (metal-ligante) con los precursores metálicos, afectando así la reducción cinética[99-101]. Si la reducción del complejo (metal-ligando) es retardado, las semillas se ven termodinámicamente desfavorables tomando forma de nanoplatos, siendo este un típico caso crecimiento cinético controlado[102]. También, los agentes de recubrimiento poseen adsorción selectiva en

determinados planos cristalográficos, induciendo el crecimiento anisotrópico de los nanocristales [103-105].

1.2.2.2 *Nucleación en las nanopartículas*

La nucleación representa la primera etapa de cualquier proceso de cristalización. El mecanismo exacto del proceso de nucleación involucrado en la síntesis de nanopartículas metálicas sigue sin conocerse en su totalidad debido a las pequeñas escalas de longitud y tiempo a las cuales se lleva a cabo, así como a la variedad de sistemas en los que puede tomar lugar. Podemos dividir la síntesis en tres etapas distintas: 1) nucleación, 2) evolución de los núcleos dando lugar a la formación de semillas y 3) el crecimiento de las semillas en nanocristales.

La forma de una semilla es la que determina la estructura final de la nanoestructura, principalmente porque la cara preferencial que se forma, debe ser aquella que requiera menor energía. Las semillas pueden tomar diferentes formas en la etapa final del proceso de síntesis, así por ejemplo en la Figura 1.11 se muestra como una semilla monocristalina puede obtener una forma final de cubo o octaedro mediante la adición controlada de un agente de recubrimiento[106].

Los metales nobles cristalizan en una red cubica centrada en las caras (FCC por sus siglas en ingles), el teorema de Wulff (verificado experimentalmente), predice que una nanopartícula monocristalina de un metal noble adquiere la forma de un octaedro truncado. Sin embargo en una síntesis en solución, el producto a menudo adopta una forma diferente de un poliedro de Wulff, debido a las interacciones anisotrópicas de las diferentes caras en las nanopartículas, producidas por el agente de recubrimiento (capping agent) y los diferentes solventes utilizados [107].

Además, el conocimiento de la estructura cristalina provee información detallada para entender el crecimiento cristalino en los nanosistemas propuestos. En años recientes han sido reportados la relación entre la forma y las características internas como fallas de apilamiento, maclas entre otras, encontradas por lo general en nanoalambres y partículas decahedrales[108, 109].

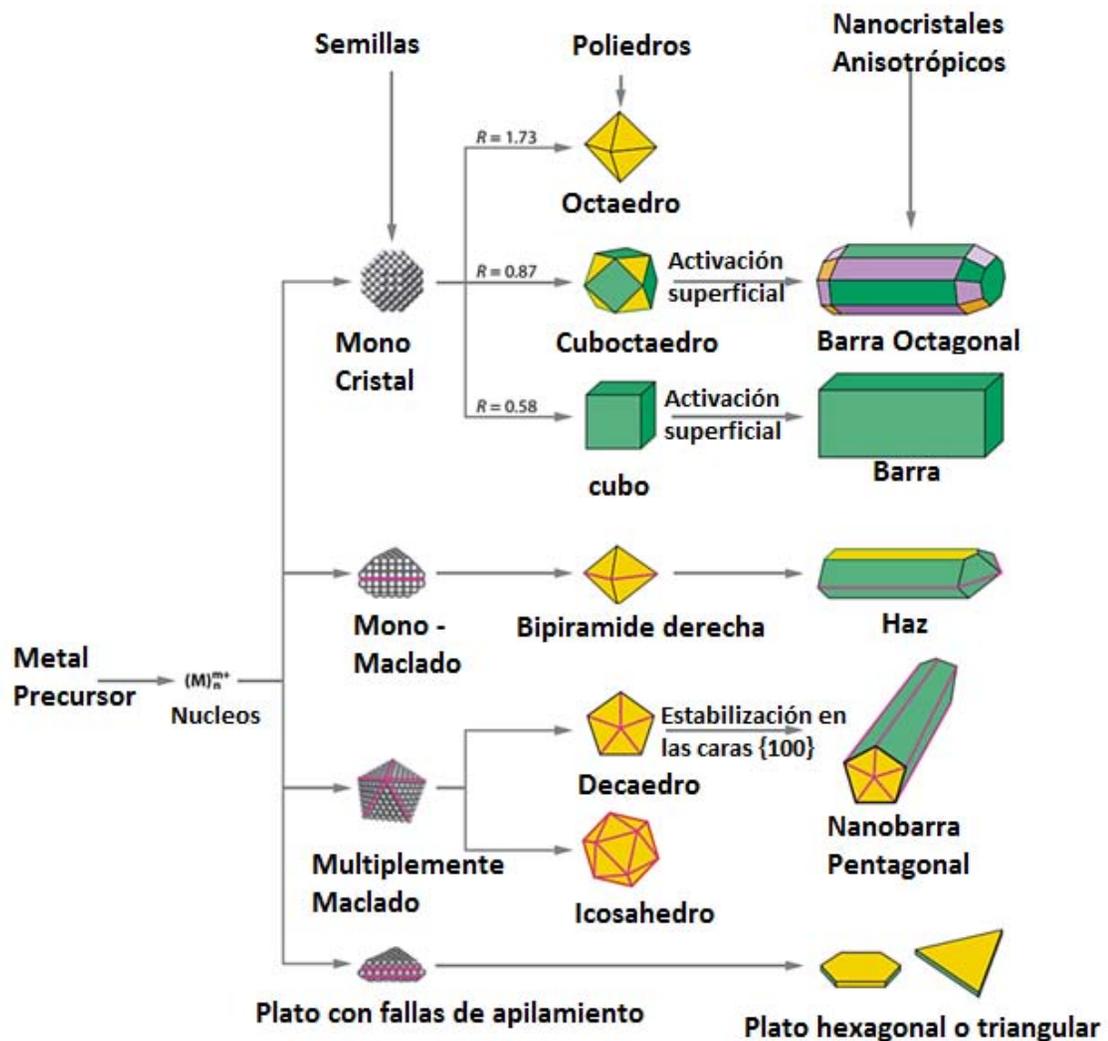


Figura 1.11 Esquema representativo de las diferentes posibles formas finales en las nanopartículas de metales nobles, en el cual se puede observar en primer lugar, el precursor es reducido para formar partículas pequeñas las cuales después funcionaran como núcleo. Una vez que el núcleo ha alcanzado cierto tamaño, estará listo para formar semillas, estas semillas pueden ser mono cristalinas, con una sola macla, de múltiples maclas o una estructura plana con fallas de apilamiento [106].

1.3 Técnicas de caracterización

La caracterización de los materiales nanoestructurados resulta compleja debido a que presentan al menos una de sus dimensiones inferior a los 100 nm y por tanto requieren Instrumentos sofisticados para su análisis. A continuación se describirán algunas de las técnicas de caracterización que fueron utilizadas en este trabajo: Espectroscopia de Absorción y Microscopia Electrónica de Transmisión.

1.3.1 *Espectroscopia de absorción*

El proceso de comparar dos haces luminosos de diferente longitud de onda (color), se denomina fotometría heterocromática. La espectrofotometría es uno de estos métodos, en el cual los dos haces que han de compararse se dispersan primero en espectros y después se comparan sucesivamente a través del espectro de luz. El instrumento que realiza esta función es el espectrofotómetro. Este instrumento proyecta un haz de luz monocromática a través de una muestra y mide la cantidad de luz que es absorbida por dicha muestra. El análisis de las frecuencias que son absorbidas por un sistema se hace irradiándolo con todas las frecuencias del espectro y detectando cuáles no lo atraviesan o lo hacen en forma atenuada. Este proceso nos permite obtener información sobre la naturaleza de la muestra.

El proceso de atenuación de la luz en la muestra puede deberse a tres procesos: absorción, reflexión o dispersión. En el caso de la absorción óptica, ésta se produce cuando la frecuencia de la luz que incide sobre la muestra es resonante con una transición del estado base a uno excitado de los átomos en el sólido.

En el caso de una partícula metálica, cuando una onda electromagnética incide sobre ésta, sus electrones comienzan a oscilar a una frecuencia igual a la de la onda, lo que conlleva a un proceso de dispersión (las cargas pueden ser aceleradas e irradiar energía en cualquier dirección) o a un proceso de absorción, donde se llevan a cabo excitaciones en las cargas y por lo tanto pueden convertir la energía de la onda electromagnética en energía térmica. La oscilación de la longitud de onda máxima depende de varios factores, entre los que destacan, la forma y el tamaño de la Nanopartícula, así como la naturaleza del medio que la rodea[110].

En espectroscopia el término luz no sólo se aplica a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas UV e IR, que son invisibles. En espectrofotometría de absorbancia se utiliza las regiones del ultravioleta (UV cercano, de 195 a 400 nm) y el visible (400 - 780 nm) (Figura 1.12).

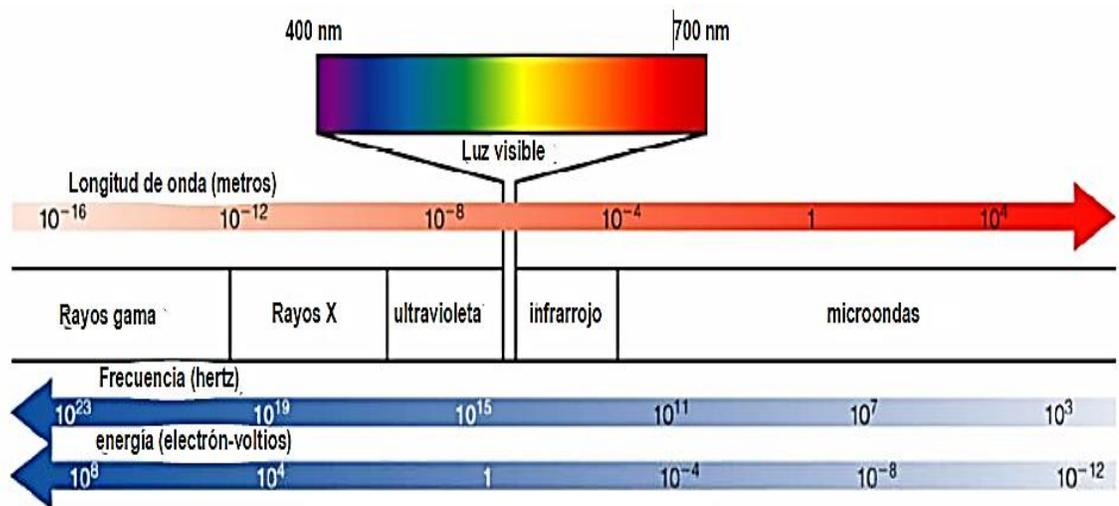


Figura 1.12 Espectro electromagnético [110].

La región UV es una región de energía muy alta, que puede provocar daño en el ojo humano. Los compuestos con dobles enlaces aislados, triples enlaces, enlaces peptídicos, sistemas aromáticos, grupos carbonilos y otros heteroátomos

tienen su máxima absorbancia en la región UV. Diversos factores como el pH, concentración de sal y el disolvente pueden alterar la carga de las moléculas, provocando desplazamientos de los espectros UV.

1.3.1.1 Transmitancia y Absorbancia

Cuando un rayo de luz de una cierta longitud de onda de intensidad I_0 incide perpendicularmente sobre una disolución de un compuesto químico que absorbe luz o cromóforo, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente (I_a) y dejará pasar el resto (I_t), de forma que se cumple: $I_0 = I_a + I_t$ (Figura 1.13).

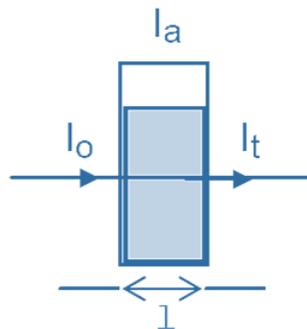


Figura 1.13 Transmitancia y Absorbancia

La transmitancia (T) de una sustancia en solución es la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega al detector una vez que ha atravesado la muestra, I_t , y la cantidad de luz que incidió sobre ella, I_0 , y se representa normalmente en tanto por ciento: $\% T = I_t/I_0 \times 100$. La transmitancia nos da una medida física de la relación de intensidad incidente y transmitida al pasar por la muestra. La relación entre $\%T$ y la concentración no es lineal, pero asume una relación logarítmica inversa [110].

La Absorbancia (A) es un concepto más relacionado con la muestra puesto que nos indica la cantidad de luz absorbida por la misma, y se define como el logaritmo de $1/T$, en consecuencia: $A = \log 1/T = -\log T = -\log I_t/I_o$. Cuando la intensidad incidente y transmitida son iguales ($I_o = I_t$), la transmitancia es del 100% e indica que la muestra no absorbe a una determinada longitud de onda, y entonces A vale $\log 1 = 0$. La cantidad de luz absorbida dependerá de la distancia que atraviesa la luz a través de la solución del cromóforo y de la concentración de éste.

1.3.1.2 Ley de Lambert-Beer

La ley de Lambert-Beer establece que la absorbancia está directamente relacionada con las propiedades intrínsecas del analito, con su concentración y con la longitud de la trayectoria del haz de radiación al atravesar la muestra. La expresión matemática de la ley de Lambert-Beer es:

$$A = C \cdot \epsilon \cdot L$$

Donde:

A = Absorbancia de la muestra

C = Concentración del cromóforo

L = Longitud del paso óptico que contiene la muestra

ϵ = Absorptividad molar. Depende del cromóforo en sí mismo, de λ y de las condiciones de medida (pH, T...). Ya que la absorbancia es adimensional las unidades son $\text{concentración}^{-1} \text{ longitud}^{-1}$.

La ley de Lambert-Beer se cumple para soluciones diluidas; para valores de c altos, ϵ varía con la concentración, debido a fenómenos de dispersión de la luz, agregación de moléculas, cambios del medio, etc.

1.3.1.3 Espectrofotómetro

El análisis de las nanopartículas fue llevado a cabo en un espectrofotómetro marca Varian modelo Cary 5000. Para ello, el espectrofotómetro cuenta con un equipo de análisis de doble haz para muestras líquidas y el software necesario para el control del instrumento y la representación de datos enviados por el detector. Los parámetros del espectrofotómetro son ajustados para obtener el mejor análisis posible. Todos los espectrofotómetros están compuestos de la siguiente manera:

1. Una fuente de energía radiante, por lo general una lámpara de deuterio y tungsteno.
2. Un monocromador para la selección de radiaciones de una determinada longitud de onda.
3. Para medir en UV se deben usar cubetas o tubos, de cuarzo o sílice fundido, ya que el vidrio no transmite la radiación UV.
4. Un detector de luz y un amplificador, convierte las señales luminosas en señales eléctricas.
5. Un sistema de lectura de datos.

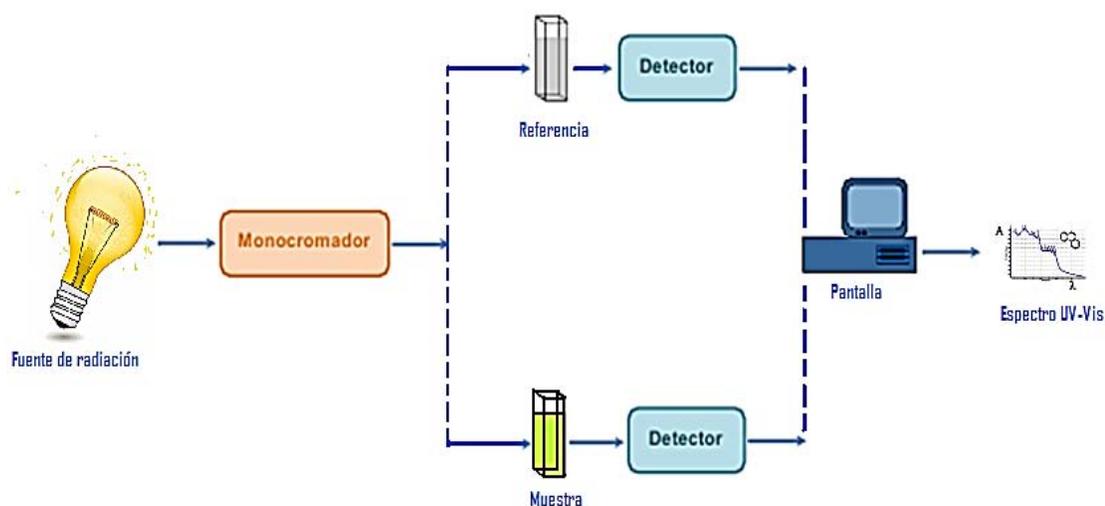


Figura 1.14 Espectrofotómetro de dos haces. Uno atraviesa la muestra y el otro nos sirve de referencia.

Desde el punto de vista operativo, el primer paso es seleccionar la fuente de luz y longitud de onda a la que se va a realizar la medida. Hay espectrofotómetros de un solo haz (con una sola celdilla para alojar la cubeta con la muestra) y de doble haz como se muestra en la Figura 1.14 (con dos celdillas para dos cubetas). Se mide primero la Absorbancia del disolvente (conocido como blanco) y al que se le asigna el valor de cero mediante el ajuste del mando, de forma que la intensidad incidente y transmitida sean iguales ($I_o = I_t$), y por tanto la Absorbancia es cero. A continuación se pone en la celdilla la cubeta con la muestra y se lee la absorbancia de ésta.

1.3.2 Microscopia Electrónica

Con ayuda de la Microscopia Electrónica se busca caracterizar las nanopartículas obtenidas, confirmar su producción y determinar su forma, tamaño y estructura; con base en micrografías a baja y alta resolución y en el análisis de su patrón de difracción. La microscopía, en sí, es la técnica de producir imágenes visibles de estructuras o detalles microscópicos que no somos capaces de percibir a simple vista. En general, se clasifican a los microscopios en Ópticos

y Electrónicos, dependiendo de la fuente de iluminación que utilicen. En un microscopio óptico, la fuente de iluminación son fotones (luz) y se ocupan lentes de algún material transparente para generar la imagen [111]. El microscopio electrónico surge debido a que el microscopio óptico tiene un límite de resolución que ya no puede ser mejorado, es por ello que fue indispensable encontrar una nueva fuente de iluminación para superar esta limitación. Se utilizó por lo tanto, una fuente de radiación con una longitud de onda menor: los electrones. La forma de operación de un microscopio electrónico es análoga a la de un microscopio óptico.

1.3.2.1 Microscopia Electrónica de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés Trasmision Electron Microscopy) dispone de un cañón de electrones (fuente de iluminación) el cual produce el haz de electrones, cuenta con un sistema lentes condensadoras cuya función es enfocar el haz sobre el objeto, lentes objetivas, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el TEM (Figura 1.15); las demás son lentes electromagnéticas. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen diferentes tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Entre estas señales, se encuentran los electrones que logran atravesar la muestra, conocidos como electrones transmitidos [112]. Éstos nos permiten construir una imagen de la muestra y nos dan información estructural de la misma. Si enfocáramos ahora el plano focal de la lente objetiva en lugar de enfocar el plano imagen, lo que observaríamos sería un arreglo de puntos brillantes alrededor de un punto central. Estos puntos luminosos son haces difractados y transmitidos, conocidos en su conjunto como

patrón de difracción. La Figura 1.16 muestra una imagen de transmisión con su respectivo patrón de difracción electrónico. Este patrón de difracción contiene información estructural de la muestra, lo que nos permitirá conocer el tipo de fase que presentan las nanopartículas producidas.

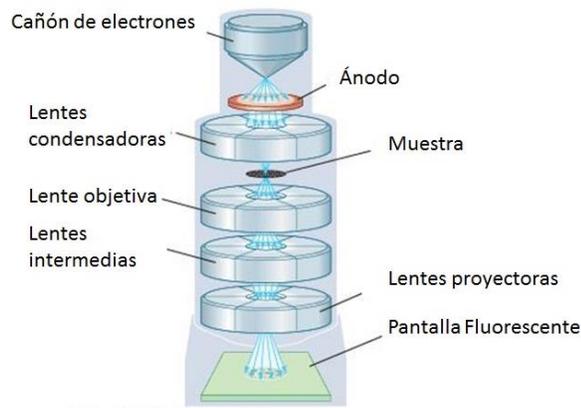


Figura 1.15 Esquema de un equipo TEM [69].

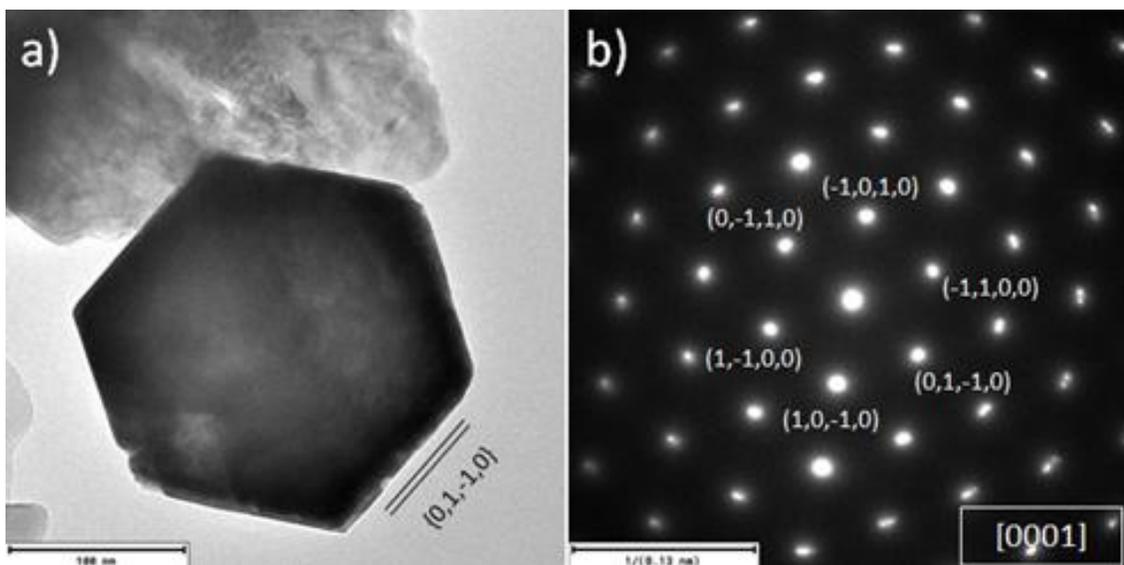


Figura 1.16 (a) Micrografías TEM de una partícula de ZnO, (b) Patrón de difracción indizado mostrando los diferentes planos de difracción.

1.3.2.2 Microscopia electrónica de Barrido

El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido SEM (por sus siglas en inglés Scanning Electron microscopy) está dado en términos generales de la siguiente manera, primero se genera un haz de electrones de alta energía (o electrones incidentes EI) y se usa un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir sobre la muestra a manera de barrido, la cual a su vez genera electrones secundarios y retro-dispersados, esto como respuesta al impacto electrónico. Los electrones que chocan con la muestra son detectados mediante un detector de estado sólido que registra la cantidad de electrones detectados y lo convierte en una señal digital que se interpreta como intensidad de color, para construir una imagen. Estos electrones secundarios y retrodispersados son las señales más comúnmente usados para la formación de imágenes en el SEM. Los electrones secundarios nos dan información de la morfología y topografía de las muestras, mientras que los electrones retrodispersados pueden darnos información sobre diferentes fases presentes en la muestra. A su vez, debido a la fuerte interacción de los electrones con la muestra, se producen rayos X característicos los cuales pueden ser detectados y nos dan información química de la muestra en estudio. En la Figura 1.17 presenta un esquema del SEM y en la Figura 1.18 una imagen adquirida en el SEM [113].

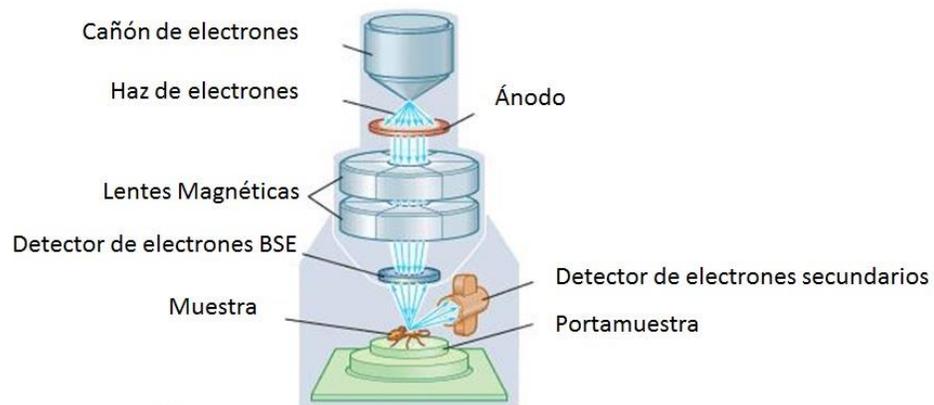


Figura 1.17 Esquema de un equipo SEM.

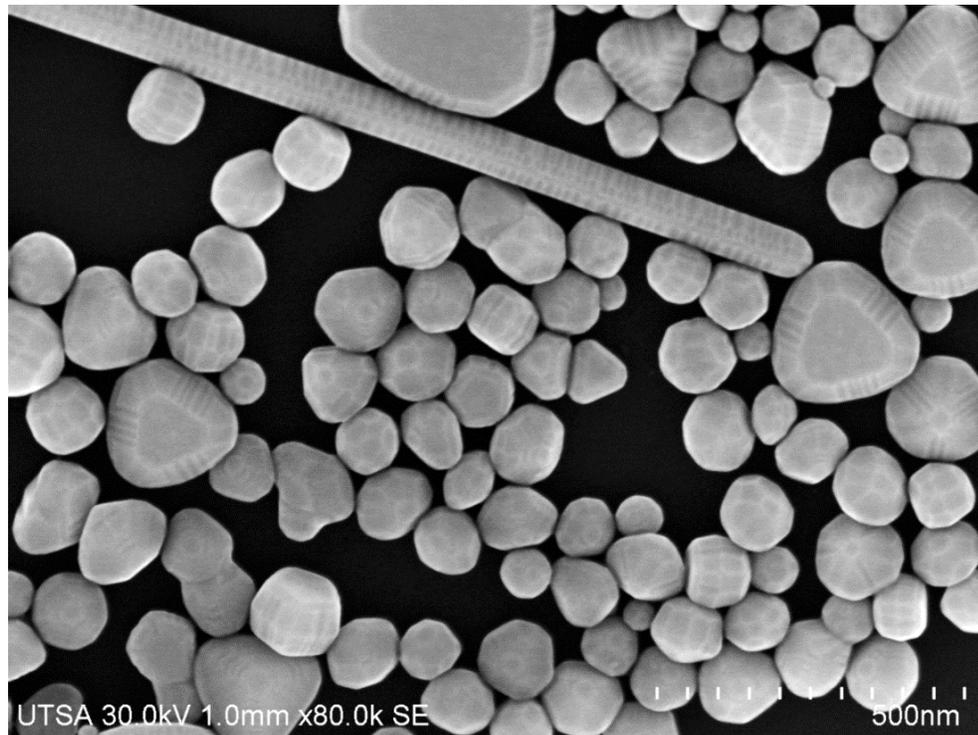


Figura 1.18 Micrografía SEM de nanopartículas de oro.

1.3.2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión y Barrido (STEM).

La microscopia electrónica de transmisión y barrido (STEM, por sus siglas en inglés) tiene su fundamento básico similar al del microscopio electrónico de barrido (SEM), pero combina a la vez el modo de transmisión. A diferencia de la microscopia electrónica de transmisión convencional donde la muestra es irradiada con un haz de electrones amplio y paralelo, en STEM un haz convergente de electrones es enfocado en una pequeña área sobre la muestra a modo de barrido. Los haces transmitidos son entonces detectados ya sea por un detector de campo claro (BF, por sus siglas en inglés), es decir, aquellos electrones transmitidos con un ángulo pequeño respecto al eje óptico, o por un detector anular de campo oscuro (ADF, por sus siglas en inglés), electrones que sufrieron

una mayor desviación de su trayectoria original (~10-100 mrad). El principio básico de la operación en modo STEM se presenta en la Figura 1.19.

