



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**DISEÑO DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS NÍQUEL-  
PLATINO PARA SU USO COMO CATALIZADORES EN LA  
DEGRADACIÓN DE 4-NITROFENOL**

**T E S I S**  
**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**  
**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:**  
**BRAYAN DE JESÚS MAQUEDA CABRERA**

**DIRECTOR DE TESIS:**  
**RUBÉN MENDOZA CRUZ**



**CIUDAD UNIVERSITARIA CD. MX., 2023**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** PROF.: KELLER TORRES FELIPE ALBERTO

**VOCAL:** PROF.: BARRAGÁN AROCHE JOSÉ FERNANDO

**SECRETARIO:** PROF.: MENDOZA CRUZ RUBÉN

**1° SUPLENTE:** PROF.: CATANA RAMÍREZ CARLOS

**2° SUPLENTE:** PROF.: AGUILAR VALDEZ NANCY ALEJANDRA

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM

**ASESOR DEL TEMA:** RUBÉN MENDOZA CRUZ

## **Dedicatoria**

*Quiero dedicar el presente trabajo a todas las personas que han sido parte de mi vida en algún momento, principalmente a las que han estado involucrados directa o indirectamente en mi crecimiento profesional.*

*A mis amistades, que han estado presentes en diferentes etapas de mi vida y me han brindado un gran apoyo, principalmente a mis amigos y compañeros de la carrera Iván Ulises García Jiménez y Juan Carlos Sánchez Venancio, sin ustedes la carrera no hubiera sido igual.*

*A mi hermano, César Occiel Maqueda Cabrera. Brother, agradezco que la vida te haya puesto en mi camino como mi principal compañero de vida, gracias por contagiarme de tu audacia y firmeza que mucho me han ayudado al momento de tomar decisiones importantes.*

*Y principalmente a mis padres, María del Carmen Cabrera Rodríguez y Cesar Maqueda Mercado. Mamá, tú siempre mantuviste ese positivismo en mí, así como esa gran creatividad para construir mi propio camino; y papá, tú siempre me enseñaste que la responsabilidad y la humildad son dos grandes cualidades de una persona exitosa. Lo que soy es gracias a ustedes, los amo.*

## **Agradecimientos**

*A mi familia, por el apoyo emocional brindado y por siempre creer en mí. Mamá, gracias por siempre estar al pendiente de mi progreso y facilitarme todo lo necesario día tras día; papá, gracias por ser mi sustento y por estar conmigo presencialmente en el inicio de cada etapa estudiantil; hermano, gracias por todas esas horas de convivencia que hicieron que la realización de este trabajo fuera más amena.*

*A mi asesor, el Dr. Rubén Mendoza Cruz, quien me permitió realizar mi proyecto final de licenciatura en su línea de investigación y me ayudó a mejorar en diversos aspectos de mi vida profesional. A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) a través del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) proyecto IA-106623, por el apoyo recibido para la realización de esta tesis y los recursos necesarios para la investigación.*

*A los miembros del jurado, el Dr. Felipe Keller Torres y Dr. José Fernando Barragán Aroche por tomarse el tiempo de realizar revisiones al presente escrito con el propósito de que este servidor entregara el mejor trabajo posible.*

*Al Fís. Josué Esau Romero Ibarra, Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz, M. en C. Adriana Tejeda Cruz y Q. Miguel Ángel Canseco, por el apoyo técnico en los métodos de caracterización en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.*

*A la Ing. María Cristina Zorrilla Cangas y Dr. Raúl Herrera Becerra del Laboratorio de Materiales Avanzados del Instituto de Física de la UNAM.*

*A mis compañeros del laboratorio LA-102 del Instituto de Investigaciones en Materiales por la compañía y las enseñanzas brindadas durante la elaboración de esta tesis, principalmente a la Q. Ariadna Pérez-Pérez y al Ing. Stephan Mario López-López.*

*Por último pero no menos importante, a mis amistades tanto de la facultad como de otras etapas con quienes debido a la gran cantidad de experiencias vividas, adquirí una gran motivación para finalizar este proyecto.*

# Índice

Índice .....	v
Índice de tablas y figuras .....	viii
Abreviaturas.....	xiii
Resumen .....	xiv
Abstract.....	xv
Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1 Justificación .....	3
1.2 Hipótesis .....	4
1.3 Objetivos.....	4
1.3.1 Objetivo General .....	4
1.3.2 Objetivos Particulares .....	4
Capítulo 2: Marco teórico.....	5
2.1 Nanociencia, nanotecnología y nanomateriales.....	5
2.1.1 Conceptos generales sobre el mundo nanométrico .....	5
2.1.2 Historia de los nanomateriales, la nanociencia y la nanotecnología .....	6
2.1.2.1 La presencia de nanomateriales en la antigüedad.....	6
2.1.2.2 Creaciones de mayor complejidad y primeros escritos .....	7
2.1.2.3 Inicios de la nanociencia y nanotecnología moderna .....	8
2.1.2.4 Época de oro de la nanotecnología .....	8
2.1.2.5 El mundo nano en el siglo XXI .....	9
2.2 Nanomateriales .....	10
2.2.1 Clasificación de los nanomateriales .....	10
2.2.1.1 Clasificación por su dimensionalidad.....	10
2.2.1.2 Clasificación por su