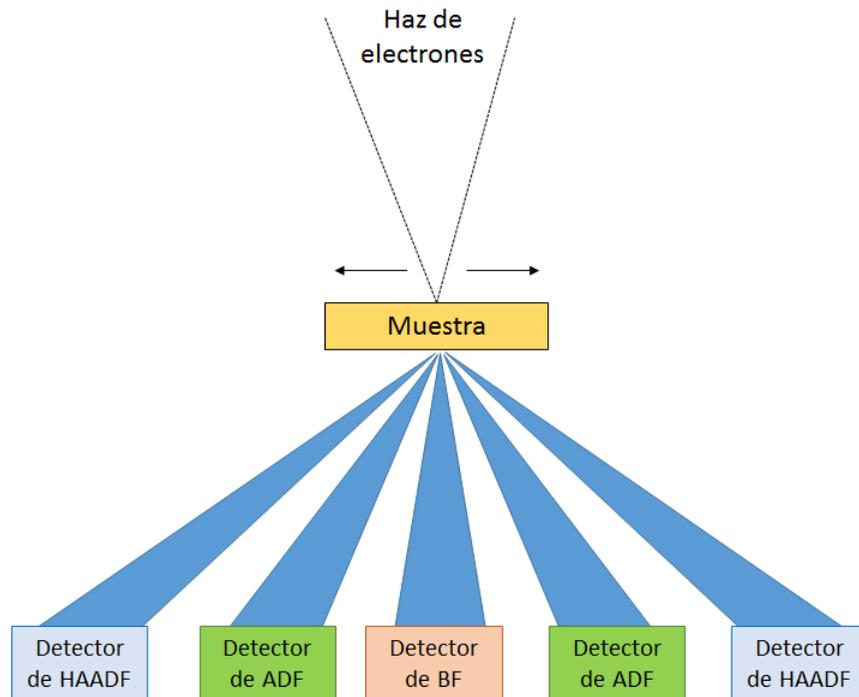


Figura 1.19 Principio del funcionamiento del modo STEM.

Así también, un detector de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF, por sus siglas en inglés) colecta los electrones dispersados a un mayor ángulo (> 100 mrad). La técnica de HAADF tiene una gran ventaja, ya que la dispersión de electrones es relacionada directamente con el número atómico (Z) de los elementos presentes en la muestra, la cual no necesariamente debe ser cristalina. Esta técnica es también conocida como contraste Z , ya que la dependencia del contraste es aproximadamente Z^2 . Así, zonas de la muestra con mayor número Z tendrán mayor contraste en una imagen de HAADF-STEM, mientras que átomos más ligeros tendrán mucho menor contraste. La resolución en este modo es directamente afectada por el tamaño del haz incidente el cual es formado por las lentes condensadoras. La resolución en modo STEM está dada entonces por [114]:

$$\rho = 0.43Cs^{1/4}\lambda^{3/4}$$

De esta expresión, es claro que la resolución espacial puede ser mejorada disminuyendo tanto la aberración esférica (C_s) como la longitud de onda de los electrones incidentes (λ). Actualmente, la resolución espacial en modo STEM es menor a 1 Å (0.78 Å para un JeolARM200F, por ejemplo). En la Figura 1.20 se muestra una imagen en modo HAADF-STEM de una lámina de Disulfuro de Molibdeno (MoS_2), donde fácilmente se puede discernir entre los átomos de Mo (mayor Z) y del S (menor Z). Un modelo atómico se muestra a la derecha en comparación.

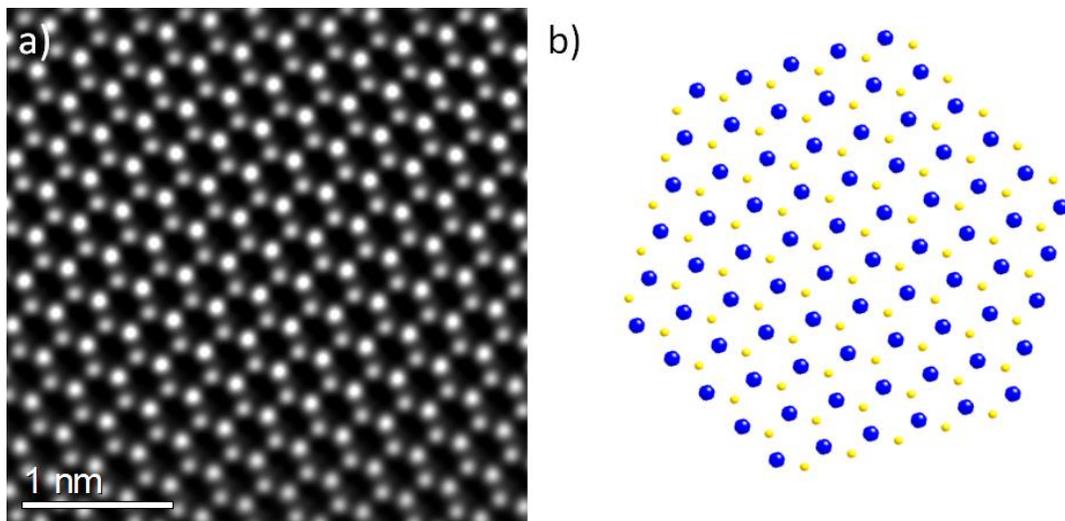
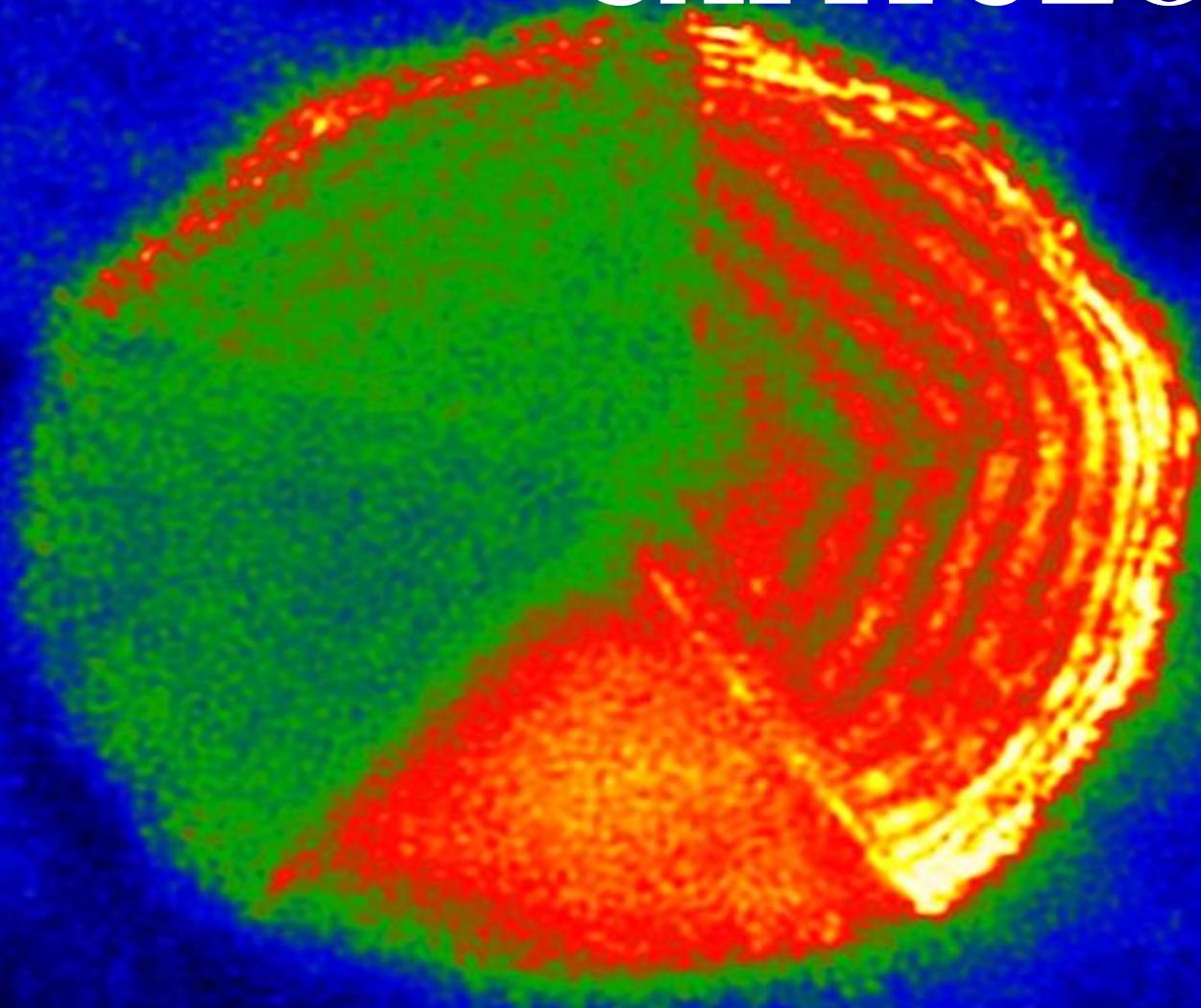


Figura 1.20 (a) Imagen HAADF-STEM de una lámina de disulfuro de molibdeno, (b) Modelo atómico del MoS_2 .

CAPITULO 2



Método experimental

2 MÉTODO EXPERIMENTAL

En este capítulo, se describen los métodos experimentales de síntesis de nanopartículas con simetría pentagonal de Oro-Cobre (AuCu), Ag-ZnO y de nanopartículas de Oro con forma de tipo Barril.

2.1 Nanopartículas anisotrópicas con simetría pentagonal de Oro-Cobre

2.1.1 *Síntesis de Nanoestrellas de Oro – Cobre (Rounded Nanostars).*

Para la síntesis de nanopartículas pentagonales de Au-Cu, se usaron sales metálicas de ácido tetracloroaurico ($\text{HAuCl}_4 (3\text{H}_2\text{O})$), Cloruro de Cobre (II) dihidratado (CuCl_2) disueltas en etanol, y Oleilamina (OLA) ($\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH} (\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$) como agente reductor y estabilizante. Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich de grado reactivo. En la Figura 2.1 se muestra el esquema del proceso general para la síntesis de nanoestrellas redondeadas y su proceso de purificación.

El protocolo de síntesis se describe a continuación: 20 mL de aceite mineral fue calentado a 130°C . Se preparó una mezcla de las sales metálicas y el reductor a temperatura ambiente con 0.3 ml de HAuCl_4 (50 mM) y 0.3 ml de CuCl_2 (100 mM) las cuales fueron adicionadas a la solución de 4 ml de OLA (en un vial de 20 ml con 2.5 cm de diámetro) homogeneizando la solución, la mezcla fue calentada por dos horas en el baño de aceite sin agitación magnética. El color final obtenido es café, dicha coloración indica que se obtuvieron nanopartículas de AuCu con simetría pentagonal. Posteriormente las nanopartículas son purificadas mezclando 2 mL de nanopartículas de Au-Cu con 3 mL de cloroformo/Etanol (1:1), centrifugando a 3000 rpm por 30 minutos, se repite este procedimiento por

dos veces. Las nanopartículas de Au-Cu son re-dispersadas en etanol para poder caracterizarlas.

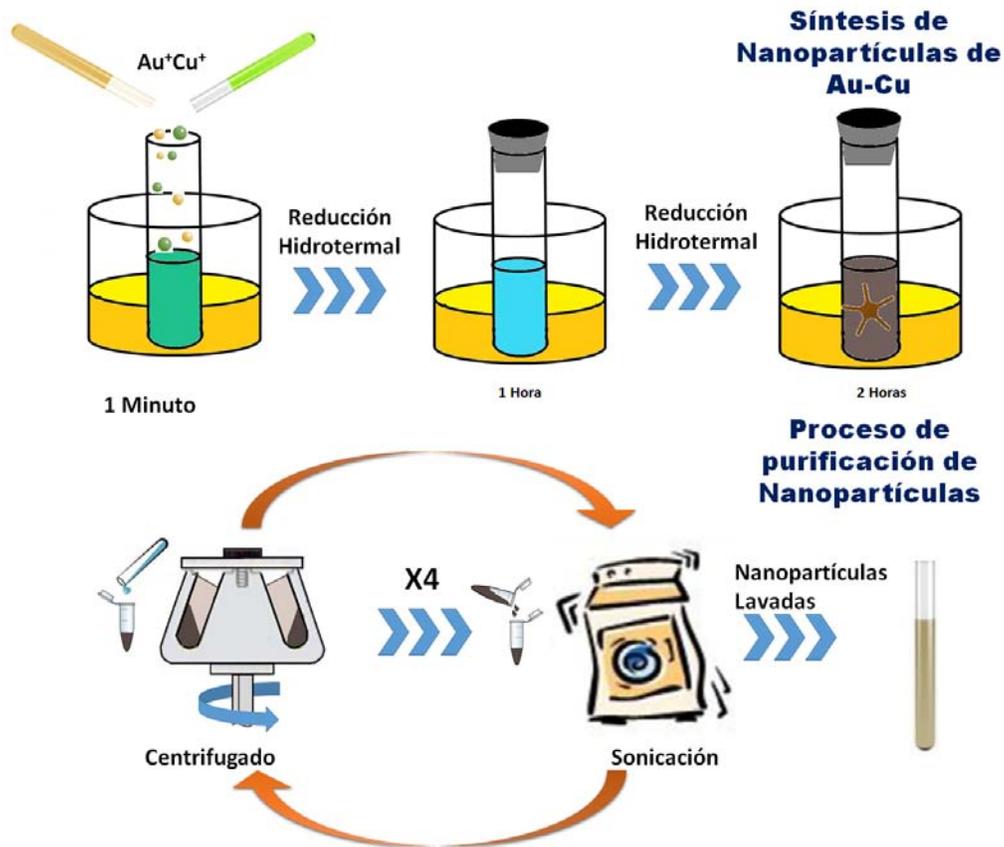


Figura 2.1 Proceso de síntesis y purificación de nanopartículas pentagonales de Au-Cu.

Posteriormente las nanoestrellas obtenidas fueron caracterizadas por Espectrofotometría (espectros de absorción), Microscopía Electrónica de Transmisión convencional (HRTEM) y de Barrido (STEM), con técnicas de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS).

2.1.2 Síntesis de Nanoestrellas de Oro-Cobre (Pointed Nanostars).

El método de síntesis que se utilizó para producir nanopartículas con forma de tipo estrella de mar, es un método propuesto por He, Rong, et al. [115]. Para la síntesis de nanopartículas pentagonales de Au-Cu se usaron, sales metálicas de ácido tetracloroaurico (HAuCl_4) y Cloruro de Cobre (II) di hidratado (CuCl_2) disueltas en agua, además se utilizó Hexadecilamina (HDA), ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$) como agente protector y estabilizador, para terminar de formar las nanopartículas con forma pentagonal se utilizó glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) como agente reductor. Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich de grado reactivo. Las nanoestrellas de AuCu son sintetizadas usando el procedimiento propuesto por He, Rong, et al. [115] con algunas modificaciones. En la Figura 2.2 se muestra el esquema del proceso general para la síntesis de nanoestrellas redondeadas y su proceso de purificación.

En la síntesis de nanoestrellas de AuCu se calientan en 20 mL de aceite mineral a 100°C hasta homogeneizar su temperatura. Posteriormente 45 mg de HDA son disueltos en 4 mL de agua desionizada y sonicando por 30 min, hasta obtener una textura pastosa de color blanco. La mezcla de la solución se realizó agregando 0.3 ml de HAuCl_4 (100 mM) y 0.3 ml de CuCl_2 (100 mM) a la solución de HDA a temperatura ambiente (en un vial de 20 ml con 2.5 cm de diámetro). Las sales metálicas y la solución de HDA fueron mezcladas por 5 minutos con agitación magnética hasta homogeneizar la solución, posteriormente la mezcla fue introducida al baño de aceite caliente, después de unos minutos se observan los diferentes cambios de colores en la solución pasando de verde a azul cielo, cuando la solución cambio a azul cielo, fueron adicionados 0.3 ml de glucosa (1M) y se mantuvo por 20 minutos en agitación magnética a la misma temperatura con el vial cerrado, pasado este tiempo se incrementó la temperatura a 150°C por 10

minutos más, la solución cambio de color a purpura-marrón, esto es un indicativo de la formación de las nanoestrellas de AuCu con terminación en punta.

Las nanopartículas fueron purificadas mezclando 2 mL de nanopartículas de AuCu con 3 mL de agua y centrifugando a 6000 rpm por 5 minutos, se removió el sobrenadante y se adicionaron 5 ml de etanol, este procedimiento se repite cuatro veces más. Las nanopartículas de AuCu fueron re-dispersadas en etanol para su posterior caracterización por Espectrofotometría (espectros de absorción), Microscopía Electrónica de Transmisión convencional (HRTEM) y de Barrido (STEM), con técnicas de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS).

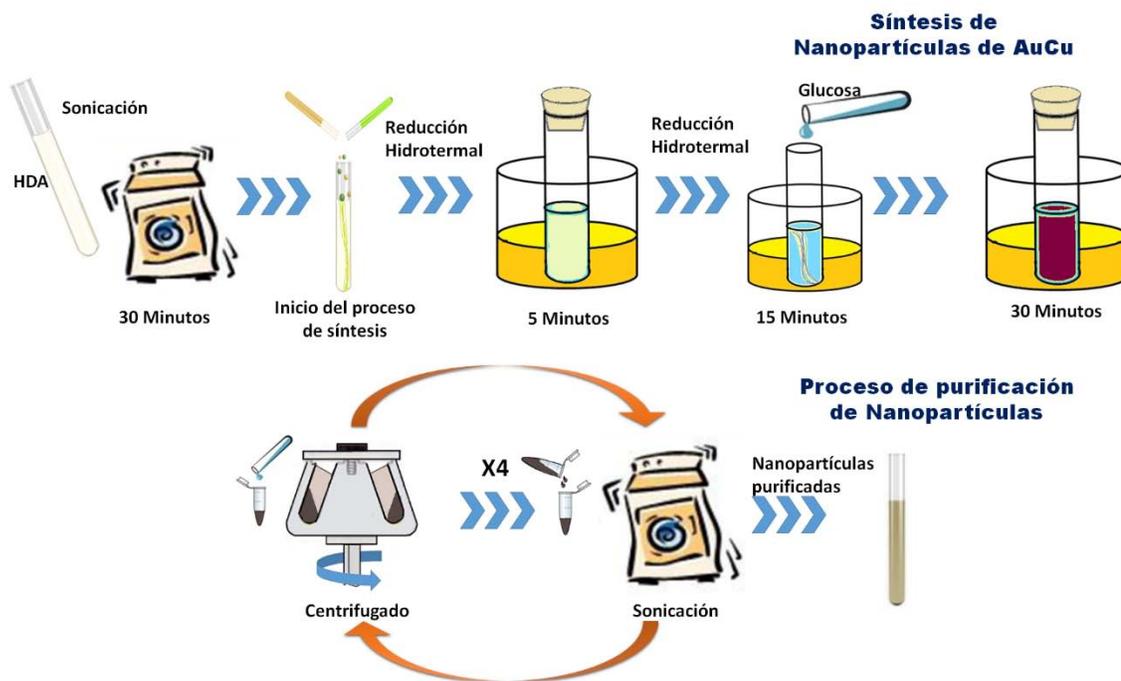


Figura 2.2 Proceso de síntesis y purificación de Nanopartículas pentagonales de AuCu.

2.2 Nanopartículas Anisotrópicas con simetría pentagonal de Ag-ZnO.

El método de síntesis utilizado para la producción de Ag-ZnO es parte de los métodos químicos, el cual se realiza en etapas, mediante la combinación del método de Poliol y la síntesis de nanopartículas por medio de microondas. La primera etapa consiste en sintetizar Nanoalambres de Plata (Ag NWs) por el método del Poliol. Para ello, se calienta la disolución de la sal metálica en poli (etilenglicol), donde el etilenglicol actúa como solvente y agente reductor al mismo tiempo [79, 116]. La segunda parte consiste en un auto-ensamblaje de barras de ZnO y Ag NWs por medio de microondas. La Figura 2.3 muestra el esquema del proceso general para la síntesis de nanopartículas de Ag-ZnO.



Figura 2.3 Proceso de síntesis y purificación de nanopartículas pentagonales de Ag-ZnO.

Primera etapa: En la síntesis de Nanoalambres de plata se usaron los siguientes reactivos etilenglicol (EG), Nitrato de Plata (AgNO_3), Polivinilpirrolidona (PVP 55000, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$). Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich de grado reactivo. Los Nanoalambres de Plata son sintetizados mediante el método Poliol, fueron calentados 5 mL de etilenglicol a 160°C por 1 hora, posteriormente fueron inyectados simultáneamente dos soluciones, una con 3 ml de AgNO_3 (94 mM) disueltos en etilenglicol y otra solución con 3 ml de PVP 55000 (144 mM) mezclada con 0.020 Mm de FeCl_3 , manteniendo en agitación magnética por 40 a 60 min, hasta que la solución cambie de amarillo a gris platinado, siendo el color, el indicativo de la formación de Ag NWs.

Segunda etapa: Para la síntesis de Ag-ZnO se usaron los siguientes reactivos Acetato de Zinc (Zn (Ac)) y Hexametilentetramina (HMT) ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) disueltos en agua desionizada. Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich de grado reactivo. La solución de crecimiento 1 para el autoensamblaje de Ag-ZnO se preparó conservando la relación molar 1:1 entre el ZnAc (5-25 mM) y el HMT (5-25 mM) en 15 mL de agua desionizada, después fueron agregados $200\ \mu\text{L}$ de AgNWs y $20\ \mu\text{L}$ de NaCl a la solución de crecimiento mezclándola por 1 minuto. La solución de crecimiento fue colocada en un microondas ETHOZ EZ con 2.5 GHz de frecuencia, calentándola a 90°C durante 30 minutos a una potencia de 700 W.

Tercera etapa: Para la solución de crecimiento 2, se prepararon partículas pequeñas (semillas) de ZnO, las cuales fueron sintetizadas en un vial de 20 mL, preparando una solución de Zn (ac) (18.5 mM) y HMT (30 mM) disueltas en 5.4 mL de metanol formando una solución transparente. La solución es sonicada y

calentada a 60°C por media hora, al término de este proceso se obtuvo una solución de color blanco, indicando la formación de las semillas de ZnO.

La solución de crecimiento 2, se realizó en dos pasos, primero combinando la solución de crecimiento 1 junto con las semillas producidas previamente, balanceando por una hora, con la finalidad de homogenizar la distribución de las semillas de ZnO sobre las estructuras de Ag-ZnO. Posteriormente la segunda solución de crecimiento fue preparada con Zn(ac) (3.125 mM) y HMT (3.125 Mm) en 15 mL de agua desionizada, a la cual se le adiciono el precipitado de la mezcla formada de semillas de ZnO adheridas a las estructuras de Ag-ZnO. La solución de crecimiento 2 fue colocada en el microondas calentándola a 90°C a una potencia de 700 W durante 30 minutos de radiación.

La muestra de crecimiento 2 fue purificada con agua desionizada dejándola reposar por 24 horas para remover el exceso de HMT. Se caracterizó por espectrofotometría (espectros de absorción), Microscopía Electrónica de Transmisión convencional (HRTEM), microscopía de Barrido (STEM).

2.3 Nanopartículas de Oro con simetría pentagonal y forma de tipo barril

El método de síntesis utilizado es parte de los métodos químicos. Se utilizara el método de Poliol el cual consiste en la disolución de la sal metálica en etilenglicol y polivinilpirrolidona, donde el etilenglicol actúa como solvente y agente reductor al mismo tiempo [116]. En la síntesis de nanopartículas pentagonales de forma de tipo barril se usaron los siguientes reactivos etilenglicol (EG), ácido tetracloroaurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), nitrato de plata (AgNO_3), Polivinilpirrolidona (PVP $M_w = 55000$, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$). Todos los reactivos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich de grado reactivo.

Las nanopartículas de oro se sintetizaron también por el método Poliol. El procedimiento se describe a continuación: se calentaron 3 mL de etilenglicol con PVP (0.627 M) a 160°C por 40 min, manteniendo la solución en agitación magnética. Posteriormente se adiciono AgNO_3 (0.138ml, 0.6mM), después de tres minutos alícuotas de HAuCl_4 (0.162 mL, 2.5 mM) son adicionadas cada 7 segundos entre gota y gota, la solución se torna roja y finalmente cambia a rojo vino.

La solución de crecimiento se mantiene por 10 minutos más y se enfría a temperatura ambiente. La purificación de las nanopartículas de oro se realizó tomando 1 mL de la solución final mezclándola con 11 mL de acetona, centrifugando por 6000 rpm durante 5 minutos, el producto colectado fue re-dispersado en 1 mL de etanol, mezclado con 8 mL de acetona, centrifugando nuevamente a 6000 rmp por 5 minutos, este proceso se repitió por 10 veces, asegurando así la purificación de las nanopartículas. La caracterización de las nanopartículas obtenidas fue realizada Microscopía Electrónica de Transmisión

convencional (HRTEM) y de Barrido (STEM), con técnicas de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF) y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS).

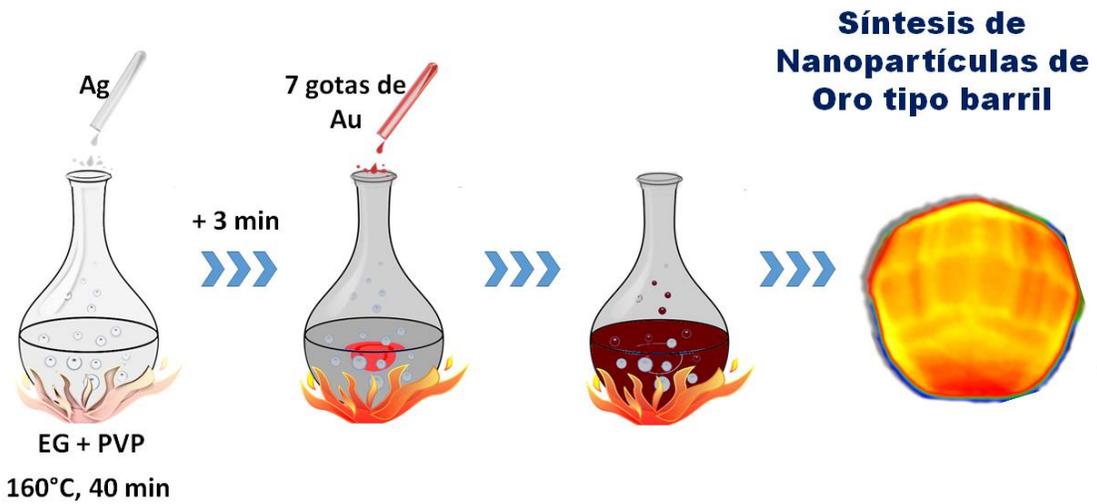


Figura 2.4 Síntesis de Nanopartículas pentagonales de Oro con forma de tipo barril.

CAPITULO 3

3 ANÁLISIS Y RESULTADOS

3.1 Nanopartículas de Au-Cu con simetría pentagonal (Nano-estrellas).

En la naturaleza existen múltiples ejemplos de organismos que presentan simetría pentagonal en forma de estrella, desde virus, peces, plantas, etc [117]. Este tipo de estructura les permite una mayor interacción con su medio ambiente lo cual facilita su mejor adaptación. En metales, la simetría pentagonal se observa principalmente en precipitados y quasicristales. A escala nanométrica, los nanocristales con estructura ramificada se reportaron por primera vez para oro puro [118-120], y posteriormente para diferentes metales [121-123]. Las nanoestructuras ramificadas debido al tipo de superficie expuesta que presentan poseen propiedades interesantes aplicables a distintas áreas como catálisis, óptica, y biomedicina. Este tipo de estructura puede ser obtenida controlando la naturaleza y concentración de los agentes de reducción y recubrimiento, así como la temperatura de reacción, que afecta directamente en la cinética del proceso de crecimiento. Aunado a esto, nanopartículas bimetalicas presentan efectos sinérgicos que mejoran sus propiedades comparadas con aquellas de sus elementos constituyentes. En especial, entre las aleaciones bimetalicas, la importancia del oro-cobre (Au-Cu) radica en su habilidad para formar soluciones sólidas en todo el rango de composición, además de que dependiendo de la temperatura y concentraciones de sus elementos, puede presentar transiciones a las fases ordenadas: AuCu_3 (L12), AuCu (L10), y Au_3Cu (L12).

Se produjeron nanopartículas de Au-Cu con simetría pentagonal mediante síntesis química en solución utilizando dos aminas como surfactantes y estabilizadores. La obtención de los dos tipos de nanoestrellas producidos fue corroborada inicialmente con el cambio en la coloración de las soluciones, para

ambos casos el color final obtenido fue café, como se puede observar en la Figura 3.1.

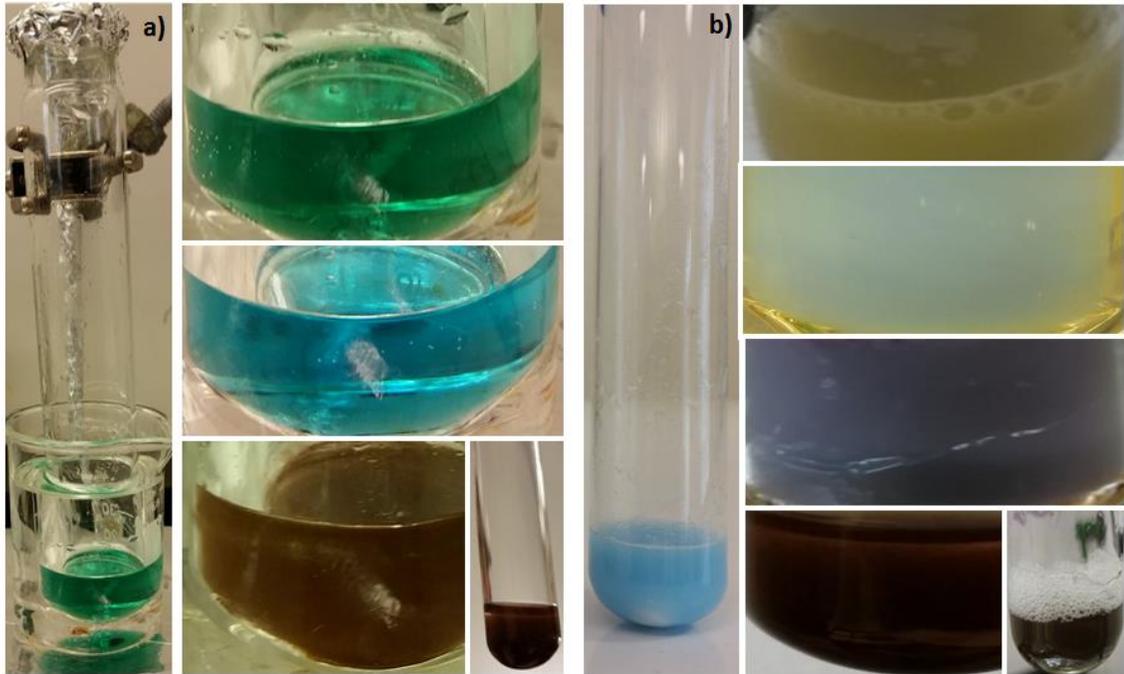


Figura 3.1 a) Proceso de síntesis y su respectiva coloración para nanoestrellas redondeadas, b) Proceso de síntesis y su respectiva coloración para nanoestrellas con terminación en punta.

El término pentagonal hace alusión a la simetría que presentan. En la Figura 3.2 se muestran imágenes de SEM de las dos clases de partículas obtenidas. De las imágenes puede apreciarse la diferencia más obvia entre las dos: nanopartículas pentagonales con brazos redondeados y nanopartículas pentagonales con brazos con terminación en punta. Además, el tamaño promedio de las nanoestrellas con brazos redondeados fue menor respecto a las nanoestrellas con terminaciones en punta. Ambas estructuras fueron producidas en gran cantidad, es decir, que la producción de éstas es mayor al 80%. Otras partículas con crecimiento truncado pudieron observarse pero en menor proporción. La composición de estas partículas fue confirmada por medio de EDS, haciendo un análisis de área y un mapeo elemental. En la Figura 3.3 se

muestra el mapeo químico elemental que confirma la presencia de dos metales en la partícula. El porcentaje atómico entre los elementos fue cercano a Au_3Cu para ambas estructuras.

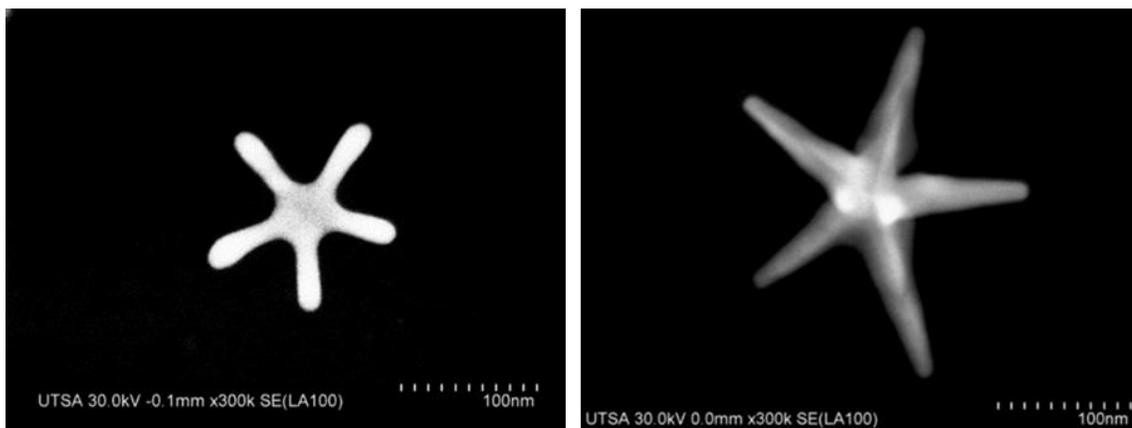


Figura 3.2 Imágenes SEM de las nano-estrellas producidas. La diferencia evidente entre ambas es la terminación de cada uno de sus brazos.

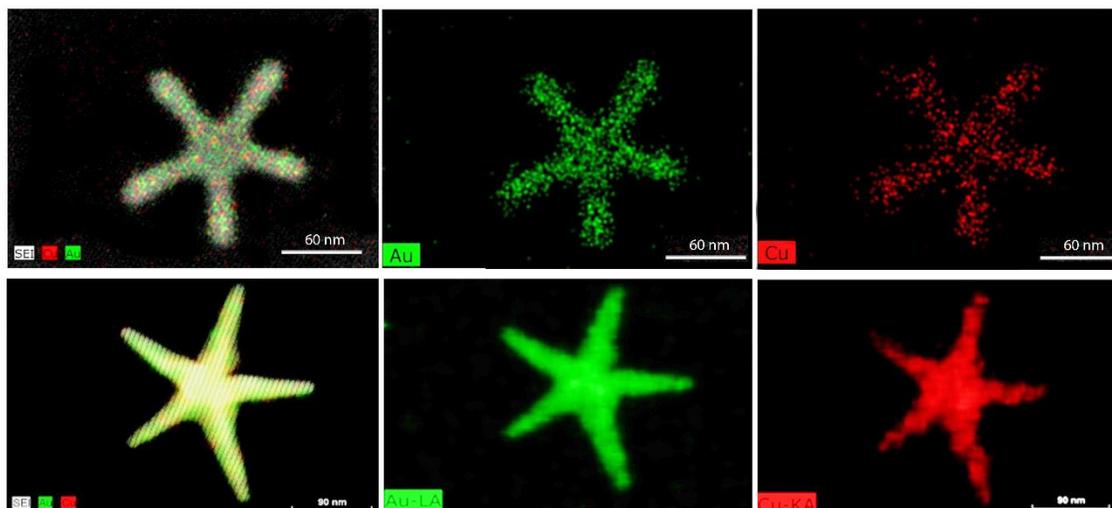


Figura 3.3 Mapeo EDS de las nanoestrellas sintetizadas. Se observa que el oro y cobre están distribuidos en toda su estructura.

1.1.1 Nano-estrellas redondeadas.

Para estudiar su estructura y entender su mecanismo de crecimiento las nano-estrellas sintetizadas fueron estudiadas por TEM de alta resolución, utilizando la técnica de High Angle Anular Dark Filed (HAADF-STEM). En la

Figura 3.4 se muestran micrografías de las estrellas de Au-Cu con brazos redondeados, la Figura 3.4a muestra el centro de la partícula e inicio de una ramificación, la Figura 3.4b y 3.4c corresponden a las zonas amplificadas mostradas. Las partículas constan de un centro decaédrico de 40-50 nm de diámetro, cuyas cinco maclas son resaltadas en la figura con líneas punteadas para su mejor visualización.

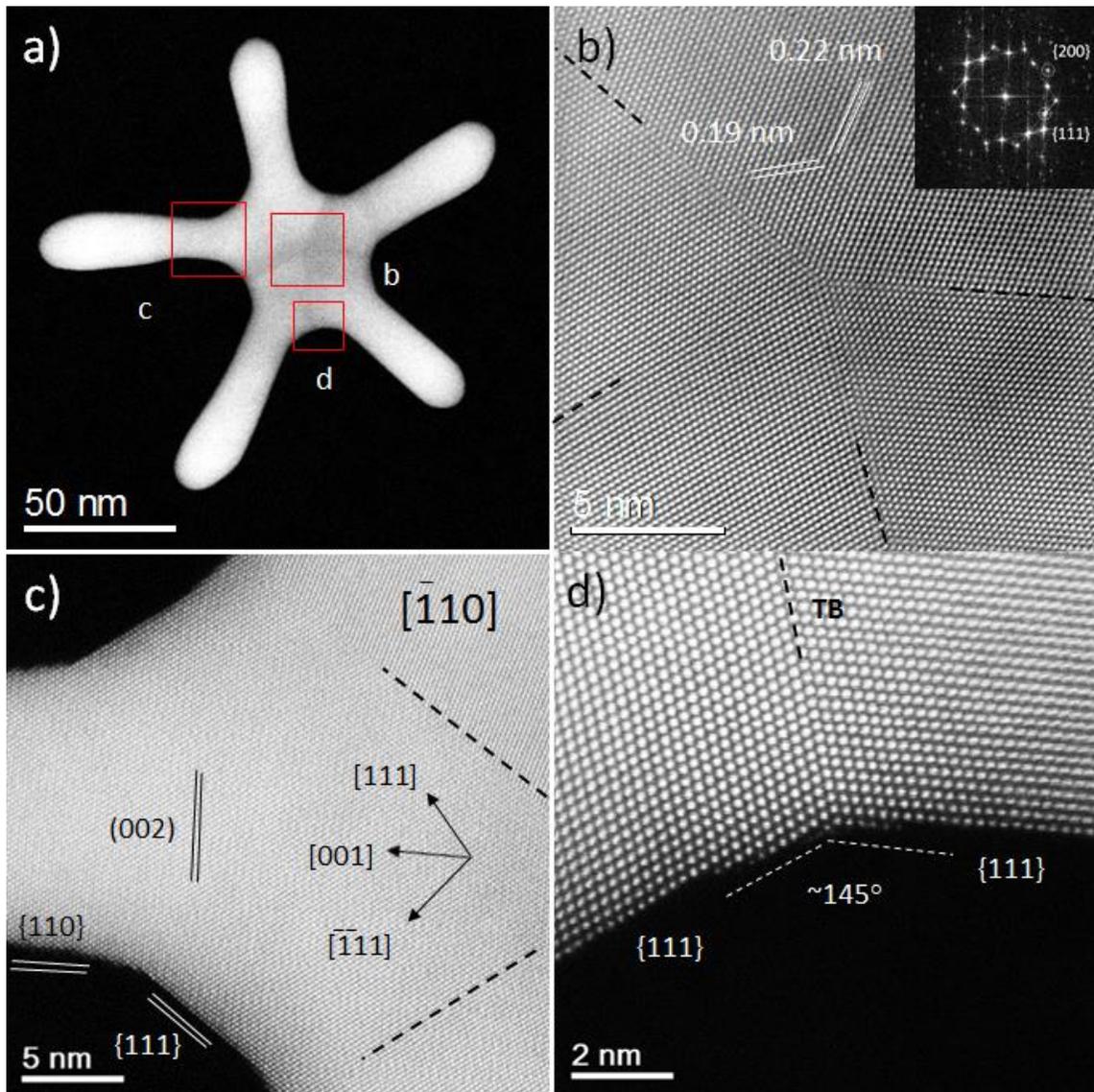


Figura 3.4 Micrografías HAADF-STEM de una nano-estrella redondeada. Se muestran en alta magnificación las zonas señaladas. El centro de la partícula muestra una simetría 5, con maclas señaladas con líneas punteadas para su mejor visualización.

La transformada rápida de Fourier (FFT) de la imagen muestra las reflexiones características de la simetría pentagonal (recuadro) [124, 125]. Las distancias interplanares medidas en cada tetraedro que conforman el centro fueron 0.22 nm y 0.19 nm, indizadas como aquellas correspondientes a los planos {111} y {002} de una celda cúbica centrada en las caras (FCC) propia de la aleación oro-cobre[126]. Los brazos de la nano-estrella crecen a lo largo de la dirección [002] de cada tetraedro unidad; es decir, su crecimiento es entre cada macla del centro pentagonal, como se muestra en la Figura 3.4c.

El ángulo entre cada brazo medido entre cada macla es de $\sim 72^\circ$, confirmando también su simetría cinco ($360^\circ/5=72^\circ$). En la zona entre brazos está formada por planos {111} y se puede apreciar la terminación de la macla del núcleo decaédrico. Cada brazo es mono-cristalino, sin maclado, de una longitud de entre 50 nm y 70 nm, los cuales se ensanchan a medida de que se alejan del centro de la partícula, terminando en puntas redondeadas. Las imágenes HAADF de la superficie de los brazos se muestran en la Figura 3.5

La superficie de estas estrellas está compuesta de planos {110} principalmente, existiendo reconstrucción debido al ensanchamiento del brazo, exponiendo escalones {111} de uno o dos planos atómicos. Para los metales FCC, los planos {111} y {100} son de baja energía superficial, por lo que su presencia sería de mayor probabilidad. Sin embargo, la formación de la relativamente menos favorable superficie {110} fue posible debido al efecto del agente de recubrimiento usado y a la morfología final adoptada por las nano-estrellas, reconstruyendo superficies desfavorables energéticamente y exponiendo facetas y escalones de menor energía.

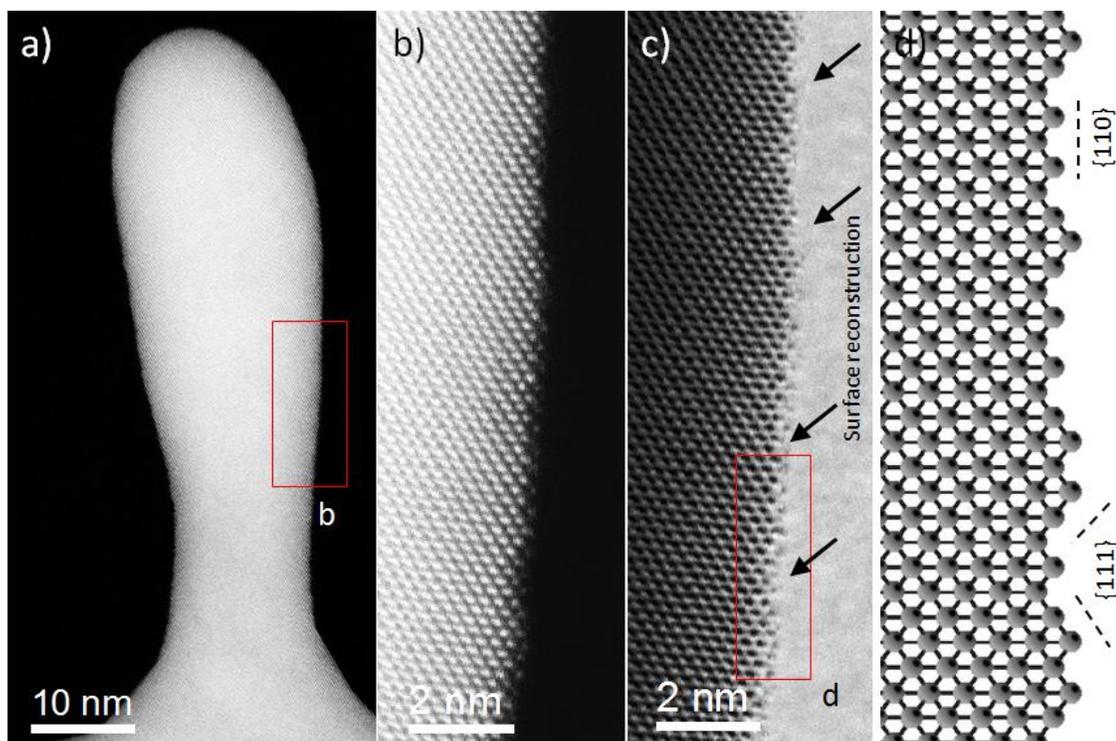


Figura 3.5 Micrografía STEM de un brazo de la nano-estrella. (b,c) Zona ampliada mostrada en (a) en modo HAADF y BF, respectivamente. Se puede apreciar la reconstrucción superficial de las facetas {110} que forman el brazo, revelando escalones {111}. (d) Modelo atómico de la superficie reconstruida.

En la Figura 3.6 se muestra una serie de micrografías SEM a diferente ángulo para tener una idea más real de la forma de estas nanopartículas. De esta serie de inclinaciones, es posible observar que las nano-estrellas tienden a ser casi planas, exponiendo así facetas {110} no solo en sus brazos, sino también en el centro de la partícula debido al truncamiento del núcleo decaédrico.

Debido a la simplicidad del protocolo de síntesis reportado en este trabajo, la longitud de los brazos de la estrella puede ser variada hasta 100 nm, modificando únicamente la concentración de los reactivos iniciales durante la síntesis, por lo que resulta en un versátil método de producción. En la Figura 3.7 se muestran dos estrellas sintetizadas con una relación molar de AuCu de 1:2 y 1:3. La modificación de esta relación conlleva a un incremento en la longitud de

los brazos de las nanoestrellas. De esta manera, la respuesta óptica de estas nanopartículas podría ser modificada.

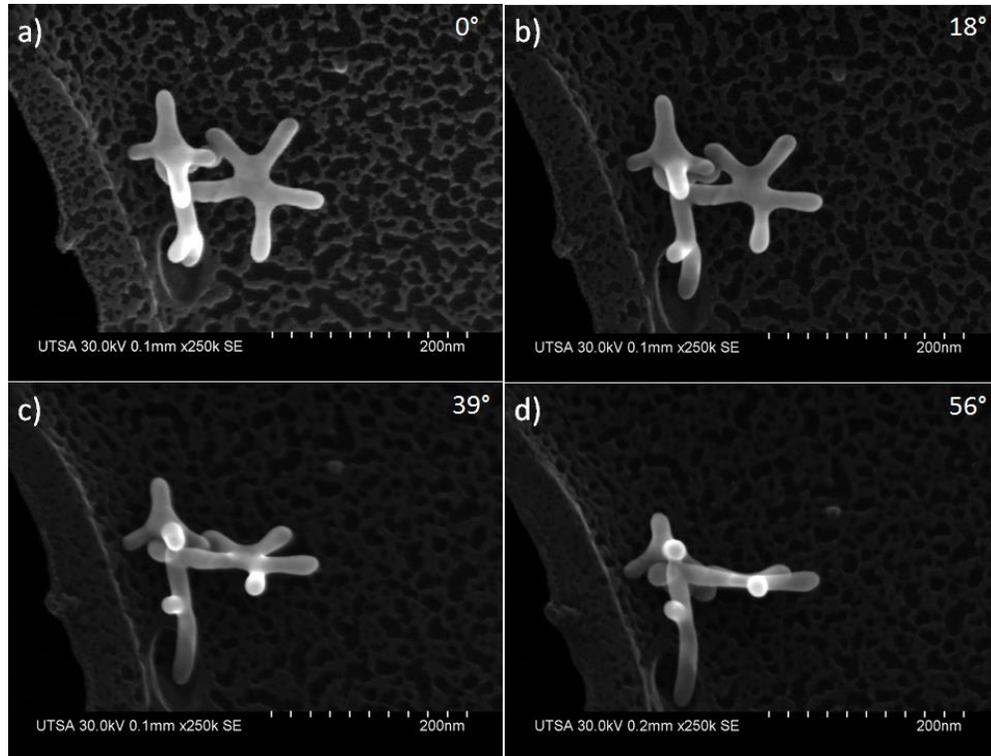


Figura 3.6 Micrografías SEM de las nano-estrellas redondeadas tomadas a diferente ángulo de inclinación para observar su forma.

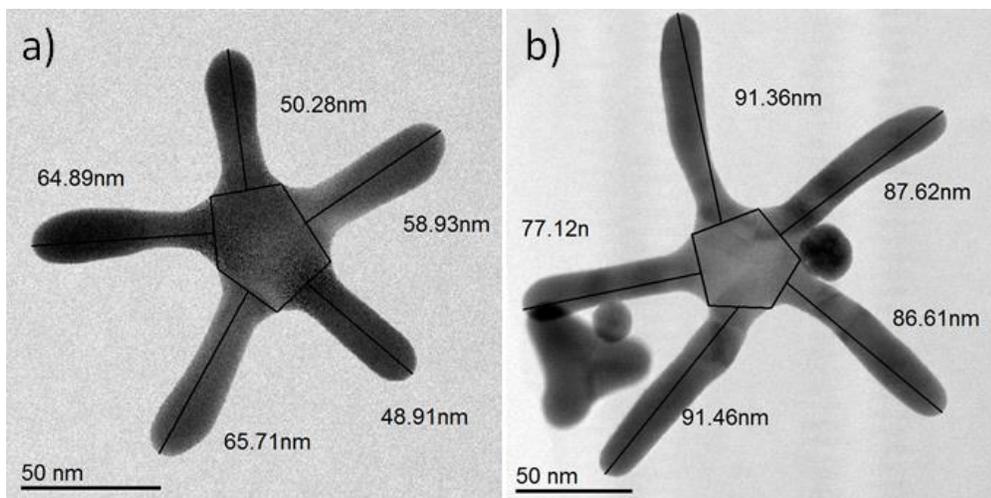


Figura 3.7 Micrografías TEM de dos nano-estrellas sintetizadas con una relación de AuCu de 1:2 y 1:3, respectivamente.

3.1.1 *Nano-estrellas con brazos en punta.*

Para estudiar la estructura de estas nano-estrellas igualmente se utilizó la técnica de HAADF-STEM. Estas nano-estrellas tienen un tamaño promedio mayor al de las estrellas redondeadas, alrededor de 300 nm (medido de punta a punta). En la Figura 3.8 se muestran micrografías de una nanoestrella. En la Figura 3.8a se muestran en rojo las zonas amplificadas en la Figura 3.8b-d. Como se puede observar, la nanoestrella consta de un centro decaédrico (simetría 5), del cual las maclas son resaltadas con líneas punteadas. Las distancias interplanares medidas en cada tetraedro unidad fueron de 0.22 nm y 0.29 nm relacionadas con los planos {111} y {002} de una celda FCC. En el recuadro se muestra la FFT de la imagen la cual muestra las reflexiones características de la simetría cinco.

En este caso, a diferencia de las nano-estrellas redondeadas anteriormente descritas, el crecimiento de cada brazo de la estrella se da en distinta dirección. Como se aprecia en las imágenes a alta amplificación de las Figuras 3.8c y 3.8d, los brazos de la nano-estrella crecen en la dirección [112] de cada unidad; es decir, a lo largo de cada macla del centro pentagonal. Por lo tanto, cada brazo de la estrella contiene en su centro una macla {111}[112] que se extiende desde el centro de la partícula hasta el extremo de cada brazo.

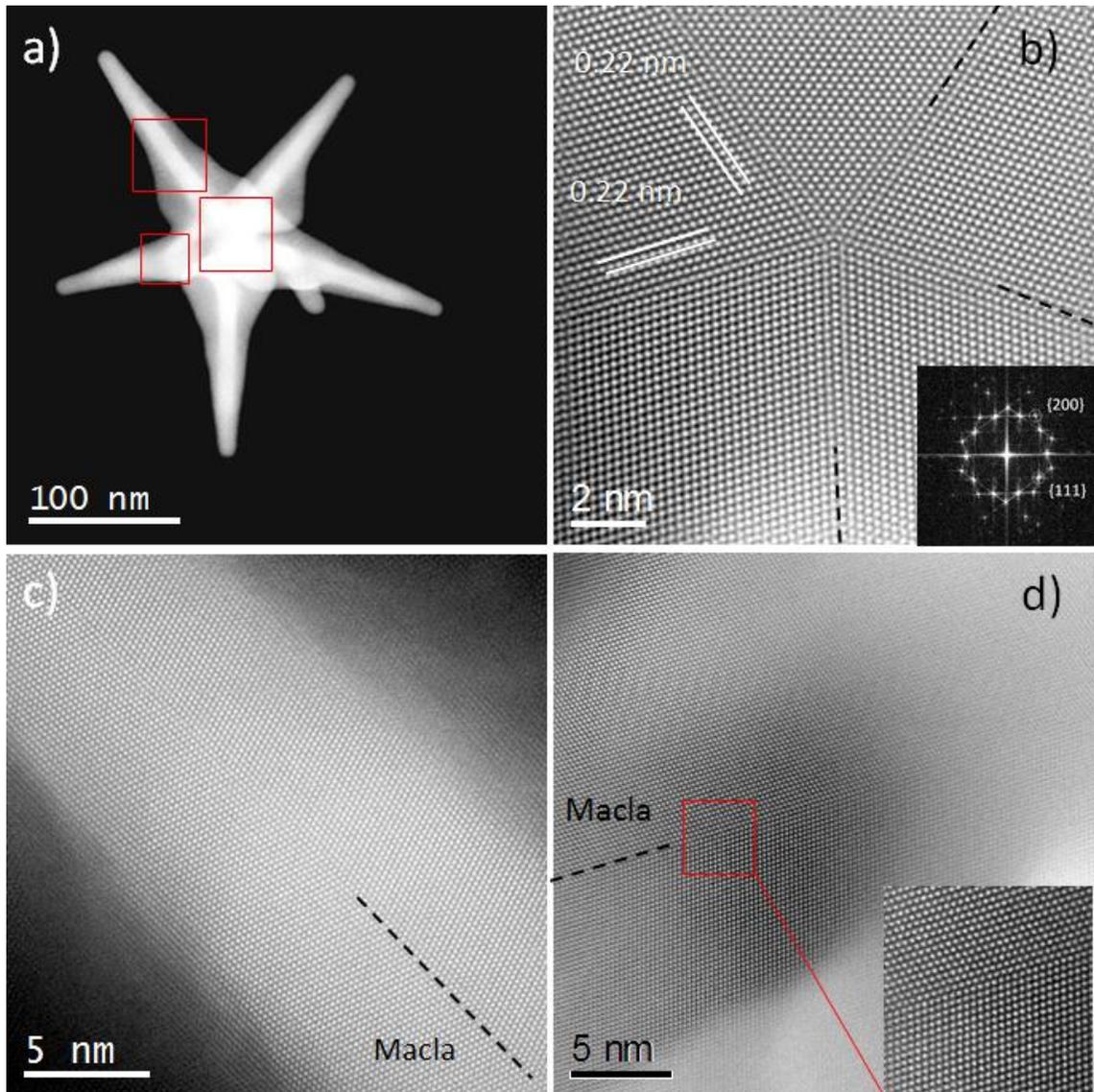


Figura 3.8 Micrografía HAADF-STEM de una nano-estrella con brazos en punta. Las imágenes amplificadas señaladas muestran el centro decaédrico (a), y la macla a lo largo de los brazos de la estrella (c,d). En el recuadro, amplificación de la zona marcada en (d) para mejor visualización de la macla.

En la Figura 3.9 se presentan imágenes de un brazo de la estrella. En el recuadro de la Figura 3.9a se muestra la FFT de la imagen donde se observan las reflexiones debido a la superposición de los patrones de ambos lados de la macla. Las Figuras 3.9b y 3.9c son imágenes de alta amplificación de las zonas mostradas en la Figura 3.9a correspondiente a la superficie de los brazos. Como puede

apreciarse, la superficie está compuesta de terrazas {111} y escalones de una o dos hileras atómicas, formando planos de alto índice. Las superficies con alto índice de Miller representan superficies activas para la actividad catalítica o la adsorción de diversas moléculas.

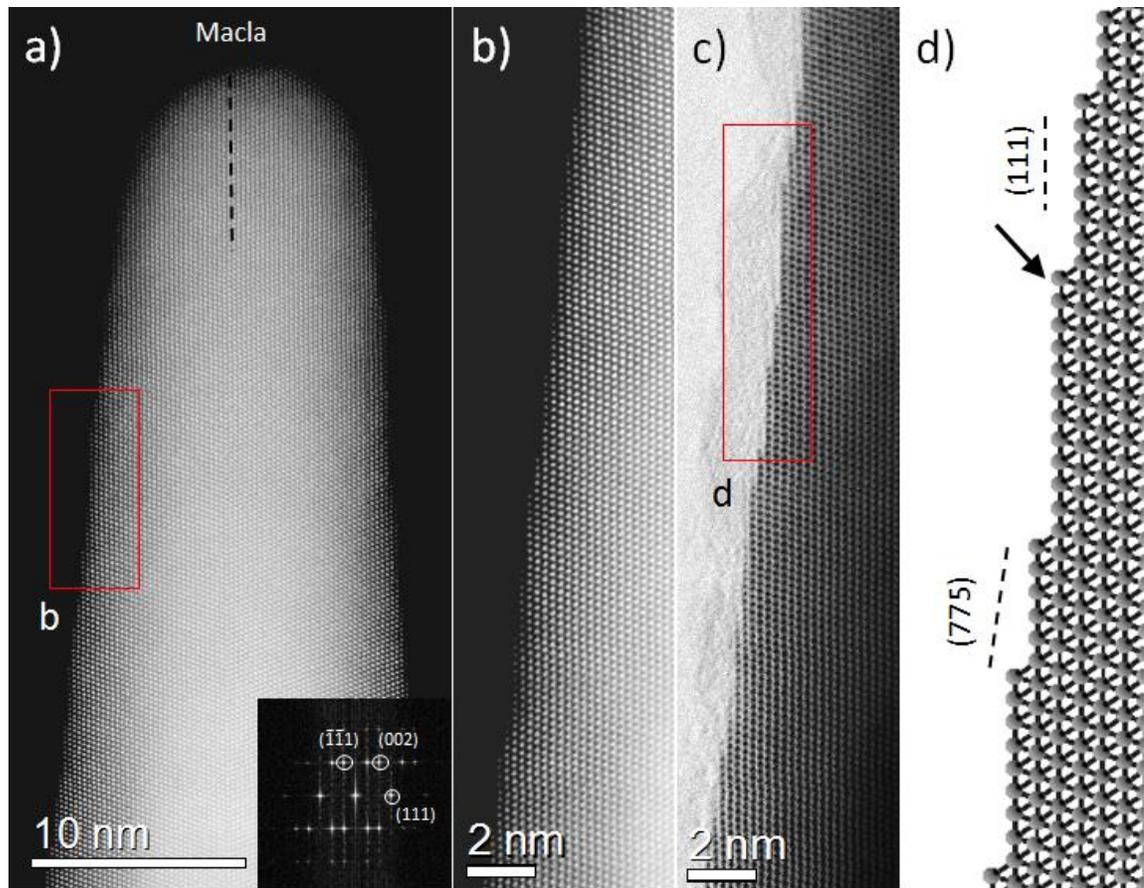


Figura 3.9 a) Micrografía STEM de un brazo de la nano-estrella. (b,c) Zona ampliada mostrada en (a) en modo HAADF y BF, respectivamente. Se puede apreciar que la superficie está formada por terrazas {111} y escalones de una hilera atómica. (d) Modelo atómico de la superficie mostrando planos de alto índice. Con la flecha señala el escalón mono-atómico.

3.1.2 Mecanismo de crecimiento de las nanoestrellas

Como se pudo observar del análisis por microscopía electrónica de alta resolución, ambos tipos de estrellas presentaron reconstrucción superficial, exponiendo diversas facetas, terrazas y escalones. Este tipo de facetas poseen una

alta densidad de átomos con baja coordinación, bordes, escalones, etc., lo cuales resultan atractivos para diversas aplicaciones como catálisis y/o sensores. En particular, las estrellas presentaron planos tipo $\{hhl\}$, donde $h > l > 0$. Como se mencionó, la energía superficial de las facetas en sistemas FCC decrece en el siguiente orden: $\gamma\{111\} < \gamma\{100\} < \gamma\{110\}$ [127], por lo que la formación de planos $\{111\}$ y $\{100\}$ es preferible y planos con mayor índices de Miller tienden a desaparecer durante el crecimiento del cristal y las facetas con menor energía tienden a conservarse al final. Sin embargo, en el caso de las nanoestrellas, la reconstrucción es inducida por el agente de recubrimiento y refleja cómo éste cambia el balance de energía y permite la formación de facetas de mayor energía. En el caso de las estrellas con brazos con terminación en punta, el HDA parece fomentar la formación de terrazas y facetas de alto índice, bajando la energía superficial en comparación con la OLA.

Se han propuesto tres diferentes mecanismos de crecimiento para partículas ramificadas pentagonales: el modo basado en la nucleación y crecimiento capa por capa, el mecanismo de maclado sucesivo, y el crecimiento por colisión de partículas más pequeñas[128]. Para poder determinar el mecanismo de crecimiento de las nano-estrellas, se prepararon dos muestras tomando alícuotas en las primeras etapas de la reacción química. En la Figura 3.10 se presentan imágenes de TEM de las nano-estrellas en sus primeras etapas de crecimiento.

Las micrografías nos dan una idea del mecanismo de crecimiento de estas nanopartículas. Como puede apreciarse, para los dos tipos de estrellas, en los primeros minutos de la reacción se forman partículas decaédricas, las cuales conforman posteriormente el núcleo de las nano-estrellas. Se ha reportado que debido a alta densidad de empaquetamiento de los tetraedros, completar un

decaedro es un mecanismo energéticamente eficiente que provee la velocidad de crecimiento necesario para producir cristales con simetría 5 [129, 130]. La presencia de las dos especies atómicas (Au y Cu), así como los agentes de recubrimiento y estabilización (OLA o HDA) aceleran el crecimiento en ciertos planos cristalográficos. Los brazos de las estrellas producidas crecen en direcciones diferentes con respecto al núcleo gracias a la acción selectiva de las moléculas de recubrimiento.

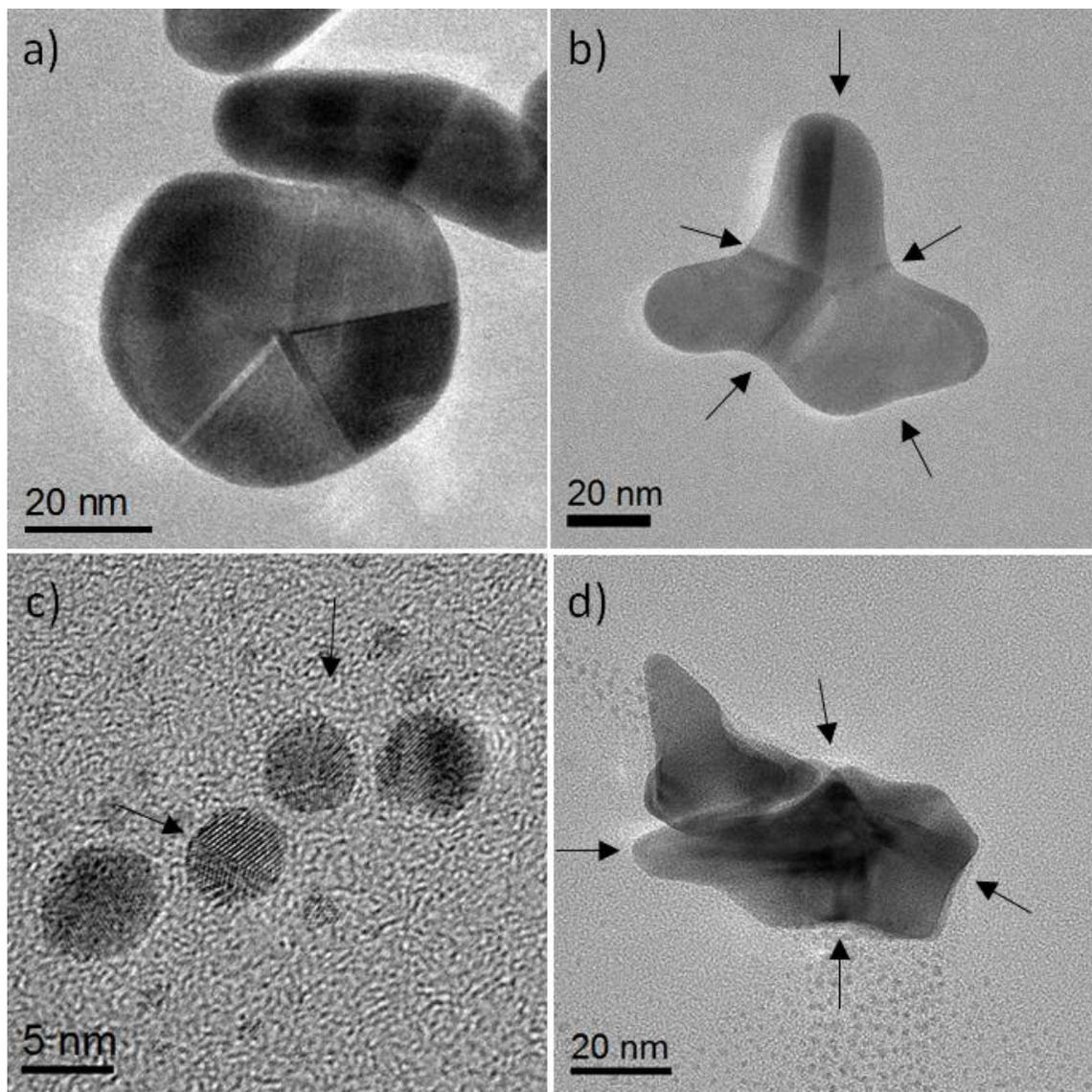


Figura 3.10 Micrografías de TEM de las partículas en sus primeras etapas de crecimiento: (a,b) Estrellas Redondeadas, y (c,d) Estrellas con brazos en punta. Las flechas indican las maclas en las partículas.

En el caso de las estrellas redondeadas, cada brazo crece en la dirección [001] de cada unidad que conforma el núcleo pentagonal; es decir, el crecimiento se da entre cada macla. Por lo tanto, cada brazo corresponde a un dominio monocristalino (Figura 3.10b). Por otra parte, en el caso de las estrellas puntiagudas, el brazo crece en la dirección [112] de cada unidad que conforma el centro; es decir, el crecimiento se dio a lo largo de cada una de las maclas del núcleo pentagonal (Figura 3.10d).

Para la síntesis de estrellas redondeadas, la OLA funcionó no solo como solvente, sino también como surfactante y agente reductor. Durante la nucleación, se forman las semillas decaédricas con caras expuestas {111} y {001}. Subsecuentemente, los átomos de Au y Cu libres en el medio de reacción se depositan muy lentamente sobre las caras {111} disponibles debido a la presencia de las moléculas de OLA que tienen mayor afinidad con estas facetas, creando a su vez facetas {001} de mayor extensión durante el re-arreglo de átomos incrementando así la velocidad de deposición de nuevos átomos sobre estas caras guiando a la formación de la estructura pentagonal ramificada. Una vez que facetas del tipo {110} son creadas, las moléculas de OLA las estabilizan dando la forma final de las estrellas. Como se observó anteriormente, la superficie de las estrellas redondeadas está formada principalmente por facetas {110}, confirmando que la OLA se enlaza preferencialmente a las caras {111} y {110}, permitiendo la deposición y crecimiento sobre facetas {001}. Así, la presencia de OLA promueve el crecimiento en la dirección [001], exponiendo superficies {110} a lo largo de los brazos y facetas {111} entre ellos (Figura 3.4). De hecho, la presencia del doble enlace C=C en la Oleilamina juega un papel importante en la formación y estabilización de facetas {110}[131].

En el caso de las nano-estrellas con terminación en punta, HDA fue usada como agente estabilizador y de recubrimiento. Esta molécula difiere de la OLA en su longitud y en la ausencia de dobles enlaces C=C en su estructura. La HDA permitió la formación de partículas decaédricas durante la nucleación. Posteriormente, la HDA atrasa el crecimiento de estas pequeñas partículas en la dirección [001], favoreciendo la deposición de átomos adicionales sobre las maclas, sugiriendo un enlace preferencial a las caras {111} y {001}[132]. De esta manera, las nano-estrellas fueron producidas siguiendo un modo de crecimiento capa por capa, en la dirección [001] para las redondeadas, y en la dirección [112] para las puntiagudas. En la Figura 3.11 se ejemplifica el mecanismo de crecimiento de ambas partículas

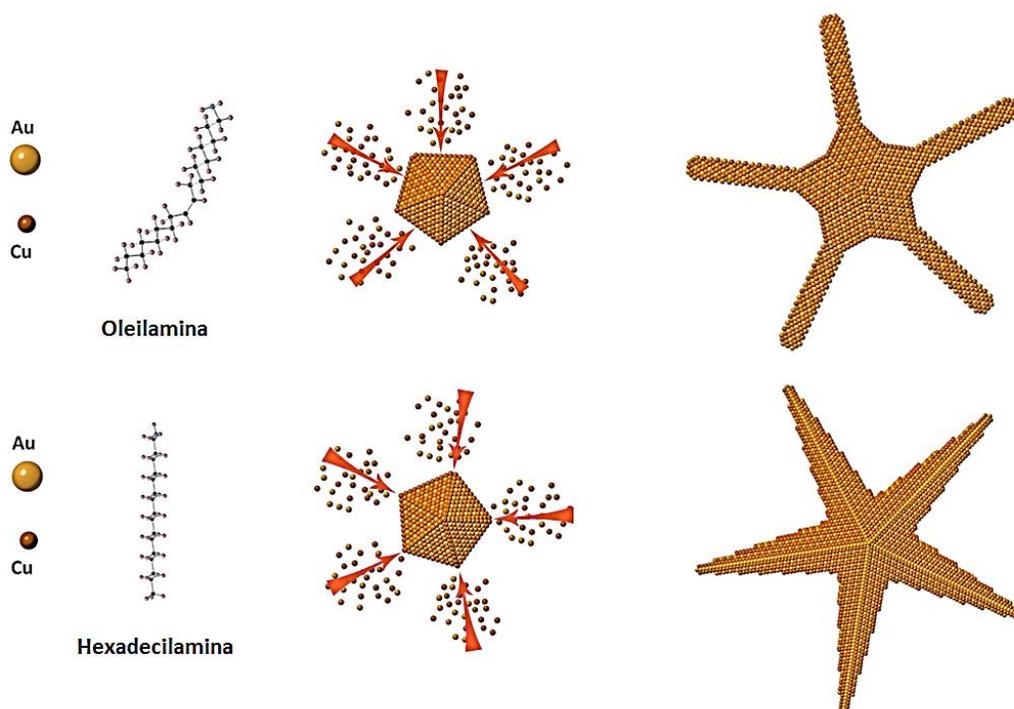


Figura 3.11 Modelo del mecanismo de crecimiento de las nano-estrellas producidas.

3.1.3 Propiedades de las nano-estrellas.

Las nano-estrellas producidas en este trabajo tienen aplicaciones potenciales como agentes de transporte en terapias foto-térmicas, ya que partículas anisotrópicas presentan corrimientos de su espectro de absorción óptica hacia mayores longitudes de onda debido a la forma que presentan. Para dichas aplicaciones es importante conocer el rango del espectro de luz en que son capaces de absorber. Una absorción más hacia el infrarrojo cercano es adecuada ya que representa menor energía necesaria para la irradiación de las partículas. Con esta finalidad, la absorción óptica de las partículas en solución fue medida y los espectros de absorción se presentan en la Figura 3.12.

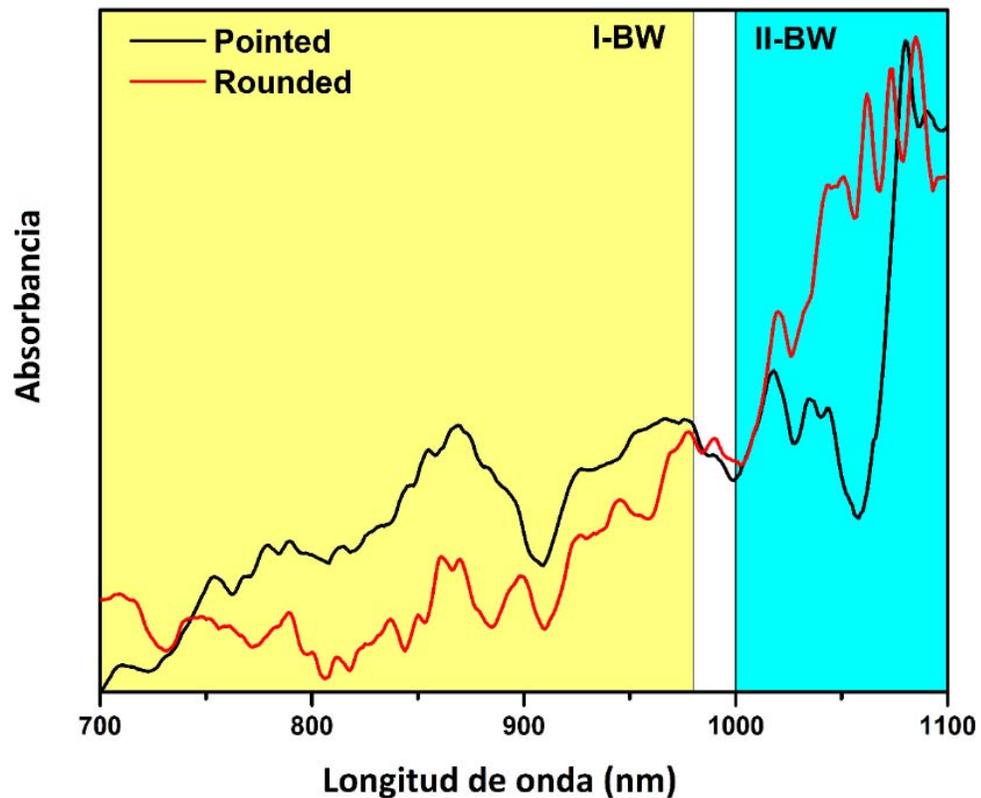


Figura 3.12 Espectro de absorción de las partículas en solución. Con color amarillo y azul se muestran las dos ventanas biológicas ideales para las aplicaciones fototérmicas

Las zonas en color amarillo y azul representan las llamadas ventanas biológicas (BW) las cuales son definidas como el rango espectral en el cual el tejido humano se vuelve transparente a la radiación incidente. Hay dos ventanas biológicas: I-BW (700-980 nm) y II-BW (1000-1400 nm) que corresponden a una absorción de luz mínima para la hemoglobina y el agua [133]. El espectro fue tomado de 700 nm a 1100 nm, que es la máxima longitud de onda disponible en el equipo. Como puede observarse, ambas estrellas absorben eficientemente en el rango de la segunda ventana biológica. Además, presentan una fuerte absorción también en el rango visible, la cual podría ser explotada en aplicaciones plasmónicas.

En cualquier forma, para la aplicabilidad de estas nanopartículas bimetalicas es imprescindible conocer su estabilidad térmica. Para ello, se realizaron experimentos de estabilidad térmica *ex situ* y se comparó con cálculos teóricos del diagrama de fase para estas estrellas, ya que la curva líquido-sólido de la aleación es una medida de su estabilidad. Sobre un sustrato de silicio fueron depositadas dos muestras por separado para ambos tipos de nano-estrellas. Éstas fueron así calentadas bajo una atmósfera controlada (N₂) lentamente hasta 200°C y 400°C por 2 horas. La morfología final fue observada por SEM. En la Figura 3.13 se muestran los resultados para ambas partículas. Las nano-estrellas redondeadas sufrieron cambio drástico de forma a temperaturas mayores a 200°C. Por otra parte, las nano-estrellas con brazos en punta sufrieron un cambio hasta los 400°C, mostrando estabilidad al menos a los 200°C.

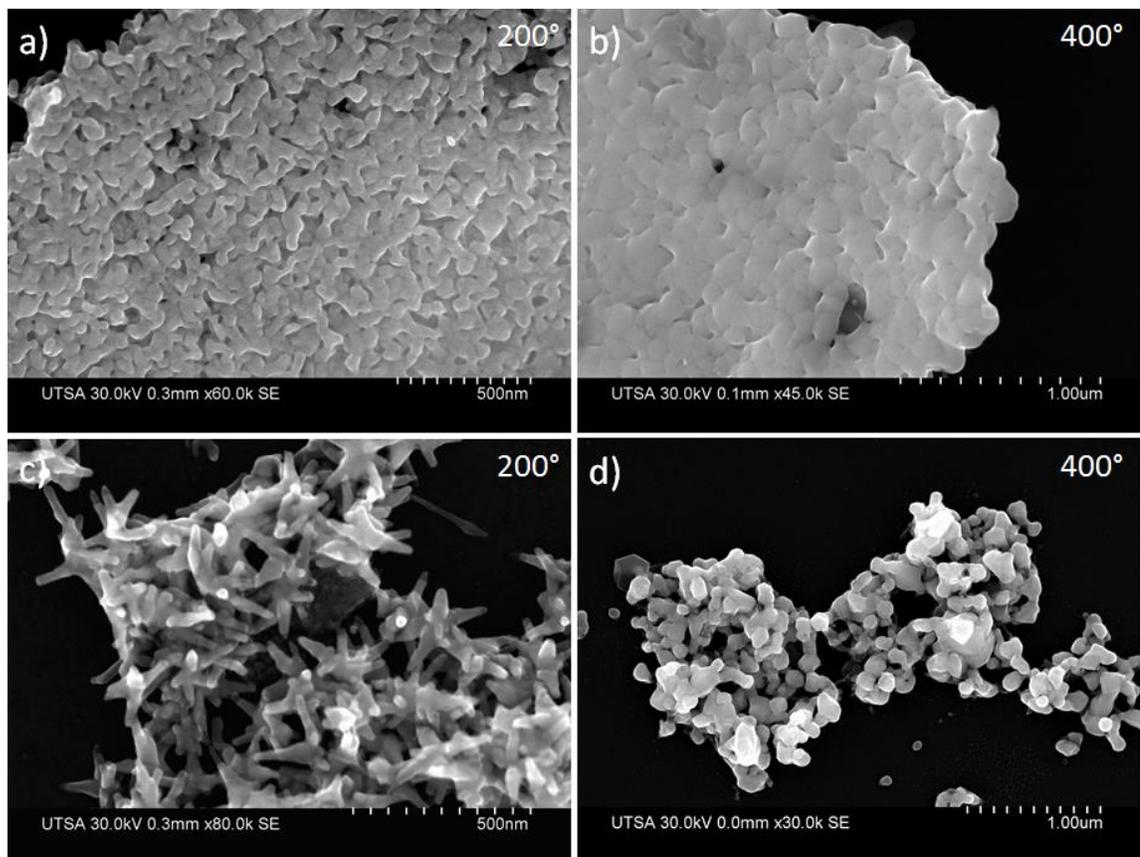


Figura 3.13 Experimentos de calentamiento *ex situ* a diferente temperatura: Estrellas redondeadas a (a) 200°C y (b) 400°C. Estrellas puntiagudas a (c) 200°C y (d) 400°C.

En colaboración con el Dr. G. Guisbiers quien realizó el cálculo del diagrama de fase para ambas estrellas implementando un modelo nanotermodinámico descrito en trabajos previos[134]. Para esto, el modelo para las estrellas redondeadas toma en cuenta facetas {110} principalmente en los brazos y centro de las partículas, y facetas {111} entre brazos. Para el caso de las estrellas con brazos en punta, la superficie fue construida principalmente por planos {111} con escalones {001} en sus brazos. Además, se tomó en consideración un tamaño de 150 nm y 300 nm para las estrellas redondeadas y las puntiagudas, respectivamente[135]. Los modelos geométricos son presentados en la Figura 3.14.

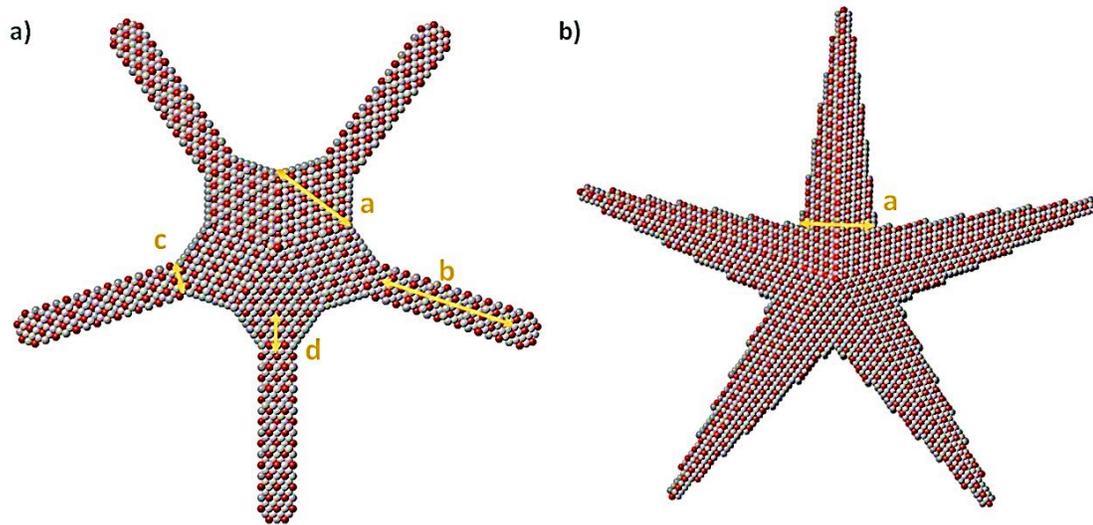


Figura 3.14 Modelos atómicos de las nanopartículas sintetizadas considerando (a) facetas $\{110\}$ y $\{111\}$ para las estrellas redondeadas, y (b) $\{111\}$ y $\{001\}$ para las estrellas con brazos en punta.

Los diagramas de fase calculados son mostrados en la Figura 3.15. En la Figura 3.14a se muestra el diagrama para las estrellas redondeadas y en la Figura 3.15b el diagrama para las estrellas puntiagudas. En ambos casos, los puntos experimentales son señalados. Como se observa, el diagrama se mueve hacia temperaturas menores comparado con la aleación oro-cobre en bulto, y ambos exhiben aún un punto de fusión congruente, desplazado ligeramente en composición más pronunciadamente para las estrellas redondeadas. De las imágenes de SEM de la Figura 3.13, puede apreciarse que en el caso de las estrellas redondeadas, ya a 200°C existe un cambio drástico en la morfología debido a una transición de sólido-líquido (fusión), teniendo así buena concordancia con el diagrama calculado. Por otra parte, para las estrellas con brazos en punta, hasta los 400°C existe un cambio en su morfología; sin embargo, debido a la presencia aún de maclas en las partículas observadas se concluye que no hubo una transición sólido-líquido, y antes de esta temperatura de transición existe solo un

re-ordenamiento atómico. La presencia de maclas indica que el punto de fusión no fue alcanzado, confirmando la temperatura de transición calculada en el diagrama de fase mostrado.

Con base en lo anterior, ambas estrellas presentan estabilidad dentro del rango de temperatura empleado en terapias foto-térmicas (30-60°C)[133]. Las estrellas puntiagudas mostraron una curva líquido-sólido a más alta temperatura debido al tipo de superficie expuesta, ya que los planos {111} con los que fue modela la nano-estrella son de menor energía superficial en los sistemas FCC.

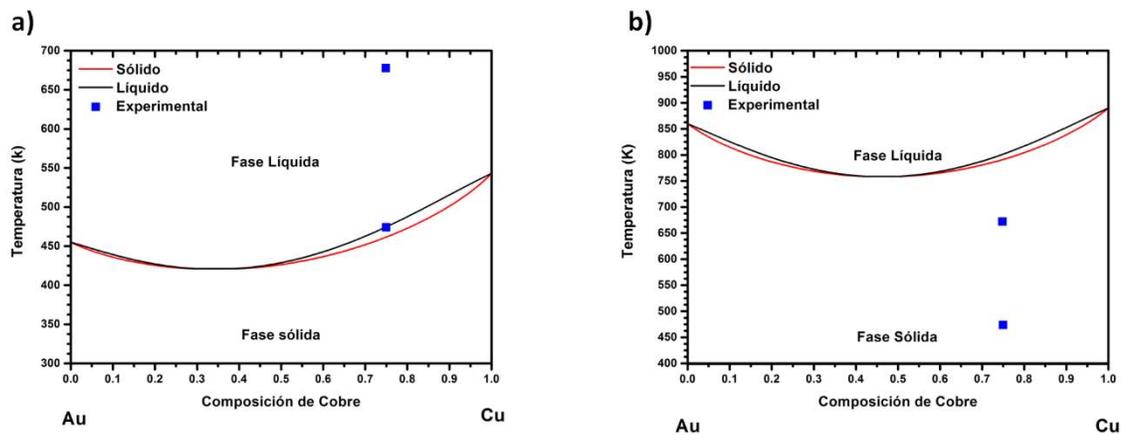


Figura 3.15 Diagrama de fase calculado para las estrellas redondas y puntiagudas. En amarillo se muestra la fase sólida y en azul la fase líquida. Ambas estrellas son estables por encima de los 450 K (177°C).

3.2 Nanopartículas pentagonales de Ag-ZnO multi-ramificadas (Nanobranched).

Debido a las propiedades semiconductoras piezo-eléctricas, ópticas y antibacterianas que exhiben nanopartículas de óxido de zinc, pueden ser aplicadas en diversas áreas como catálisis, sensores, opto-electrónica, medicina, celdas solares, etc [136, 137]. Combinando este tipo de semiconductores con metales nobles como la plata se pueden modificar aún más sus propiedades fotocatalíticas, antibacterianas, o eléctricas[138, 139]. Adicionalmente, el desarrollo y aplicación nanoestructuras heterogéneas con crecimiento jerárquico abre el panorama para a la creación de nanomateriales avanzados. La producción de nano-estructuras anisotrópicas de metales- semiconductores como las de Ag/ZnO poseen en particular aplicaciones en fotocatalisis y dispositivos opto-electrónicos, debido a sus propiedades ópticas y eléctricas derivadas de la interface entre los dos elementos. Por ello, diversos métodos de síntesis han sido explorados sintetizar nano-estructuras heterogeneas con el mejor control posible en su tamaño y morfología. Entre ellas, el método por radiación de microondas permite el calentamiento homogéneo y controlado, una alta velocidad de reacción y una alta producción final [140-142].

En este trabajo, nanoestructuras heterogéneas anisotrópicas de Ag/ZnO/ZnO fueron producidas a través de un método de pasos múltiples, usando como base nanoalambres de plata con sección transversal pentagonal. Primeramente, se produjeron los nanoalambres de plata a través del método de polirol como se describió en el capítulo 2. En la Figura 3.16 se muestran fotografías de la solución durante el proceso de síntesis a diferente tiempo de reacción, en las cuales se aprecia el cambio de color de la solución a lo largo de ésta. Al final del

proceso la tonalidad plateada y de aspecto gloseado son indicativo de la producción de nanoalambres de plata. Posteriormente, los nanoalambres fueron caracterizados por SEM.

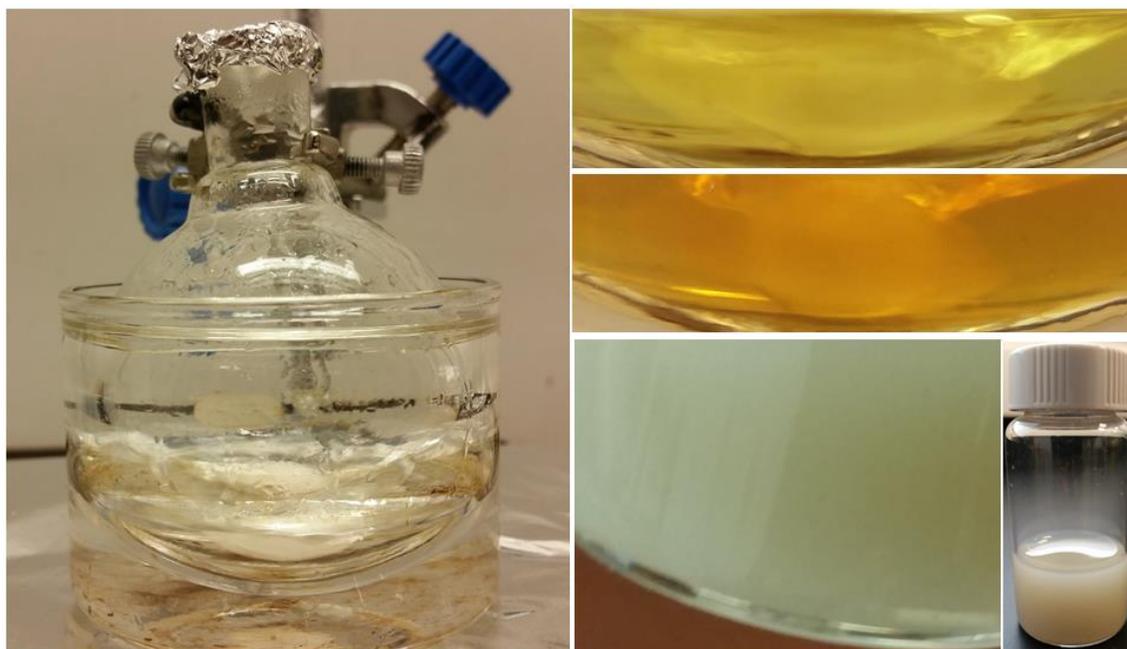


Figura 3.16 Cambio de coloración durante el proceso de síntesis.

En la Figura 3.17 se presentan micrografías de SEM de los nanoalambres producidos. Este método resulta en una alta producción de nanoalambres con un bajo porcentaje de otro tipo de partículas. El diámetro promedio de los nanoalambres es de 76 nm y se extienden a varios micrómetros de longitud. Micrografías a mayor amplificación permiten observar la sección transversal pentagonal de estos alambres (Figura 3.17b). En la Figura 3.17c se muestra una micrografía de TEM de un solo nanoalambre, del cual fue tomado el patrón de difracción mostrado en la Figura 3.17d. El patrón de difracción resulta del traslape de los patrones de difracción de las unidades mono-cristalinas que conforman el

alambre pentagonal. Las unidades mono-cristalinas contribuyendo al patrón de difracción se indican en la Figura 3.17d, coloreadas en verde y rojo, las cuales se encuentran orientadas en los ejes de zona $[111]$ y $[1\bar{1}0]$ respecto al haz incidente, mostrado con una flecha vertical en la figura. Estos nanoalambres crecen en la dirección $[110]$, es decir, a lo largo del eje de simetría 5, exponiendo facetas laterales $\{100\}$ y $\{111\}$ en cada extremo. Un modelo geométrico de los alambres es presentado en la Figura 3.17e donde las caras expuestas son señaladas. Las características morfológicas y estructurales de estos alambres han sido descritas con anterioridad por diferentes grupos [143-145].

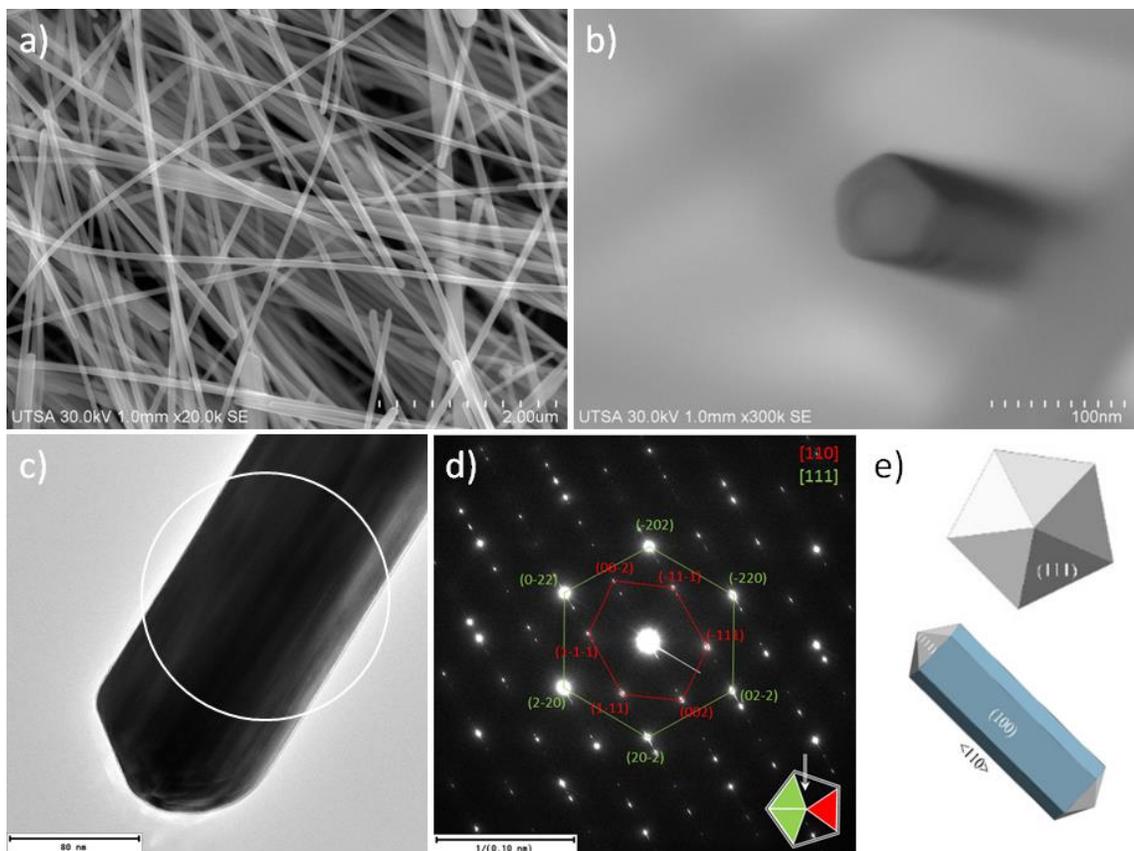


Figura 3.17 (a) Nanoalambres de plata sintetizados con el método del poliol. (b) La sección transversal de los alambres es pentagonal. (c) Micrografía de TEM de un solo nanoalambre y (d) el patrón de difracción de la zona señalada. (e) Modelo geométrico de la morfología de los alambres.

Estos alambres sirven como plantillas sobre los cuales se realizó un primer crecimiento de semillas de ZnO. En la Figura 3.18 se muestran imágenes de SEM de las nano-estructuras producidas con el experimento 1 después del primer crecimiento. Se puede apreciar que el método permite obtener un alto porcentaje de nano-estructuras ramificadas. El crecimiento del ZnO se da sobre cada una de las caras del alambre pentagonal de Ag, y la simetría se conserva hasta terminado su crecimiento, como puede apreciarse en la Figura 3.18b. En la Figura 3.18a se señala una zona donde se aprecia con claridad un alambre de plata sobre el cual crecieron las nanobarras de ZnO. Para confirmar la existencia y determinar su distribución se realizó análisis elemental EDS.

En la Figura 3.19 se muestran el mapeo y el espectro EDS de la muestra. Cabe resaltar el mapeo químico (Figura 3.19b) ya que es posible observar la presencia y distribución de los alambres de plata, y se confirma que cada barra es compuesta por Zn y O.

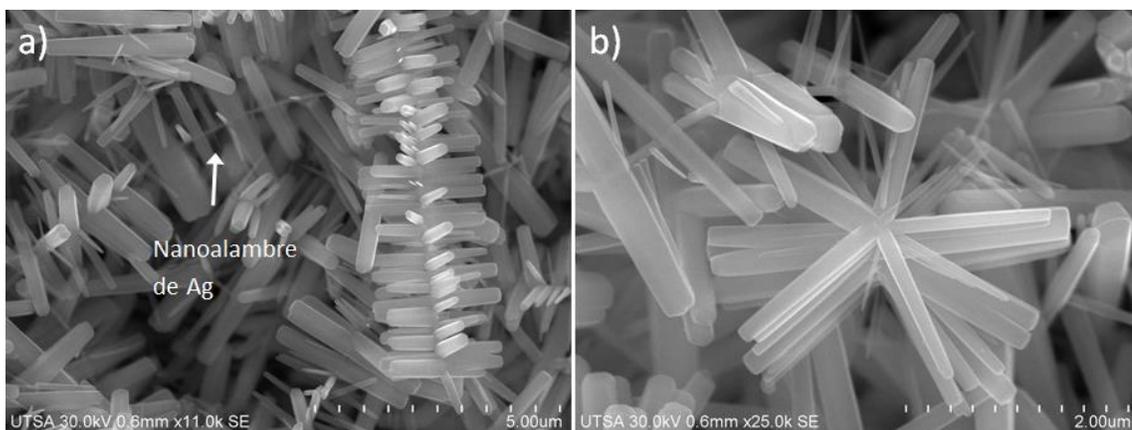


Figura 3.18 Micrografías SEM del primer crecimiento de ZnO sobre Ag.

Variando la concentración de los reactivos iniciales, es posible mejorar la deposición y modificar el ordenamiento de las nanobarras. Con el experimento 2 se obtuvieron nanobarras con un apilamiento más cerrado y mejor ordenado (Figura 3.20). En la Figura 3.20b se amplifica la sección transversal hexagonal que corresponde a una nanobarra de óxido de zinc. La fase hexagonal del ZnO (estructura tipo wurzita) es la más estable a condiciones ambientales, y puede cambiar a una fase cúbica tipo blenda a altas presiones. Típicamente el ZnO tiene posee tres direcciones preferenciales de crecimiento: $\langle 2110 \rangle$, $\langle 0110 \rangle$ y $[0001]$. En nuestro caso, cada barra tiene el hábito de la celda hexagonal; es decir, el crecimiento se dio en la dirección $[0001]$.

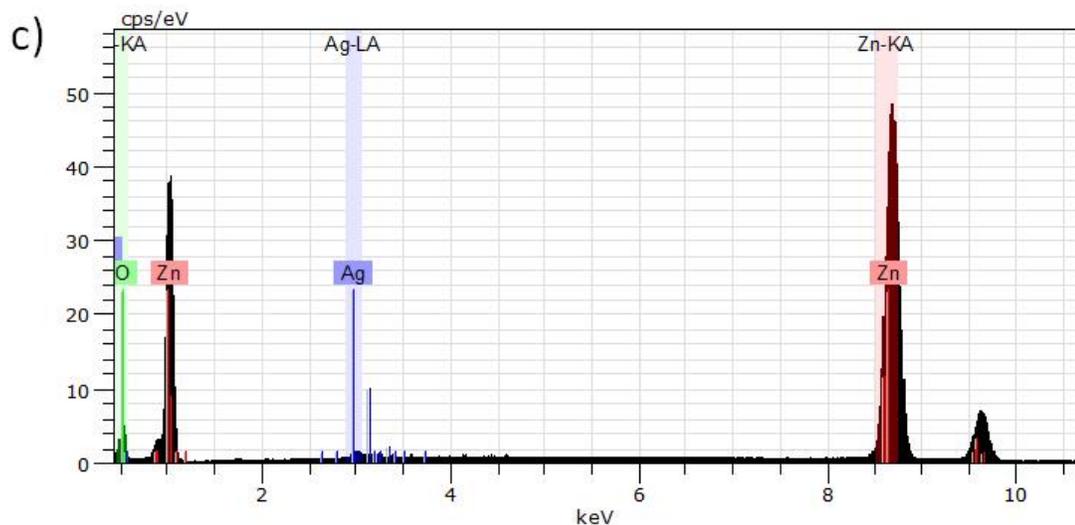
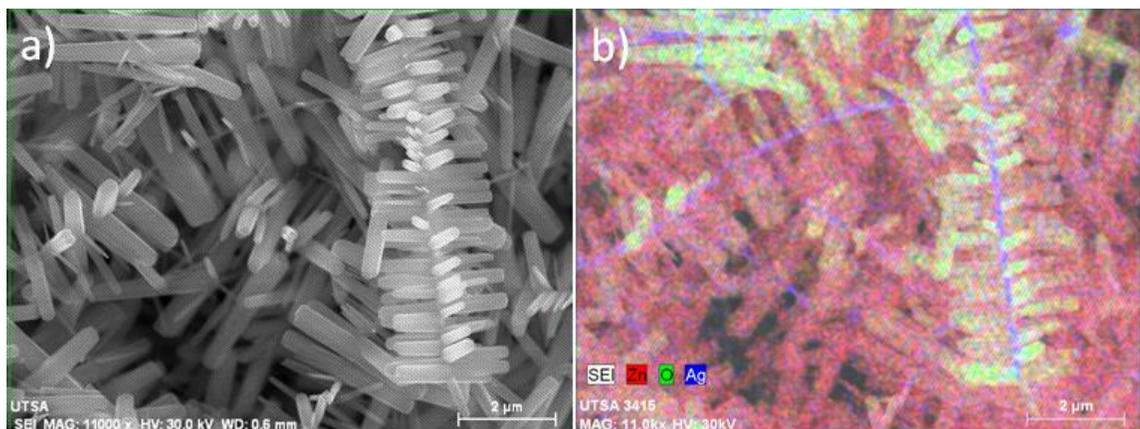


Figura 3.19 Análisis EDS de las nano-estructuras sintetizadas. (a) Micrografía SEM, (b) Mapeo EDS mostrando donde los alambres de plata son claramente visibles, (c) Espectro EDS confirmando la existencia de Zn, O, y Ag.

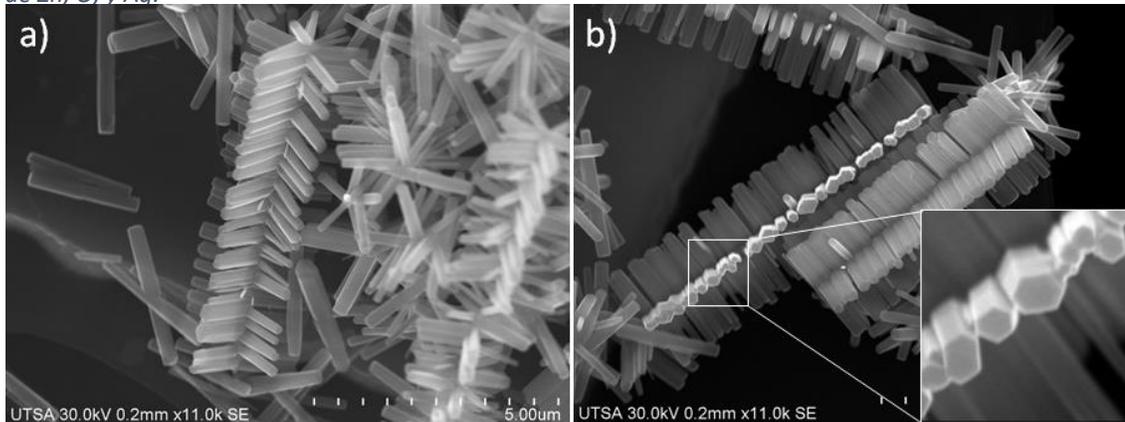


Figura 3.20 Micrografías SEM del primer crecimiento de ZnO sobre Ag, experimento 2.

Para estudiar la estructura y modo de crecimiento de estos “nano-cepillos” se realizó un análisis por TEM. Imágenes de alta resolución y difracción de electrones fueron realizados sobre estas nano-estructuras. En la Figura 3.21a se muestra la imagen de una pequeña barra de ZnO aislada, en la cual es más que evidente su sección transversal hexagonal. El patrón de difracción de esta nanobarra se muestra en la Figura 3.21b. Las distancias medidas de las reflexiones en el primer anillo fueron de 0.280 nm, con $\sim 60^\circ$ entre cada reflexión, y corresponden a la familia $\{1,0,-1,0\}_c$ de la fase hexagonal del ZnO, cuya distancia calculada es de 0.2814 nm [146]. El eje de zona es el $[0001]$, es decir, el punto de observación es hacia el plano basal. De esta manera, cada cara expuesta de las nanobarras corresponden a facetas $\{1,-1,0,0\}$, las cuales corresponden a facetas de bajo índice y de menor energía comúnmente encontradas en nano-estructuras de ZnO[147]. De igual manera, en la Figura 3.21 se muestran micrografías a baja amplificación de un solo nano-cepillo. Se realizó difracción de electrones en un extremo de la nanobarra de óxido de zinc, como se muestra en la Figura 3.21c. Las distancias medidas de las reflexiones en el patrón de difracción fueron de 0.244

nm, 0.146 nm y 0.188 nm, con un ángulo entre las tres reflexiones de 51.2° y 36.4° , respectivamente. Estas distancias corresponden a los planos (0,-1,1,1), (1,-1,0,3) y (1,0,-1,2) de la fase wurzita del ZnO, con ángulos entre ellos de 50.53° y 36.58° [146], teniendo excelente correspondencia con los valores experimentales.

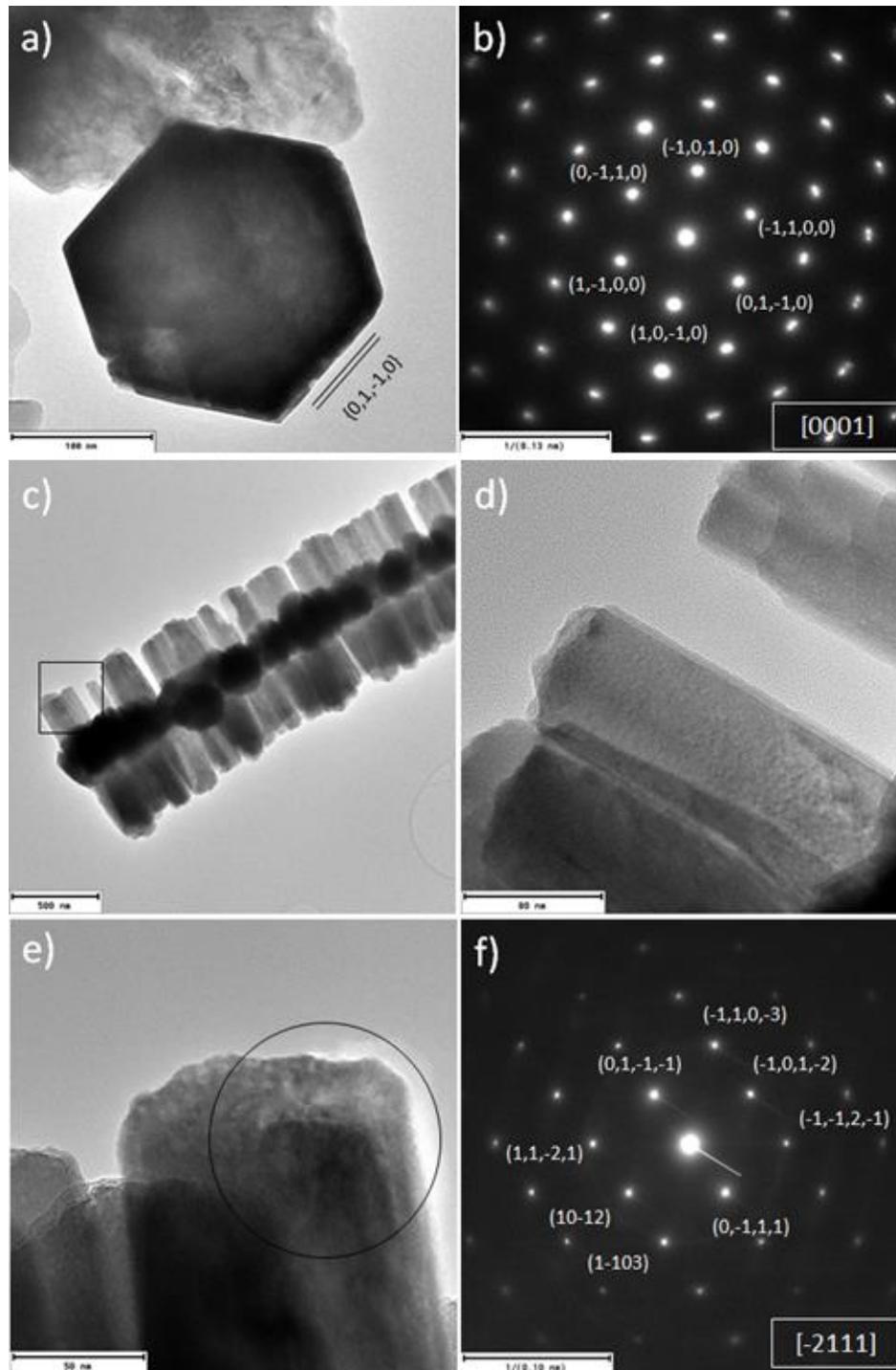


Figura 3.21 Micrografías TEM de las nano-estructuras obtenidas con el primer crecimiento de ZnO sobre Ag. El recuadro en (a) es amplificado en (b) y (c). El patrón de difracción mostrado en (d) corresponde a la estructura hexagonal del ZnO visto en el eje de zona [-2111].

sobre las nano-estructuras de Ag/ZnO y dejadas crecer por 24 horas. Las Figuras 3.22a y 3.22b muestran las imágenes de SEM de estas las primeras horas de deposición. Las semillas tienen un diámetro promedio de 29.7 nm y se distribuyen por toda la muestra. Después de 24 horas, estas semillas evolucionan en pequeñas nano-agujas, creciendo radialmente sobre las caras de las nanobarras hexagonales de ZnO (Figuras 3.22c y 3.22d).

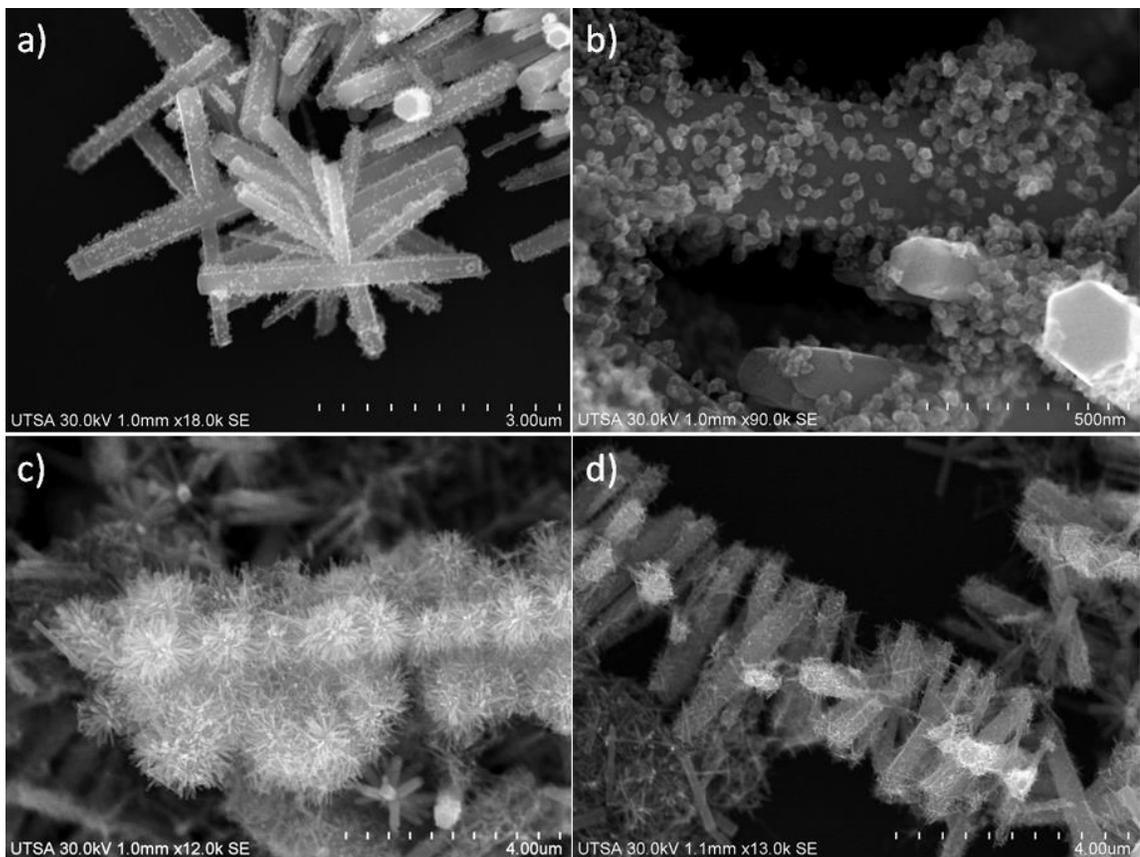


Figura 3.22 Micrografías SEM del segundo crecimiento de ZnO a diferente tiempo de crecimiento: (a,b) Pocas horas y (c,d) 24 horas.

El modo de crecimiento y la estructura de estos “nano-cepillos” fueron estudiados por TEM. En la Figura 3.23 se muestran micrografías de estas estructuras. Para las aplicaciones, es importante estudiar las propiedades ópticas de estas nanoestructuras. En la Figura 3.24 se presentan los espectros de absorción Vis-NIR de las nanopartículas producidas con el primer y segundo crecimiento. El pico en 380 nm en la Figura 3.24a es debido al ZnO. Como se observa, las nanoestructuras sintetizadas absorben en prácticamente todo el rango visible, lo que abre la posibilidad en áreas de absorción o conversión de energía.

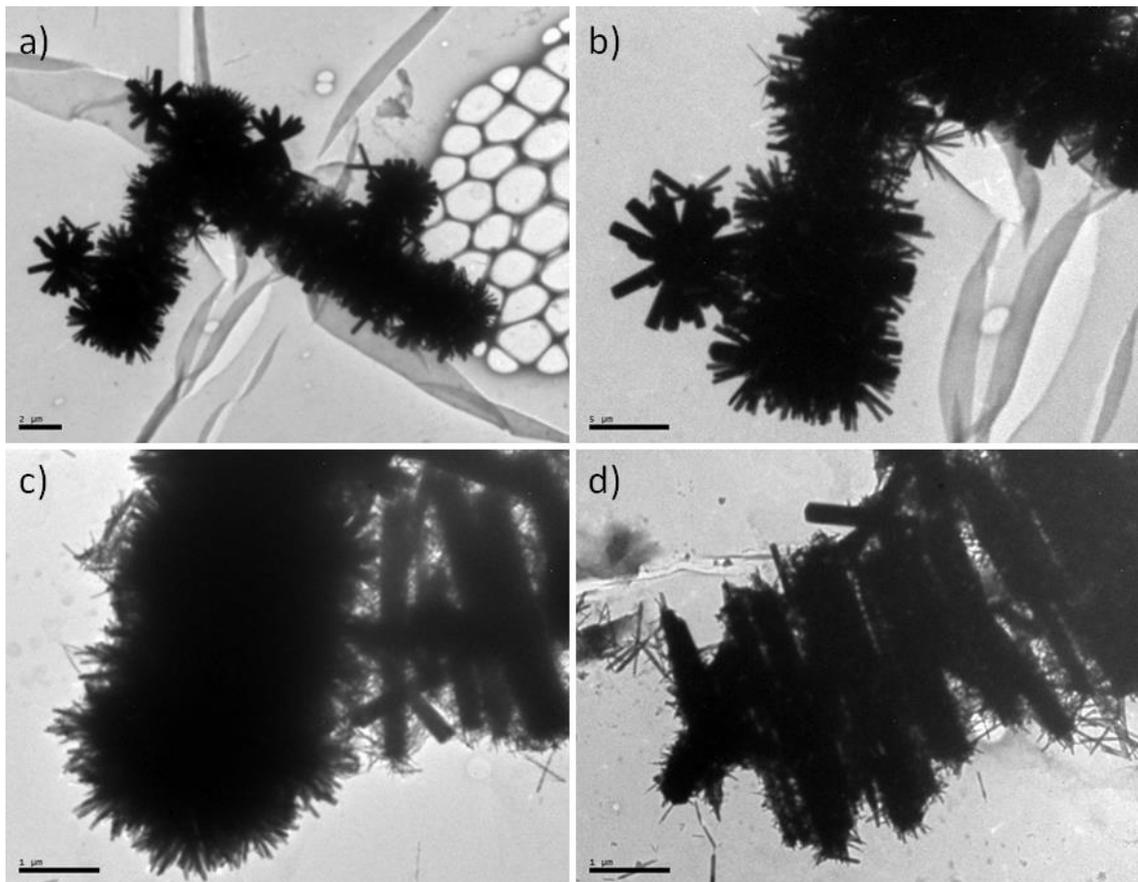


Figura 3.23 Micrografías TEM del segundo crecimiento de ZnO.

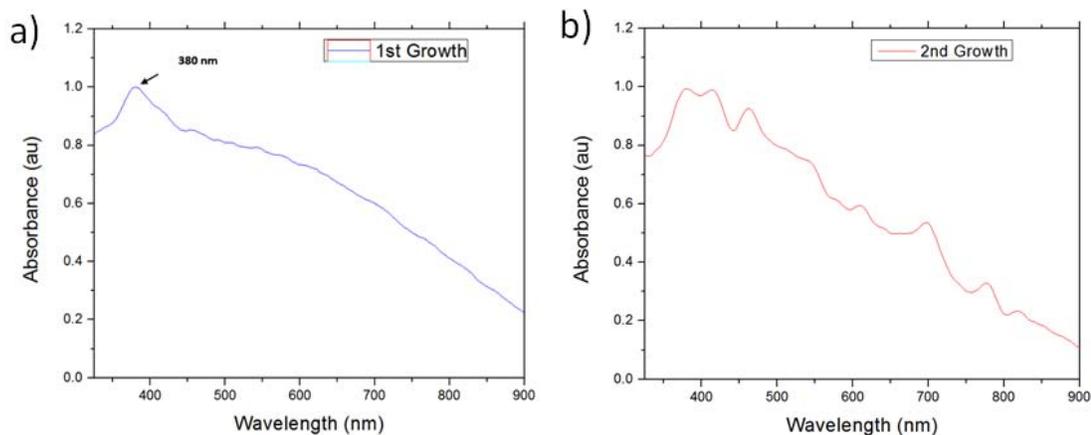


Figura 3.24 Espectros de absorción óptica de las nano-estructuras de (a) Ag/ZnO (1er crecimiento), y (b) Ag/ZnO/ZnO (2do crecimiento).

En resumen, el método por micro-ondas implementado para la síntesis de estas nano-estructuras jerárquicas resultó en una eficiente producción. El método así resulta en una excelente alternativa para la producción de nanopartículas con un control sobre su crecimiento y forma. El control sobre el crecimiento abre la posibilidad de modificar las propiedades de un sistema para determinadas aplicaciones.

3.3 Síntesis de nanopartículas de Au con simetría pentagonal (decaedros truncados).

En los últimos años, nanopartículas de diferentes elementos han sido un tema de profunda investigación debido a su potencial aplicabilidad en diferentes áreas. Por ello, el control sobre su forma y tamaño se vuelve fundamental. Además, el estudio de su microestructura es sin duda esencial para poder entender las propiedades que presentan. En particular, las nanopartículas múltiplemente macladas (MTPs, por sus siglas en inglés) atrajeron gran interés debido a sus características estructurales especiales. Las MTP con simetría pentagonal, como los decaedros o icosaedros por ejemplo, son descritas como la unión de unidades mono-cristalinas tetraédricas relacionadas a través de maclas.

Generalmente, un nano-cristal tiende a presentar una forma poliédrica cuyas facetas son planos de bajo índice[148]. Sin embargo, esta tendencia puede ser alterada modificando su cinética de crecimiento. La forma final de las nanopartículas entonces resulta de la competición entre la energía total del sistema y su cinética de crecimiento, una de las cuales puede ser favorecida por las condiciones de síntesis. A medida que el tamaño de una nanopartícula aumenta, la estructura de MTP se vuelve inestable debido al aumento de esfuerzos internos. Sin embargo, la estabilidad necesaria puede ser lograda a través de otros mecanismos, como reconstrucción superficial o facetamiento [149]. El facetamiento así es un parámetro muy importante en la estabilidad de las nanopartículas durante su crecimiento y define su morfología final. A su vez, el facetamiento produce planos de mayor índice que representan superficies activas que pueden ser explotadas en diversas aplicaciones.

En este capítulo se describen nanopartículas con simetría pentagonal y forma de barril de Au que fueron producidas usando el método del poliol nuevamente. La Figura 3.25 muestra imágenes de SEM de las nanopartículas obtenidas. Como puede verse, el método produce diferentes nanopartículas truncadas como decaedros, cuboctaedros, platos, barras, etc. La morfología estudiada aquí es la de simetría pentagonal. En las Figuras 3.25c y 3.25d estas partículas son señalizadas para su mejor ubicación. Las partículas pueden ser vistas desde un costado y desde su eje basal (simetría pentagonal).

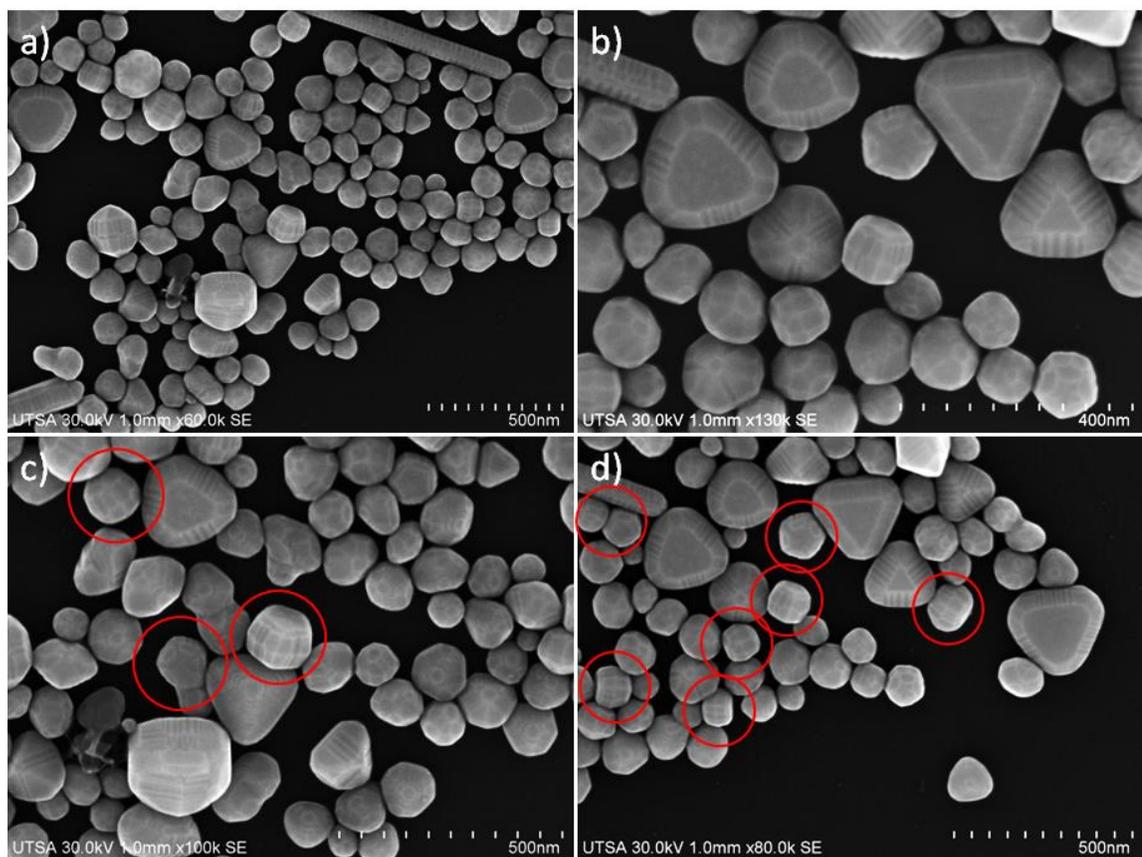


Figura 3.25 Imágenes de microscopía SEM de las nanopartículas producidas con forma de tipo barril

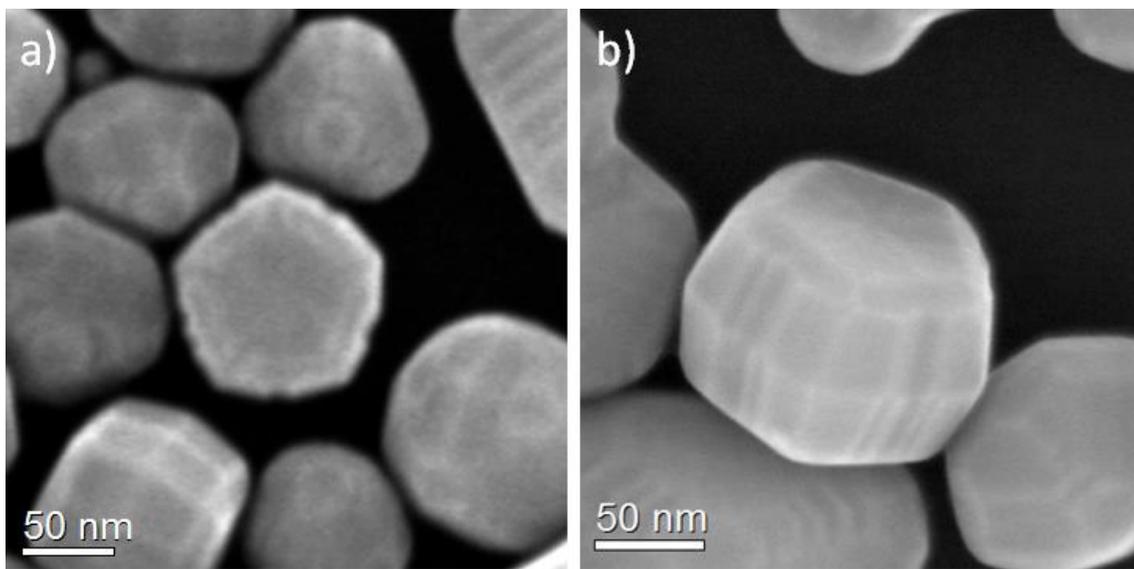


Figura 3.26 Imágenes de microscopía SEM de las nanopartículas producidas con forma de tipo barril.

La Figura 3.26 muestra imágenes de SEM a mayor amplificación de las nanopartículas pentagonales vistas desde el eje de simetría 5 (Figura 3.26a) y a $\sim 45^\circ$ de éste (Figura 3.26b). De las imágenes puede apreciarse el alto grado de facetamiento de estas nanopartículas, formando entradas en las caras laterales y exponiendo superficies de alto índice de Miller.

A través de TEM se estudió la estructura de estas nanopartículas en colaboración con el grupo de trabajo en la Universidad de Texas en San Antonio [150]. En la Figura 3.27 se muestran imágenes de TEM a baja amplificación de estas nanopartículas truncadas. En la Figura 3.27a dos partículas se pueden observar desde la simetría 5 y desde el costado, aproximadamente. La Figura 3.27b la partícula se encuentra orientada a lo largo del eje de zona [110] (simetría 5). Se puede apreciar de igual forma que en la Figura 3.26a las entradas formadas en cada arista del pentágono. En las Figuras 3.27c y 3.27d se muestra una partícula vista desde un costado y su respectivo patrón de difracción, donde los ángulos entre las diferentes facetas son señalados. El patrón de difracción resulta

del traslape de los patrones [112] y [001] provenientes de las unidades monocristalinas formando la partícula. El análisis por TEM indica que las facetas corresponden a planos {111}, {221} y {320} como se muestra. Estas caras son facetas de mayor índice las cuales poseen menor estabilidad comparadas con las caras {111} y {001} presentes en los decaedros

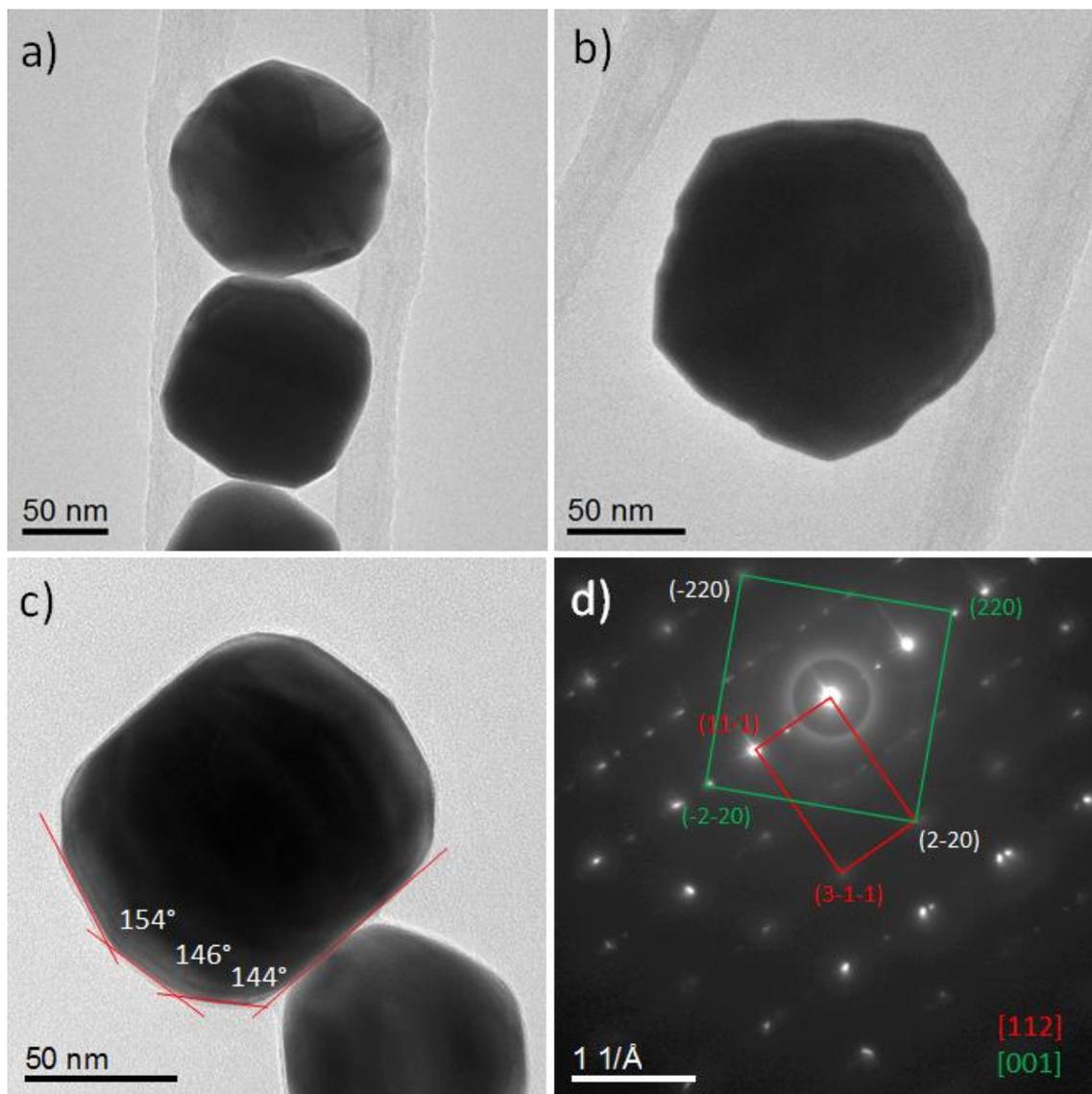


Figura 3.27(a-c) Micrografías de TEM de los barriles producidos. Los ángulos entre facetas son medidos. (d) Patrón de difracción de la partícula mostrada en (c).

La partícula de Au tiene una forma de barril donde la base es de forma pentagonal, este tipo de estructura muestra 50 planos facetados, 5(lados) x2 (bipirámides)($2 \times \{320\} + 2 \times \{221\} + 1 \times \{111\}$). La figura 3.28 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido de las partículas donde se señalan las diferentes facetas $\{110\}$, $\{111\}$, $\{320\}$ y $\{221\}$ de la partícula y la forma de barril puede apreciarse con claridad. La formación de estos planos se atribuye a la acción de desbaste del AgNO_3 durante el crecimiento de la partícula.

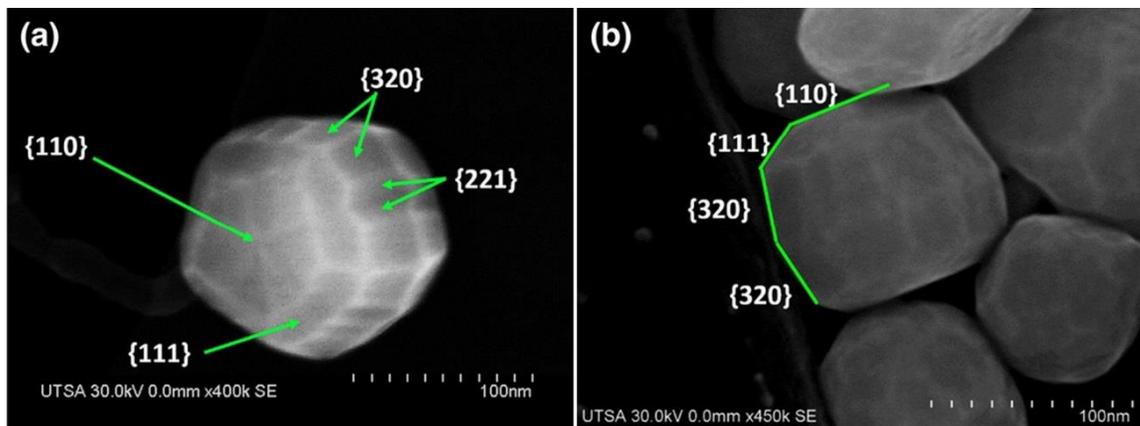


Figura 3.28 Imágenes de SEM de los barriles de Au en las cuales las diferentes facetas son señaladas.

La composición química de los barriles fue determinada por análisis EDS. La figura 3.29a corresponde a una imagen de barrido en STEM de una partícula seleccionada con un recuadro verde para su análisis. La figura 3.29b muestra el mapeo químico elemental, donde la cobertura completa de la estructura revela que la composición de la partícula decaédrica en forma de barril es oro puro. El espectro EDS en la Figura 3.29c muestra los dos picos característico de Au en la posición 2.4 y 9.6 keV únicamente, sin señal apreciable de Ag.

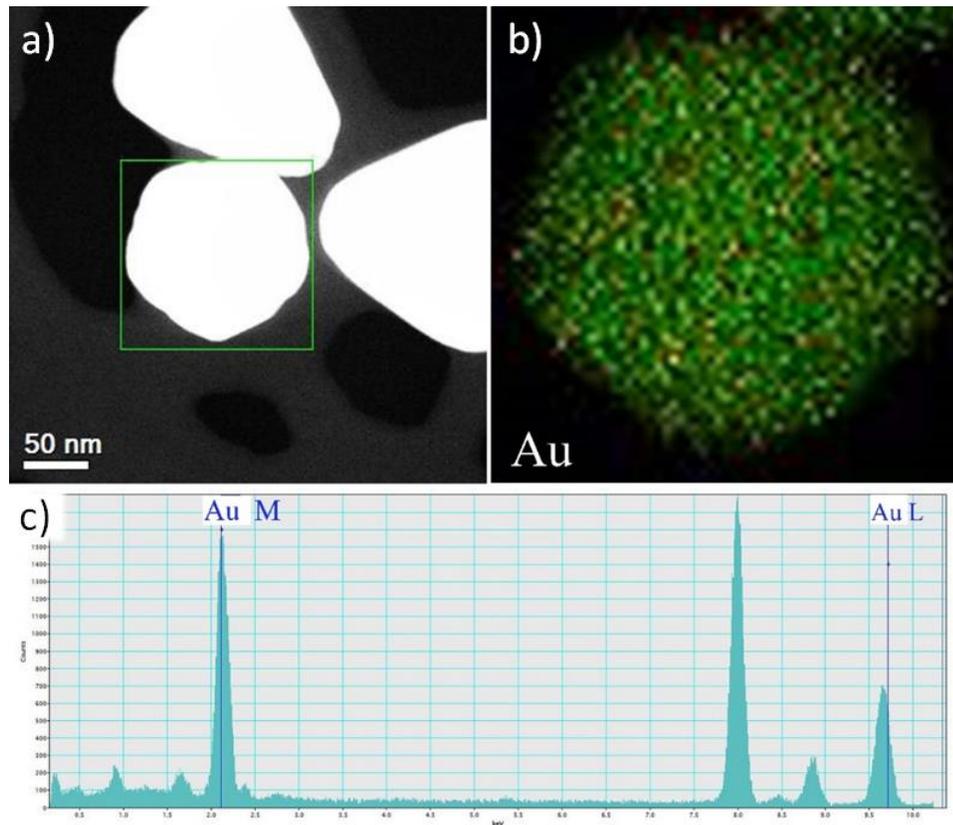


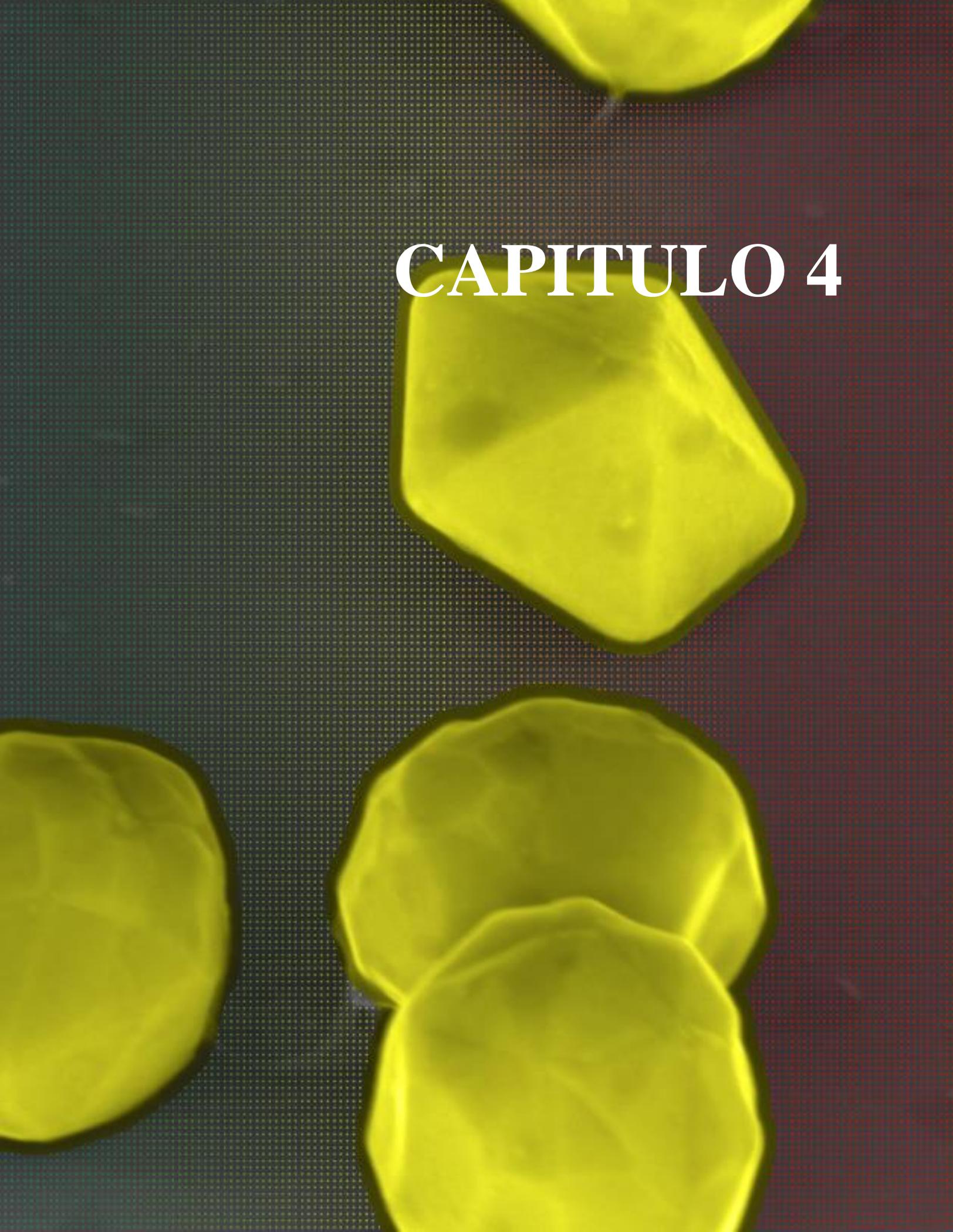
Figura 3.29 Análisis EDS de una nanopartícula. (b) Mapeo EDS y (c) espectro EDS donde solo los picos del Au están presentes.

Como se mencionó, el nitrato de plata permite el facetamiento de las partículas, logrando conseguir diferentes morfologías dentro de la solución como aquellas mostradas en la Figura 3.25. Se ha reportado que la adición de AgNO_3 en el medio de crecimiento modifica la morfología final de las nanopartículas [151, 152] a través de diferentes mecanismos como la deposición bajo-potencial (UPD, por sus siglas en inglés) o el desbaste oxidativo (oxidative etching)[153]. Debido a la alta concentración de H^+ y Cl^- provenientes de la sal de oro, así como la presencia de NO_3^- y O_2 provenientes de la sal de plata y la condiciones aeróbicas de la síntesis, la nucleación y crecimiento de las partículas se origina en un ambiente ácido, lo cual favorece el desbaste oxidativo de la superficie de las

partículas y su corrosión generando continuamente un reordenamiento de los átomos superficiales a través de la oxidación y reducción continua de los iones de oro. Sin embargo, el desbaste oxidativo promovido por la presencia de oxígeno y el ambiente ácido de crecimiento lleva generalmente a la eliminación de partículas múltiplemente macladas, contrario a los resultados obtenidos[154]. Sin embargo, a bajas concentraciones de Cl^- y O_2 , su efecto oxidativo y corrosivo es débil, originando solo una modificación parcial de las partículas. Además, la presencia de agentes de recubrimiento como el PVP puede disminuir el efecto de corrosión y desbaste, conservando la naturaleza maclada de las partículas. De manera similar, se ha observado que cationes metálicos como Fe o Cu previenen la eliminación de partículas macladas debido a la eliminación del oxígeno de su superficie, originando partículas múltiplemente macladas en gran producción [153]. Así también la presencia de grupos NO_3 puede generar truncamiento de las partículas, generalmente desde los sitios de baja coordinación, como esquinas o bordes.

Por lo tanto, el facetamiento de las partículas de oro en forma de barril puede deberse a un efecto de desbaste y corrosión débil, contralado principalmente por la cinética de la reacción, el agente de recubrimiento y los cationes de Ag^+ . Se sabe que en el rango de tamaño de varias decenas de nanómetros, morfologías como las decaédricas son menos favorables, por lo que el facetamiento puede así permitir la estabilización de las nanopartículas en ese rango de tamaño.

CAPITULO 4



Conclusiones

En este trabajo se han sintetizado diferentes nanopartículas con crecimiento anisotrópico a través de diversos métodos químicos en solución. Se realizaron algunas modificaciones en los protocolos de métodos convencionales para su obtención y se demostró que con la variación de los diferentes parámetros en la síntesis de nanopartículas se puede lograr el control de la morfología y estructura final. Se produjeron tres diferentes tipos de nanopartículas: nanoestrellas bimetálicas de Au-Cu, nano-cepillos de Ag/ZnO/ZnO, y decaedros de Au con forma de barril. Estas tres nanoestructuras comparten una simetría pentagonal a lo largo de uno de sus ejes. Las nanopartículas producidas fueron caracterizadas ampliamente a través de diferentes técnicas de microscopía electrónica y espectroscopia UV-Vis-IR. Cada una de estas estructuras tiene potenciales aplicaciones en diversas áreas.

Dos tipos de nano-estrellas bimetálicas con simetría 5 fueron producidas. A través del control de las condiciones de síntesis y el tipo de agente de recubrimiento usado fue posible modificar la forma y la dirección de crecimiento de sus extremidades. Cuando OLA es utilizada, el crecimiento de los brazos se da en la dirección [001] del núcleo decaédrico, obteniendo nano-estrellas con brazos redondeados. Utilizando HDA como agente de recubrimiento, el crecimiento de promueve en la dirección $\langle 112 \rangle$, es decir, a lo largo de las maclas del núcleo decaédrico. La presencia de dos especies atómicas, junto con la acción de pasivación superficial de las moléculas de recubrimiento, es crucial para el crecimiento anisotrópico observado. Las nano-estrellas presentaron una fuerte absorción en el rango del infrarrojo cercano. Su estabilidad térmica fue probada con experimentos ex situ y calculada teóricamente. Los resultados obtenidos

demuestran que estas nanopartículas resultan ser excelentes candidatas para su posible aplicación en terapias foto-térmicas o en plasmónica.

Nano-estructuras anisotrópicas metal-semiconductor de Ag/ZnO/ZnO (nano-cepillos) también fueron producidos. Se realizaron dos tipos de crecimiento a través de la implementación y mejoramiento de diferentes métodos: ZnO sobre nanoalambres pentagonales de Ag, y ZnO sobre ZnO/Ag. El primer crecimiento de barras de ZnO formó estructuras con simetría pentagonal siguiendo la simetría de los nanoalambres de Ag que sirvieron como templete. El crecimiento de las barras de ZnO se dio sobre las facetas {100} expuestas de los nanoalambres de plata. El segundo crecimiento originó nano-agujas de ZnO que crecieron sobre las barras de ZnO, creando una red interconectada de nano-estructuras. Se realizaron también mejoras en la producción y la alineación de los nanoalambres templete para poder controlar no solo la forma ni el tamaño, sino también el acomodo y orientación de las partículas finales. Estas nanoestructuras poseen gran potencial para su aplicabilidad en campos como la opto-electrónica y foto-catálisis.

Por último, se sintetizaron nanopartículas altamente facetadas de Au a través de síntesis química en solución. Se estudió el caso de nanopartículas con simetría 5 con una forma de barril. Las nanoestructuras facetadas representan un tema de interés ya que el facetamiento permite la estabilización de nanopartículas cuando pasan cierto rango de tamaño. Además, estas estructuras generalmente presentan facetas con alto índice de Miller, lo que representan sitios activos para la incorporación de nuevos átomos o moléculas para su aplicabilidad en diferentes áreas como catálisis o bio-medicina.



BIBLIOGRAFIA

1. Corcoran, E., *Trends in materials: Diminishing dimensions*. Journal Name: Scientific American; (USA); Journal Volume: 263:5, 1990: p. Medium: X; Size: Pages: 122-131.
2. Castro, A.T., et al., *Elaboración de nanopartículas metálicas y bimetálicas mediante desbastado iónico*. Ingenierías, 2008. **11**(40): p. 4.
3. Schladt, T.D., et al., *Synthesis and bio-functionalization of magnetic nanoparticles for medical diagnosis and treatment*. Dalton Transactions, 2011. **40**(24): p. 6315-6343.
4. Corma, A. and H. Garcia, *Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions*. Chem Soc Rev, 2008. **37**(9): p. 2096-126.
5. Date, M., et al., *Vital role of moisture in the catalytic activity of supported gold nanoparticles*. Angew Chem Int Ed Engl, 2004. **43**(16): p. 2129-32.
6. <Bioreduction of AuCl₄ ions by the Fungus.pdf>.
7. Wadell, C., T.J. Antosiewicz, and C. Langhammer, *Optical Absorption Engineering in Stacked Plasmonic Au-SiO₂-Pd Nanoantennas*. Nano letters, 2012. **12**(9): p. 4784-4790.
8. Barchanski, A., et al., *Golden perspective: application of laser-generated gold nanoparticle conjugates in reproductive biology*. Reprod Domest Anim, 2011. **46 Suppl 3**: p. 42-52.
9. Roxworthy, B.J., et al., *Reconfigurable nanoantennas using electron-beam manipulation*. Nature communications, 2014. **5**.
10. Su, Y.H. and W.-Y. Chen, *Nanoantenna-like properties of sea-urchin shaped ZnO as a nanolight filter*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(13): p. 133101.
11. Bayan, S. and D. Mohanta, *Defect mediated optical emission of randomly oriented ZnO nanorods and unusual rectifying behavior of Schottky nanojunctions*. Journal of Applied Physics, 2011. **110**(5): p. 054316.
12. Novotny, L. and N. Van Hulst, *Antennas for light*. Nature Photonics, 2011. **5**(2): p. 83-90.
13. Wang, S., et al., *Synthesis and photocatalysis of hierarchical heteroassemblies of ZnO branched nanorod arrays on Ag core nanowires*. Nanoscale, 2012. **4**(19): p. 5895-5901.
14. Israelachvili, J.N., *Intermolecular and surface forces: revised third edition*. 2011: Academic press.
15. Wang, Z.L., et al., *Shape transformation and surface melting of cubic and tetrahedral platinum nanocrystals*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(32): p. 6145-6151.
16. Hornstein, B.J. and R.G. Finke, *Transition-metal nanocluster kinetic and mechanistic studies emphasizing nanocluster agglomeration: Demonstration of a kinetic method that allows monitoring of all three phases of nanocluster formation and aging*. Chemistry of materials, 2004. **16**(1): p. 139-150.
17. Andreas, H. and V. Birss, *Synthesis and characterization of alkoxide-derived Pt nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(9): p. 3743-3750.
18. Ingram, A. and A. Parker, *A review of the diversity and evolution of photonic structures in butterflies, incorporating the work of John Huxley (The Natural History Museum, London from 1961 to 1990)*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences, 2008. **363**(1502): p. 2465-2480.
19. Vukusic, P. and J.R. Sambles, *Photonic structures in biology*. Nature, 2003. **424**(6950): p. 852-855.
20. Poole, C.P. and F.J. Owens, *Introducción a la nanotecnología*. 2007: Reverté.
21. Horikoshi, S. and N. Serpone, *Microwaves in nanoparticle synthesis: fundamentals and applications*. 2013: John Wiley & Sons.

22. *The Lycurgus Cup*. 2016; Available from: http://www.britishmuseum.org/research/collection_online/collection_object_details.aspx?objectId=61219&partId=1&searchText=Lycurgus Cup.
23. Tweney, R.D., *Discovering discovery: how Faraday found the first metallic colloid*. Perspectives on Science, 2006. **14**(1): p. 97-121.
24. Edwards, P.P. and J.M. Thomas, *Gold in a Metallic Divided State—From Faraday to Present-Day Nanoscience*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(29): p. 5480-5486.
25. Faraday, M., *Experimental relations of gold (and other metals) to light*. Transactions of the Royal Society of London, 1857. **147**: p. 145-181.
26. Feynman, R.P., *There's plenty of room at the bottom*. Engineering and science, 1960. **23**(5): p. 22-36.
27. Sandhu, A., *Who invented nano?* Nature Nanotechnology, 2006. **1**(2): p. 87-87.
28. Taniguchi, N. *On the basic concept of nanotechnology*. in *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering*. 1974.
29. Drexler, K.E. and M. Minsky, *Engines of creation*. 1990: Fourth Estate London.
30. Part, N.V., *1: Core terms*. International Organization for Standardization, 2010.
31. Standard, A., *E2456 2006 2012" Standard terminology relating to nanotechnology,"*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
32. Tavera-Davila, L., et al., *Analysis of Ag nanoparticles synthesized by bioreduction*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2009. **9**(3): p. 1785-1791.
33. Williams, D., et al., *The appropriateness of existing methodologies to assess the potential risks associated with engineered and adventitious products of nanotechnologies*. Report for the European Commission Health and Consumer Protection Directorate General by the Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks. Brussels, 2005.
34. Hodson, L., M. Methner, and R.D. Zumwalde, *Approaches to safe nanotechnology: managing the health and safety concerns associated with engineered nanomaterials*. 2009: Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health.
35. Lövestam, G., et al., *Considerations on a definition of nanomaterial for regulatory purposes*. 2010: Publications Office.
36. Pokropivny, V. and V. Skorokhod, *Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science*. Materials Science and Engineering: C, 2007. **27**(5): p. 990-993.
37. Ghosh, P., *Introduction to Nanomaterials and Nanotechnology*. 2007, Tartu University Press.
38. Kelsall, R.W., I.W. Hamley, and M. Geoghegan, *Nanoscale science and technology*. 2005: Wiley Online Library.
39. *Front Matter A2 - Dolez, Patricia I*, in *Nanoengineering*. 2015, Elsevier: Amsterdam. p. iii.
40. Wu, Z., S. Yang, and W. Wu, *Shape control of inorganic nanoparticles from solution*. Nanoscale, 2016. **8**(3): p. 1237-1259.
41. Jin, R., *Quantum sized, thiolate-protected gold nanoclusters*. Nanoscale, 2010. **2**(3): p. 343-362.
42. Alivisatos, A.P., *Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots*. Science, 1996. **271**(5251): p. 933.
43. Brust, M., et al., *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system*. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1994(7): p. 801-802.

44. Jana, N.R., L. Gearheart, and C.J. Murphy, *Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio* Electronic supplementary information (ESI) available: UV–VIS spectra of silver nanorods. See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b1/b100521i>. Chemical Communications, 2001(7): p. 617-618.
45. Li, X., et al., *Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors*. Science, 2008. **319**(5867): p. 1229-1232.
46. Treacy, M.J., T. Ebbesen, and J. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. 1996.
47. Wang, J., et al., *Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures*. Science, 2003. **299**(5613): p. 1719-1722.
48. Ulman, A., *Formation and structure of self-assembled monolayers*. Chemical reviews, 1996. **96**(4): p. 1533-1554.
49. Jiang, C., et al., *Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nanoflower photoanode*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(26): p. 263501.
50. Sun, S., et al., *Template-and Surfactant-free Room Temperature Synthesis of Self-Assembled 3D Pt Nanoflowers from Single-Crystal Nanowires*. Advanced materials, 2008. **20**(3): p. 571-574.
51. José-Yacamán, M. and R.F. Mehl, *The role of nanosized particles. A frontier in modern materials science, from nanoelectronics to environmental problems*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998. **29**(3): p. 713-725.
52. Kelly, K.L., et al., *The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(3): p. 668-677.
53. Dib, X.E.G., et al., *Síntesis y propiedades de nanopartículas monometálicas y bimetálicas oro-plata*. Ingenierías, 2009. **12**(45): p. 10.
54. Daniszewska, A., et al. *Metallic nano-materials and nanostructures: Development of technology roadmap*. in *Solid State Phenomena*. 2006. Trans Tech Publ.
55. Care, A., P.L. Bergquist, and A. Sunna, *Solid-binding peptides: smart tools for nanobiotechnology*. Trends in biotechnology, 2015. **33**(5): p. 259-268.
56. Roucoux, A., J. Schulz, and H. Patin, *Reduced transition metal colloids: a novel family of reusable catalysts?* Chemical Reviews, 2002. **102**(10): p. 3757-3778.
57. García-Santibañez, F., et al., *Experimental and simulated analysis of Cu nanoparticles produced by cooled sample irradiation*. Applied Physics A, 2000. **71**(2): p. 219-222.
58. Umezu, I., et al., *Formation of nanoscale fine-structured silicon by pulsed laser ablation in hydrogen background gas*. Physical Review B, 2007. **76**(4): p. 045328.
59. Toshima, N. and T. Yonezawa, *Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications*. New Journal of Chemistry, 1998. **22**(11): p. 1179-1201.
60. Pacheco, F., et al., *Structural analysis of cobalt titanate nanoparticles obtained by sol-gel process*. Applied Physics A, 2004. **78**(4): p. 531-536.
61. Gutierrez-Wing, C., et al., *Self-assembling of gold nanoparticles in one, two, and three dimensions*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2000. **71**(3): p. 237-243.
62. Darbandi, M., R. Thomann, and T. Nann, *Single quantum dots in silica spheres by microemulsion synthesis*. Chemistry of materials, 2005. **17**(23): p. 5720-5725.
63. Kim, J.S., et al., *Antimicrobial effects of silver nanoparticles*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 2007. **3**(1): p. 95-101.
64. Huang, L., et al., *Synthesis of copper nanoparticles containing diamond-like carbon films by electrochemical method*. Electrochemistry communications, 2006. **8**(2): p. 262-266.

65. McLeod, M.C., et al., *Synthesis and stabilization of silver metallic nanoparticles and premetallic intermediates in perfluoropolyether/CO₂ reverse micelle systems*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(12): p. 2693-2700.
66. Diodati, S., et al., *Pursuing the Crystallization of Mono-and Polymetallic Nanosized Crystalline Inorganic Compounds by Low-Temperature Wet-Chemistry and Colloidal Routes*. Chemical Reviews, 2015. **115**(20): p. 11449-11502.
67. Turkevich, J., P. Stevenson, and J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc. 11 55; Enüstün BV and Turkevich J 1963*. J. Am. Chem. Soc, 1951. **85**: p. 3317.
68. Krutyakov, Y.A., et al., *Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects*. Russian Chemical Reviews, 2008. **77**(3): p. 233-257.
69. Das, S.K., et al., *Nanofluids: science and technology*. 2007: John Wiley & Sons.
70. Vajtai, R., *Springer handbook of nanomaterials*. 2013: Springer Science & Business Media.
71. Perala, S.R. and S. Kumar, *On the mechanism of metal nanoparticle synthesis in the Brust-Schiffrin method*. Langmuir, 2013. **29**(31): p. 9863-73.
72. Figlarz, M., F. Fievet, and J.-P. Lagier, *Process for the reduction of metallic compounds by polyols, and metallic powders obtained by this process*. 1985, Google Patents.
73. Lalena, J.N., et al., *Nanomaterials Synthesis*, in *Inorganic Materials Synthesis and Fabrication*. 2007, John Wiley & Sons, Inc. p. 211-231.
74. Fiévet, F. and R. Brayner, *The polyol process*, in *Nanomaterials: A Danger or a Promise?* 2013, Springer. p. 1-25.
75. Yu, W. and H. Xie, *A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications*. Journal of Nanomaterials, 2012. **2012**: p. 1.
76. Niu, Z. and Y. Li, *Removal and utilization of capping agents in nanocatalysis*. Chemistry of Materials, 2013. **26**(1): p. 72-83.
77. Ekaterina, B.Z. and V.B. Oleg. *Theory of steric stabilization of colloid systems by grafted polymers*. in *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. 1991. Wiley Online Library.
78. Xiao, J. and L. Qi, *Surfactant-assisted, shape-controlled synthesis of gold nanocrystals*. Nanoscale, 2011. **3**(4): p. 1383-96.
79. Wiley, B., Y. Sun, and Y. Xia, *Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties*. Acc Chem Res, 2007. **40**(10): p. 1067-76.
80. Liu, G., X. Hong, and S.C.E. Tsang, *In situ formation of gold nanoparticles in alkylamine-polyol assemblies*. New Journal of Chemistry, 2013. **37**(10): p. 2969.
81. Amirjani, A., P. Marashi, and D.H. Fatmehsari, *The effects of physicochemical parameters on the synthesis of silver nanowires via polyol method*. International Nano Letters, 2014. **4**(2).
82. Yang, W., et al., *A facile solution-phase synthesis of cobalt phosphide nanorods/hollow nanoparticles*. Nanoscale, 2016.
83. De Roo, J., et al., *Highly Dynamic Ligand Binding and Light Absorption Coefficient of Cesium Lead Bromide Perovskite Nanocrystals*. ACS nano, 2016.
84. Fujita, A., et al., *Growth behavior of gold nanoparticles synthesized in unsaturated fatty acids by vacuum evaporation methods*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(7): p. 5464-5470.
85. Zhang, L., R. He, and H.-C. Gu, *Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles*. Applied Surface Science, 2006. **253**(5): p. 2611-2617.

86. Talapin, D.V., et al., *Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture*. Nano letters, 2001. **1**(4): p. 207-211.
87. Sau, T.K. and C.J. Murphy, *Self-assembly patterns formed upon solvent evaporation of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-coated gold nanoparticles of various shapes*. Langmuir, 2005. **21**(7): p. 2923-2929.
88. Zhao, X., et al., *Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the preconcentration of phenolic compounds from environmental water samples*. Environmental science & technology, 2008. **42**(4): p. 1201-1206.
89. Gasaymeh, S.S., et al., *Synthesis and characterization of silver/polyvinylpyrrolidone (Ag/PVP) nanoparticles using gamma irradiation techniques*. American Journal of Applied Sciences, 2010. **7**(7): p. 879-888.
90. Bharali, D.J., et al., *Cross-linked polyvinylpyrrolidone nanoparticles: a potential carrier for hydrophilic drugs*. Journal of colloid and interface science, 2003. **258**(2): p. 415-423.
91. VijayaáKumar, R., *Preparation of amorphous magnetite nanoparticles embedded in polyvinyl alcohol using ultrasound radiation*. Journal of Materials Chemistry, 2000. **10**(5): p. 1125-1129.
92. Van de Broek, B., et al., *Shape-controlled synthesis and functionalization of gold nanoparticles for hyperthermia applications*. *une*, 2016. **13**: p. 15.
93. Ojea-Jiménez, I., et al., *Small gold nanoparticles synthesized with sodium citrate and heavy water: insights into the reaction mechanism*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(4): p. 1800-1804.
94. Zhang, Z., et al., *Sodium citrate: a universal reducing agent for reduction/decoration of graphene oxide with au nanoparticles*. Nano Research, 2011. **4**(6): p. 599-611.
95. Zhang, L. and X. Jiang, *Attachment of gold nanoparticles to glassy carbon electrode and its application for the voltammetric resolution of ascorbic acid and dopamine*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **583**(2): p. 292-299.
96. Ajibade, P.A., D.C. Onwudiwe, and M.J. Moloto, *Synthesis of hexadecylamine capped nanoparticles using group 12 complexes of N-alkyl-N-phenyl dithiocarbamate as single-source precursors*. Polyhedron, 2011. **30**(2): p. 246-252.
97. Green, M. and P. O'Brien, *A simple one phase preparation of organically capped gold nanocrystals*. Chemical Communications, 2000(3): p. 183-184.
98. Chen, X., J. Li, and L. Jiang, *Two-dimensional arrangement of octadecylamine-functionalized gold nanoparticles using the LB technique*. Nanotechnology, 2000. **11**(2): p. 108.
99. Kim, S.-W., et al., *Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles*. Nano Letters, 2003. **3**(9): p. 1289-1291.
100. Ortiz, N. and S.E. Skrabalak, *Manipulating local ligand environments for the controlled nucleation of metal nanoparticles and their assembly into nanodendrites*. Angewandte Chemie International Edition, 2012. **51**(47): p. 11757-11761.
101. Yoon, J., et al., *High yield synthesis of catalytically active five-fold twinned Pt nanorods from a surfactant-ligated precursor*. Chemical Communications, 2013. **49**(6): p. 573-575.
102. Xia, Y., et al., *Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?* Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(1): p. 60-103.
103. Lee, H., et al., *Morphological control of catalytically active platinum nanocrystals*. Angewandte Chemie, 2006. **118**(46): p. 7988-7992.

104. Lartigue, L., et al., *Water-dispersible sugar-coated iron oxide nanoparticles. An evaluation of their relaxometric and magnetic hyperthermia properties.* J Am Chem Soc, 2011. **133**(27): p. 10459-72.
105. Zhang, L., et al., *Facile synthesis and electrochemiluminescence application of concave trisoctahedral Pd@ Au core-shell nanocrystals bound by {331} high-index facets.* Chemical Communications, 2011. **47**(37): p. 10353-10355.
106. Xiong, Y. and Y. Xia, *Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of palladium.* Advanced Materials, 2007. **19**(20): p. 3385-3391.
107. Lu, X., et al., *Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles.* Annual review of physical chemistry, 2009. **60**: p. 167-192.
108. Pietrobon, B. and V. Kitaev, *Photochemical synthesis of monodisperse size-controlled silver decahedral nanoparticles and their remarkable optical properties.* Chemistry of Materials, 2008. **20**(16): p. 5186-5190.
109. Sun, J., et al., *Selective synthesis of gold cuboid and decahedral nanoparticles regulated and controlled by Cu²⁺ ions.* Crystal Growth and Design, 2008. **8**(3): p. 906-910.
110. Díaz, N.A., et al., *8. Espectrofometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas.* Departamento de Bioquímica y Biología Molecular. Facultad de Medicina. Córdoba, 2005.
111. Yacamán, M.J. and J. Reyes, *Microscopía electrónica: una visión del microcosmos.* Vol. 1. 1995: Fondo de Cultura Económica.
112. Ford, B.J. *transmission electron microscope (TEM) | instrument.* 2016; Available from: <http://www.britannica.com/technology/transmission-electron-microscope>.
113. Ford, B.J. *scanning electron microscope (SEM) | instrument.* 2016; Available from: <http://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>.
114. Soloviev, M., *Nanoparticles in Biology and Medicine: Methods and Protocols.* 2012: Humana Press.
115. He, R., et al., *Facile synthesis of pentacle gold-copper alloy nanocrystals and their plasmonic and catalytic properties.* Nat Commun, 2014. **5**: p. 4327.
116. Skrabalak, S.E., et al., *Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages.* Nat Protoc, 2007. **2**(9): p. 2182-90.
117. Guerrero-Martínez, A., et al., *Nanostars shine bright for you: colloidal synthesis, properties and applications of branched metallic nanoparticles.* Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2011. **16**(2): p. 118-127.
118. Kawamura, G. and M. Nogami, *Application of a conproportionation reaction to a synthesis of shape-controlled gold nanoparticles.* Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(19): p. 4462-4466.
119. Senapati, D., A.K. Singh, and P.C. Ray, *Real time monitoring of the shape evolution of branched gold nanostructure.* Chemical Physics Letters, 2010. **487**(1): p. 88-91.
120. Cabrera-Trujillo, J., et al., *Nucleation and growth of stellated gold clusters: experimental synthesis and theoretical study.* The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(49): p. 21051-21060.
121. Weiner, R.G., et al., *Diffusion and Seed Shape: Intertwined Parameters in the Synthesis of Branched Metal Nanostructures.* ACS nano, 2014. **8**(8): p. 8625-8635.
122. Mayoral, A., et al., *On the structure of stellated single crystal Au/Ag nanoparticles.* CrystEngComm, 2010. **12**(4): p. 1090-1095.
123. Han, L., et al., *A seed-mediated approach to the morphology-controlled synthesis of bimetallic copper-platinum alloy nanoparticles with enhanced electrocatalytic*

- performance for the methanol oxidation reaction. *Journal of Power Sources*, 2015. **286**: p. 488-494.
124. Yang, C., M. Yacaman, and K. Heinemann, *Crystallography of decahedral and icosahedral particles: II. High symmetry orientations*. *Journal of Crystal Growth*, 1979. **47**(2): p. 283-290.
125. Romeu, L. and J. Reyes-Gasga, *Interpretation of the nano-electron-diffraction patterns along the five-fold axis of decahedral gold nanoparticles*. *Microscopy and Microanalysis*, 2011. **17**(02): p. 279-283.
126. *Powder Diffraction File 01-074-5367*.
127. Vitos, L., et al., *The surface energy of metals*. *Surface Science*, 1998. **411**(1): p. 186-202.
128. Liao, H.-G., et al., *TEM study of fivefold twined gold nanocrystal formation mechanism*. *Materials Letters*, 2014. **116**: p. 299-303.
129. Romeu, D., *Atomic Structure of the Decahedral Phase*. *International Journal of Modern Physics B*, 1988. **2**(01): p. 77-85.
130. Romeu, D., *Atomic Structure of the Icosahedral Phase*. *International Journal of Modern Physics B*, 1988. **2**(02): p. 265-272.
131. Ma, Y., et al., *Seed-Mediated Synthesis of Truncated Gold Decahedrons with a AuCl/Oleylamine Complex as Precursor*. *Advanced materials*, 2010. **22**(17): p. 1930-1934.
132. Jin, M., et al., *Shape-Controlled Synthesis of Copper Nanocrystals in an Aqueous Solution with Glucose as a Reducing Agent and Hexadecylamine as a Capping Agent*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011. **50**(45): p. 10560-10564.
133. Jaque, D., et al., *Nanoparticles for photothermal therapies*. *Nanoscale*, 2014. **6**(16): p. 9494-9530.
134. Guisbiers, G., et al., *Gold-copper nano-alloy, "Tumbaga", in the era of nano: phase diagram and segregation*. *Nano Lett*, 2014. **14**(11): p. 6718-26.
135. Bazán-Díaz, L., et al., *Gold-copper nanostars as photo-thermal agents: synthesis and advanced electron microscopy characterization*. *Nanoscale*, 2015. **7**(48): p. 20734-20742.
136. Tavassoli Hojati, S., et al., *Antibacterial, physical and mechanical properties of flowable resin composites containing zinc oxide nanoparticles*. *Dent Mater*, 2013. **29**(5): p. 495-505.
137. Kumar, S.S., et al., *Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles*. *International Nano Letters*, 2013. **3**(1): p. 1-6.
138. Height, M.J., et al., *Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006. **63**(3): p. 305-312.
139. Kuo, S.-T., et al., *Effect of Ag on the microstructure and electrical properties of ZnO*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007. **27**(16): p. 4521-4527.
140. Ma, M.-G., et al., *Microwave synthesis and characterization of ZnO with various morphologies*. *Materials Letters*, 2008. **62**(3): p. 507-510.
141. Yang, L.-Y., et al., *Microwave-assisted preparation, characterization and photocatalytic properties of a dumbbell-shaped ZnO photocatalyst*. *Journal of hazardous materials*, 2010. **179**(1): p. 438-443.
142. De Moura, A., et al., *ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties*. *Solid State Ionics*, 2010. **181**(15): p. 775-780.
143. Hofmeister, H., et al., *Composition and lattice structure of fivefold twinned nanorods of silver*. *Journal of crystal growth*, 2002. **234**(4): p. 773-781.

144. Reyes-Gasga, J., et al., *On the structure of nanorods and nanowires with pentagonal cross-sections*. Journal of Crystal Growth, 2006. **286**(1): p. 162-172.
145. Chen, H., et al., *Transmission-electron-microscopy study on fivefold twinned silver nanorods*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(32): p. 12038-12043.
146. *Powder Diffraction File #01-070-8070*.
147. Wang, Z.L., *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004. **16**(25): p. R829.
148. Mariscal, M.M., J.J. Velázquez-Salazar, and M.J. Yacaman, *Growth mechanism of nanoparticles: theoretical calculations and experimental results*. CrystEngComm, 2012. **14**(2): p. 544-549.
149. Casillas, G., J.J. Velazquez-Salazar, and M. Jose-Yacaman, *A New Mechanism of Stabilization of Large Decahedral Nanoparticles*. J Phys Chem C Nanomater Interfaces, 2012. **116**(15): p. 8844-8848.
150. Santiago, U., et al., *A stable multiply twinned decahedral gold nanoparticle with a barrel-like shape*. Surface Science, 2016. **644**: p. 80-85.
151. Kim, F., et al., *Platonic gold nanocrystals*. Angewandte Chemie, 2004. **116**(28): p. 3759-3763.
152. Niu, W. and G. Xu, *Crystallographic control of noble metal nanocrystals*. Nano Today, 2011. **6**(3): p. 265-285.
153. Zheng, Y., et al., *Oxidative etching and its role in manipulating the nucleation and growth of noble-metal nanocrystals*. Chemistry of Materials, 2013. **26**(1): p. 22-33.
154. Long, R., et al., *Oxidative etching for controlled synthesis of metal nanocrystals: atomic addition and subtraction*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(17): p. 6288-6310.

ANEXOS

Reconocimientos obtenidos durante el doctorado

1. M&M Meeting / Presidential Scholar Awards 2015

Artículos Publicados

1. Gold-Copper nanostars as photo-thermal agents synthesis and advanced electron microscopy characterization
2. STEM characterization of Gold-Copper anisotropic nanocrystals
3. A stable multiply twinned decahedral gold nanoparticle with a barrel like shape
4. Electrum, the Gold-Silver Alloy, from the Bulk scale to the nanoscale synthesis, properties, and segregation rules
5. In situ transmission electron microscopy mechanical deformation and fracture of a silver nanowire
6. Nano Phase Characterization by transmission electron microscopy experimental and simulation
7. Helical Growth of Ultrathin Gold-Copper Nanowires

Reconocimientos obtenidos durante el doctorado:



April 1, 2015

Lourdes Bazán-Díaz
UNAM, INSTITUTO DE FISICA currently research fellow at The University of Texas at San Antonio
One UTSA Circle,
San Antonio, TX 78249
USA

Dear Lourdes,

I am writing to congratulate you on your successful application for a 2015 M&M Meeting/ Presidential Scholar award, for your paper entitled "*STEM characterization of Gold-Copper anisotropic nanocrystals*". Your award is sponsored by the Microscopy Society of America (MSA). The award includes complimentary student registration for the full M&M 2015 meeting and financial support of up to \$1000 to help defray expenses to attend the meeting. ***Additional details on registration and reimbursement procedures will be sent to you in a separate message.***

Your award will be conferred at the Microscopy and Microanalysis 2015 meeting during the opening Plenary Session on the morning of Monday, August 3rd. You will also receive an invitation to the Presidents' Reception, hosted by the Presidents of the Microscopy Society of America (MSA) and the Microanalysis Society (MAS) on Tuesday evening, August 4th. We would also be pleased if you can attend the Student Mixer, Monday afternoon at 5:30 PM, and the MSA Members' Meeting on Wednesday afternoon at 12:15 PM. A drawing will be held during the MSA Members' meeting for a complimentary registration to M&M 2016 in Columbus, OH.

The application pool was extremely competitive this year. Proceedings papers from more than 300 students were reviewed, of which only a small number were selected for M&M Meeting Awards. You and your advisor should be very proud of your excellent work and successful application. Congratulations!

Sincerely,

John F. Mansfield,
President, Microscopy Society of America

CC: Nicole Guy, Robert Dziuban

Cite this: *Nanoscale*, 2015, 7, 20734

Gold–copper nanostars as photo-thermal agents: synthesis and advanced electron microscopy characterization†

Lourdes Bazán-Díaz,^{a,b} Rubén Mendoza-Cruz,^{a,b} J. Jesús Velázquez-Salazar,^a Germán Plascencia-Villa,^a David Romeu,^b José Reyes-Gasga,^b Raúl Herrera-Becerra,^b Miguel José-Yacamán^a and Grégory Guisbiers^{a*}

Nanocoalloys have emerged as multi-functional nanoparticles with applications in biomedicine and catalysis. This work reports the efficient production and the advanced transmission electron microscopy characterization of gold–copper pentagonal nanostars. The morphology of the branches is controlled by the adequate choice of the capping agent. When oleylamine is used rounded nanostars are produced, while pointed nanostars are obtained by using hexadecylamine. Both types of nanostars were proved to be thermally stable and could therefore be used as therapeutic agents in photo-thermal therapies as confirmed by the near-infrared absorption spectra.

Received 21st September 2015,

Accepted 15th November 2015

DOI: 10.1039/c5nr06491k

www.rsc.org/nanoscale

Nature provides several examples of living organisms adopting a stellated structure like viruses, starfishes and sea urchins. The stellated architecture provides a large surface to volume ratio that increases the exposure of the living organism to the external environment, and consequently helping to render vital functionalities such as locomotion, reproduction and feeding.¹ To mimic nature and develop nanoparticles with improved catalytic properties^{2–7} or multifunctional biomedical properties,^{8–13} two different wet-chemical routes are generally used, the seeded growth method^{14,15} and the one-pot method.¹ The seeded growth method involves seeds that act as nucleation sites on which more precursors can be deposited, while in the one-pot method the nucleus evolves *in situ* to form seeds through the direct addition of metal atoms. The stellated structure is obtained by controlling the nature and concentration of both the reducing agent and the capping agent,¹⁶ these parameters as well as the reaction temperature affect the kinetics of the growing process. During growth, some structural defects like twins and stacking faults may appear playing an important role in the final shape adopted by the branched nanoparticles. Originally, the synthesis of star-shaped nanoparticles was reported first for pure gold nanocrystals^{7,17} and was later extended to bimetallic nanostructures.^{18–22} Among bimetallic

alloys, the importance of the gold–copper (Au–Cu) alloy comes from its ability to form a solid solution all over the composition range at high temperatures while it forms ordered phases like AuCu₃ (L1₂), AuCu (L1₀) and Au₃Cu (L1₂), at lower temperatures.²³ At the nanoscale level, these phases are shifted in temperature and composition depending on the size and shape of the nanoparticle.²⁴ Therefore, the goal of this work is to understand the growth process of rounded and pointed Au–Cu nanostars and to determine their thermal stability and absorption range for potential applications in photo-thermal therapy.

Using a wet-chemistry approach, rounded and pointed nanostars were synthesized by using two different amines as structure-directing agents. Rounded nanostars were obtained through a simple one-pot method by using copper dichloride (CuCl₂) and tetrachloroaurate trihydrate (HAuCl₄) as precursors and oleylamine (OLA) as both reducing and capping agent. In a 40 ml round bottom vial, a mixture of 0.3 ml of HAuCl₄ (0.05 M) and 0.3 ml of CuCl₂ (0.1 M) in ethanol, and 4 ml of OLA was heated in an oil bath at 130 °C during two hours. The colloidal solution was then cooled to room temperature. A mixture of chloroform/ethanol was added and the solution was then centrifuged at 3000 rpm to remove any residual OLA. The precipitated nanoparticles were re-dispersed in ethanol. Pointed nanostars were synthesized by modifying a previously reported protocol.²⁵ CuCl₂ and HAuCl₄ were used as metal precursors, glucose as reductant and hexadecylamine (HDA) as capping agent. First, 45 mg of HDA were dissolved into 4 ml of deionized water in a 40 ml round bottom vial, and sonicated for 30 min until HDA was completely dissolved. Afterwards,

^aDepartment of Physics & Astronomy, University of Texas at San Antonio, One UTSA Circle, San Antonio, TX 78249, USA. E-mail: gregory.guisbiers@physics.org

^bInstituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 20-364, Distrito Federal, C. P. 01000 México

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c5nr06491k

STEM characterization of Gold-Copper anisotropic nanocrystals

Lourdes Bazán-Díaz^{1,2}, Rubén Mendoza-Cruz^{1,2}, J.Jesús Velázquez-Salazar¹, Ulises Santiago¹, Daniel Bahena Uribe³, Miguel José-Yacamán¹.

¹- Department of Physics & Astronomy, The University of Texas at San Antonio, One UTSA Circle, San Antonio, TX 78249, USA.

²- Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 20-364 Distrito Federal C.P. 01000 México

³- Cinvestav. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, México D.F. Código Postal 07360

Alloy nanoparticles are an important group of nanomaterials exhibiting size, shape, structure and composition dependent properties. In bulk, gold-copper alloys exhibits ordered phases Au_3Cu ($L1_2$), $AuCu$ ($L1_0$), $AuCu_3$ ($L1_2$) [1]. These phases could be modified in temperature and composition at the nanoscale. For instance, ligands play an important role in the synthesis of bi-metallic nanoparticles because they influence the final shape and size of the nanoparticle. The most common method used to synthesize alloyed nanoparticles is wet-chemistry that make use of phosphoric acids, polymeric chains or thiol groups as surfactants in organic solvents such as toluene that control the spatial and shape distribution of the nanoparticles. However, the knowledge of the internal structure of the crystals provides insights to understand the crystal growth of the nanosystem. In recent years it has been reported the relationship between shape and internal features such as stacking faults and twin boundaries on nanowires and decahedral particles [2]. These features (twins, stacking faults and other defects) can modify the final shape of nanoparticles. Some other factors that affect in the same way are the concentration of the reactants and the temperature ranges. Therefore, in this work we present a systematic study on gold-copper bimetallic system to analyze the internal structure of ultrathin nanowires, decahedral nanostars and nanocubes. Modifying few conditions during the synthesis, such as metal concentrations and surfactant used, namely hexadecylamine (HDA), octadecylamine (ODA), oleylamine (OLA) or 1-dodecanethiol (DDT), we obtained Au-Cu nanocrystals with the different morphologies aforementioned. Through high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), High Angle Annular Dark Field (HAADF) imaging and Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) we have obtained atomic resolution that allow us to describe the internal structure of the synthesized particles.

Fig. 1 shows a coiled ultrathin Au-Cu nanowire with diameter below 3 nm synthesized at low temperature. There have been few reports about similar nanostructures synthesized at high temperature [3-5]. However, to our knowledge, no previous reports have been done about this system so it represents by itself a novel and exceptionally interesting structure, since multiple twins and stacking faults are present along the whole wire and determine its growth.

Images in Fig. 2 correspond to pentagonal nanostars synthesized by using HDA (Fig. 2a) or OA (Fig. 2b) and gold-copper nanocubes (Fig. 2c). From the high resolution images it was inferred that, in the case of the nanostars, the center of the particle consists of 5-fold-symmetry decahedral seeds and each branch grows along the twinning plane as is shown. Furthermore, the edge of each branch is reconstructed by stepped planes, which give rise to $\{433\}$ high index facets. On the other hand, when OLA is used, we obtain novel pentagonal nanoparticles similar to those made with HDA but the nanocrystals are smaller and the branches are rounded (Fig. 2b). They also exhibit a core with 5-fold symmetry, but unlike the first



A stable multiply twinned decahedral gold nanoparticle with a barrel-like shape



Ulises Santiago ^a, J. Jesus Velázquez-Salazar ^a, John Eder Sanchez ^a, Francisco Ruiz-Zepeda ^{a,1}, José Eduardo Ortega ^a, José Reyes-Gasga ^b, Lourdes Bazán-Díaz ^{a,b}, Israel Betancourt ^{a,2}, Edgar F. Rauch ^{c,d}, Muriel Veron ^c, Arturo Ponce ^a, Miguel José-Yacamán ^{a,*}

^a Department of Physics and Astronomy, University of Texas at San Antonio, One UTSA Circle, San Antonio, TX 78249, USA

^b Instituto de Física, UNAM, Circuito de la Investigación s/n, Cal. Ciudad Universitaria, Coyoacán, México D. F. 04510, México

^c Univ. Grenoble Alpes, SIMAP, F-38000 Grenoble, France

^d CNRS, SIMAP, F-38000 Grenoble, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 July 2015

Accepted 14 September 2015

Available online 25 September 2015

Keywords:

Decahedral barrel-like nanoparticle

Coherent electron diffraction

Crystal orientation maps

Precession electron diffraction

ABSTRACT

In the present work we report a modified configuration of a multiply twinned decahedral barrel-like nanoparticle. The nanoparticle is stabilized by a selective chemical etching, which yielded a truncated shape with multiple high-index planes on the surface. The surface planes and the shape of the nanoparticle have been characterized using electron microscopy techniques, including scanning and transmission electron microscopies and electron diffraction. Coherent electron diffraction revealed streaked Bragg reflections which are in agreement with the high-index facets measured from electron microscope projected images. Crystal orientation mapping assisted by precession electron diffraction was performed under nanobeam conditions giving information about the structure from different orientations. The combination of these techniques allowed us to resolve the 3D structure of the modified nanoparticle and dismiss any possible ambiguities from the interpretation of the projected images in direct space.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the present state of the art in nanotechnology the full control of shape, size and crystal structure of nanoparticles is a fundamental aspect to develop practical applications. In order to achieve the desired structure with also high yield and reproducibility is necessary to fully understand the factors that define the growth of nanoparticles. The growth kinetics results in different shapes, in this way there is an interplay between particle total energy and the kinetics of the growth. Their stability depends mainly upon the size range desired. Different shapes can be produced during growth by balancing the energies binding within the nanoparticle and the ones at the surface planes, where the free energy plays a crucial role in the stabilization of the nanoparticles, and hence giving them their final shape [1,2]. In the smallest size range, nanoparticles and clusters are stabilized by the use of passivating ligands depending on the number of atoms. The diameter of these nanoparticles ranges from a few atoms up to a few nanometers [3–5]. The

next size range includes tens of nanometers in diameter. In this range, plasmonic effects start to appear and the shape can be mostly controlled by kinetics. A prime example being the nanorods, nanowires and hollow particles [6,7]. The next size interval includes larger particles (>100 nm). In this case the shapes are mostly polyhedral nanoparticles based on the Wulff construction formalism [6,8], which has been adapted to multiply twinned particles and oxide nanoparticles [9,10] with recent modifications by Ringe et al. [11,12]. In addition, other reports also consider the edge energies obtained by atomistic calculations to determine and predict some shapes as a function of the number of atoms distributed along the edges [13,14]. The way particles become stable is by faceting, allowing the formation of structures such as decahedral or icosahedral structures even on this size interval [15,16]. In the present work we investigate the shape of a modified truncated decahedron which exhibits a barrel-like shape with multiple facets using single particle diffraction and precession electron diffraction. This serves as a prime example of the very complex structures that can be produced by faceting.

2. Methods

The nanoparticles have been prepared by a controlled chemical synthesis following the polyol method. Initially, an ethylene glycol (EG) solution containing polyvinylpyrrolidone (PVP) (0.209 g, Mw = 55,000)

* Corresponding author. Tel.: +1 210 458 6954.

E-mail address: miguel.yacamán@utsa.edu (M. José-Yacamán).

¹ Present address: National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia.

² On sabbatical leave from Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, C.P., D.F. 04510 México.



Electrum, the Gold–Silver Alloy, from the Bulk Scale to the Nanoscale: Synthesis, Properties, and Segregation Rules

Grégory Guisbiers,^{*,†} Rubén Mendoza-Cruz,^{†,‡} Lourdes Bazán-Díaz,^{†,‡} J. Jesús Velázquez-Salazar,[†] Rafael Mendoza-Perez,[†] José Antonio Robledo-Torres,[§] José-Luis Rodríguez-Lopez,[§] Juan Martín Montejano-Carrizales,^{||} Robert L. Whetten,[‡] and Miguel José-Yacamán[†]

[†]Department of Physics & Astronomy, University of Texas at San Antonio, One UTSA Circle, San Antonio, Texas 78249, United States

[‡]Institute of Physics, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 20-364 Distrito Federal C.P. 01000 Mexico City, Mexico

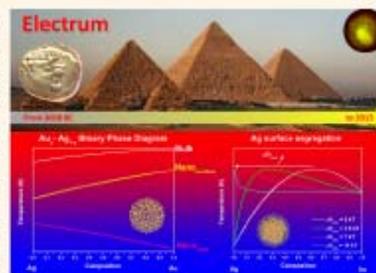
[§]Advanced Materials Department, IPICYT, A.C., Camino Presa San José 2055, Lomas 4a Secc. 78216 San Luis Potosí, Mexico

^{||}Institute of Physics, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Alvaro Obregón 64000, Centro, San Luis Potosí Mexico

Supporting Information

ABSTRACT: The alloy Au–Ag system is an important noble bimetallic phase, both historically (as “Electrum”) and now especially in nanotechnology, as it is applied in catalysis and nanomedicine. To comprehend the structural characteristics and the thermodynamic stability of this alloy, a knowledge of its phase diagram is required that considers explicitly its size and shape (morphology) dependence. However, as the experimental determination remains quite challenging at the nanoscale, theoretical guidance can provide significant advantages. Using a regular solution model within a nanothermodynamic approach to evaluate the size effect on all the parameters (melting temperature, melting enthalpy, and interaction parameters in both phases), the nanophase diagram is predicted. Besides an overall shift downward, there is a “tilting” effect on the solidus–liquidus curves for some particular shapes exposing the (100) and (110) facets (cube, rhombic dodecahedron, and cuboctahedron). The segregation calculation reveals the preferential presence of silver at the surface for all the polyhedral shapes considered, in excellent agreement with the latest transmission electron microscopy observations and energy dispersive spectroscopy analysis. By reviewing the nature of the surface segregated element of different bimetallic nanoalloys, two surface segregation rules, based on the melting temperatures and surface energies, are deduced. Finally, the optical properties of Au–Ag nanoparticles, calculated within the discrete dipole approximation, show the control that can be achieved in the tuning of the local surface plasmon resonance, depending of the alloy content, the chemical ordering, the morphology, the size of the nanoparticle, and the nature of the surrounding environment.

KEYWORDS: nanothermodynamics, phase diagram, surface segregation, thermal properties, optical properties, aberration corrected electron microscopy, noble metals, polyhedra



The term “Electrum” denotes the native gold–silver alloy that provided humanity with some of its first experiences with metallurgy. Its surface abundance in prominent locations of antiquity, mainly in the Upper Nile River Valley, is reflected in archeological findings pertaining to the earliest civilizations, beginning in the third millennium BC in ancient Egypt.¹ In early Western Civilization, Electrum was mentioned already in Homeric Poems (Iliad)² describing the Trojan war between Greeks and the defenders of the city of Troy in Lydia (modern western part of Turkey). The Lydians were the first people to mint coins fashioned from Electrum

during the reign of Croesus. Primary uses of Electrum were naturally jewelry as well as other adornments for decorative arts³ and coinage for financial transactions and storage of wealth.^{4,5} Its eminent suitability for such applications derives from its availability at the earth’s surface (minimal mining required), its facile workability (minimal metallurgical treatment, no smelting required), and its high nobility. Remarkably,

Received: April 23, 2015

Accepted: November 20, 2015



In situ transmission electron microscopy mechanical deformation and fracture of a silver nanowire

Diego Alducin ^a, Raul Borja ^a, Eduardo Ortega ^a, J. Jesus Velazquez-Salazar ^a, Mario Covarrubias ^b, Fernando Mendoza Santoyo ^{a,1}, Lourdes Bazán-Díaz ^a, John Eder Sanchez ^a, Nayely Torres ^a, Arturo Ponce ^a, Miguel José-Yacamán ^{a,*}

^a Department of Physics and Astronomy, University of Texas at San Antonio, San Antonio, TX 78249, United States

^b Department of Mechanical Engineering, Politecnico Di Milano, Campus Riviera Sud – via Le Maito 1, 20156 Milano, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 September 2015

Received in revised form 5 October 2015

Accepted 5 October 2015

Available online xxxxx

Keywords:

Silver nanowires

In situ TEM measurements

Mechanical deformation

Transmission electron microscopy

ABSTRACT

In this paper a fivefold twinning silver nanowire is mechanically tested in real time within a transmission electron microscope using an atomic force microscopy sensor. Our experimental setup allows us to measure, by bending the silver nanowire, the elastic modulus (E), the fracture toughness (K_{IC}) and the stress intensity factor (σ_I) for elastic and plastic deformation regions and finally the fracture of the nanowire. Data of the force applied and the bending of the nanowire was recorded during the deformation and after the point of fracture. The mechanical properties of the nanowire were extracted and compared with nanoindentation using atomic force microscopy.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In situ transmission electron microscopy (TEM) has opened the possibility to measure physical properties individually in nanostructures. Mechanical properties measured at nanoscale reveal modified regimes compared with their macroscale counterparts. Such is the case of metallic nanoparticles and atomic-layers of transition metal dichalcogenides [1,2]. In addition, at nanoscale gravity forces are not appreciable and the surrounding forces of metallic nanoparticles can be measured with an experimental setup in which an atomic force microscopy (AFM) tip is coupled in a TEM sample holder [3]. Other metallic nanowires are also subject to be studied within a TEM to measure other physical properties such as magnetic behavior and their in situ magnetization by exciting the objective lens [4]. In this way, silver (Ag) nanowires (NWs) are of special interest for measuring physical properties at individual motifs due to their optical properties. For instance Ag-NWs show interesting physical properties [5–7] and are good candidates for a large variety of applications such as plasmonic devices [8,9], plasmonic waveguides [10,11] and biosensors [12,13]. In the literature there are other methods of synthesis in which they have reported a good control of their aspect ratio and how it can change their physical properties

[14–16]. Novel techniques on the testing of the mechanical properties of nanostructures have been developed in recent years to perform resonance [17–19], bending [20–23] and tensile [24,25] tests. Previous research on the mechanical properties of the nanowires has not reported the live feedback of the behavior of the material during fracture after plastic deformation. Chen et al. [26] performed nanomechanical bending behavior and theoretical calculation of the elastic modulus of silver nanowires using atomic force microscopy (AFM). However, there is little experimental research done on the failure and fracture of nanowires, for instance Wu et al. [27] performed three point bending on Ag NWs to observe the plastic deformation of hardened silver nanowires in an atomic force microscope. In this work we report the elastic and plastic deformation until failure of an Ag-NW through an AFM holder coupled within a transmission electron microscope to perform a mechanical three point bending test. Video of the test was recorded where the mechanical deformation of NW begins and ends with total fracture. Detailed information of the force exerted by the tip until failure, the stress intensity factor, and the fracture toughness of the Ag NWs were measured from the recorded data. Additionally, the mechanical properties measured in TEM were compared via nanoindentation performed in an atomic force microscope.

2. Experimental methods

Silver nitrate (AgNO_3), poly(vinyl pyrrolidone) (PVP, $M_w = 55,000$) and ethylene glycol (EG) were supplied by Sigma-Aldrich and used

* Corresponding author.

E-mail address: miguel.yacamán@utsa.edu (M. José-Yacamán).

¹ On sabbatical leave Centro de Investigaciones en Óptica, A.C. Loma del Bosque 115, León, Gto. 37150, México.

Nano Phase Characterization by Transmission Electron Microscopy: Experimental and Simulation

Francisco Miguel Ascencio Aguirre¹, Lourdes Bazán-Díaz¹, Rubén Mendoza-Cruz¹, Alfredo Gómez-Rodríguez², Cristina Zorrilla-Cangas², Raúl Herrera-Becerra^{2*}

¹Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Instituto de Física, UNAM, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, México, D.F., México

²Departamento de Materia Condensada/Instituto de Física, UNAM, Circuito de la Investigación Científica, Ciudad Universitaria, México, D.F., México

Email: *fascencio@fisica.unam.mx

Received 4 August 2015; accepted 3 November 2015; published 6 November 2015

Copyright © 2015 by authors and Scientific Research Publishing Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Abstract

This paper introduces a methodology of characterization of nanostructured systems in which transmission electron microscopy is used as a central element of the study. Experimental studies of HREM are performed in parallel with studies in the Simula TEM program to stimulate high-resolution images and diffraction patterns. To confirm the accuracy of the results, studies of X-ray diffraction (XRD) were performed. In order to illustrate the methodology, bismuth oxide Bi₂O₃ nanoparticles are synthesized by a method of biosynthesis because this sample is rich in structural information.

Keywords

Transmission Electron Microscopy, Nanoparticles, Bismuth Oxide Bi₂O₃

1. Introduction

Transmission electron microscopy (TEM) is a powerful technique that allows us to form images and diffraction patterns from diverse nanomaterials. These images can be used to determine the morphological and structural features of the samples under study. However, what in practice is needed is a full structural characterization of the samples. For this task, techniques such as X-ray diffraction (XRD), high resolution TEM (HRTEM), optical spectroscopy, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy (IR) and fluorescence analysis must be used. All these

*Corresponding author.

How to cite this paper: Aguirre, F.M.A., Bazán-Díaz, L., Mendoza-Cruz, R., Gómez-Rodríguez, A., Zorrilla-Cangas, C. and Herrera-Becerra, R. (2015) Nano Phase Characterization by Transmission Electron Microscopy: Experimental and Simulation. *Materials Sciences and Applications*, 6, 935-942. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2015.611094>

Helical Growth of Ultrathin Gold–Copper Nanowires

Rubén Mendoza-Cruz,^{†,‡} Lourdes Bazán-Díaz,^{†,‡} J. Jesús Velázquez-Salazar,[‡] Germán Plascencia-Villa,[‡] Daniel Bahena-Urbe,[§] José Reyes-Gasga,[†] David Romeu,[†] Grégory Guisbiers,^{*,‡} Raúl Herrera-Becerra,[†] and Miguel José-Yacamán[‡]

[†]Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación s/n, Coyoacán 04510, México Distrito Federal, México

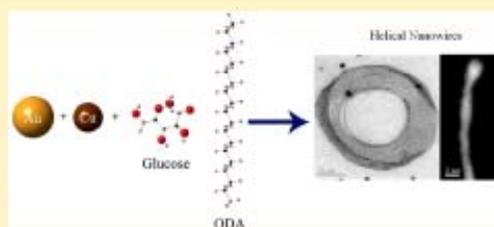
[‡]Department of Physics and Astronomy, The University of Texas at San Antonio, One UTSA Circle, San Antonio, Texas 78249, United States

[§]Advanced Laboratory of Electron Nanoscopy, Cinvestav, Av. Instituto Politecnico Nacional 2508, Col. San Pedro Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, Mexico D.F. C.P. 07360, Mexico

Supporting Information

ABSTRACT: In this work, we report the synthesis and detailed structural characterization of novel helical gold–copper nanowires. The nanowires possess the Boerdijk–Coxeter–Bernal structure, based on the pile up of octahedral, icosahedral, and/or decahedral seeds. They are self-assembled into a coiled manner as individual wires or into a parallel-ordering way as groups of wires. The helical nanowires are ultrathin with a diameter of less than 10 nm and variable length of several micrometers, presenting a high density of twin boundaries and stacking faults. To the best of our knowledge, such gold–copper nanowires have never been reported previously.

KEYWORDS: Nanowires, Boerdijk–Coxeter–Bernal structure, twin boundaries, stacking faults, TEM



Understanding the growth of nanomaterials is one of the most important and exciting topics in the materials community because it lies at the bottleneck between fundamental research and applications. One-dimensional (1D) nanomaterials¹ such as nanotubes and nanowires can adopt two different geometrical configurations, straight and helical. While the first type is the most common, the last one possesses additional opportunities for nanoengineering applications such as periodicity and chirality. The chirality is induced by the elastic strain of the axial screw dislocation.² Such structures are expected to play a unique role in nanophotonics,^{3–7} nanocatalysis,⁸ nanomechanics,^{9–11} and nanoelectronics.¹²

Nature already contains a lot of examples involving helical structures with the most well-known being the deoxyribonucleic acid (DNA) but many proteins also adopt a helical structure.¹³ Helical structures are most often encountered in organic systems whereas they are difficult to produce in inorganic materials. Up to now, different groups have managed to synthesize non-organic helical nanostructures made of SiO₂,^{1,14} SiO₂,¹¹ SiC/SiO₂,^{9,15} WO₃,¹ ZnO,^{13,16} MoO₃,¹⁷ MoS₂,⁸ CdS,¹⁸ PbS,¹⁵ BC,¹⁰ CuInSe₂,⁹ AlN,⁷ GaN,⁶ InGaN¹⁹ and ZnGa₂O₄,²⁰ through a template-free method. Several other studies on the synthesis of monometallic nanowires have also been reported,^{21–23} specifically, Cu,²⁴ Ag,²⁵ Pt,¹⁶ and Pd²⁷ nanowires have been successfully synthesized. However, most

of the reports on nanowires have focused on the production of Au nanowires using synthesis methods based on the slow reduction of AuCl–oleylamine complexes in organic media.^{21,28–31} The use of additional compounds in the reaction medium (cosurfactant agents, metallic nanoparticles, and metal ions) has resulted in an enhancement of the yield or the reduction rate. These extra elements served as promoter agents of anisotropic growth, and because there was no reduction of these metal ions they were not incorporated into the wire structure. Bimetallic nanowires represent a special case due to the presence of two different atomic species, and therefore two different nucleation and growth processes. A literature analysis reveals that the limitation of the current synthesis methods for generating nanowires is their inability to reduce the diameter that rarely goes below 10 nm.³² Up to now, only two groups^{33,34} have been able to synthesize ultrathin helical bimetallic nanowires by wet chemistry methods and both produced Au–Ag nanowires. The goal of this paper is to report the growth of a Boerdijk–Coxeter–Bernal type structure for the Au–Cu system with a self-assembled external coiled shape

Received: October 14, 2015

Revised: January 26, 2016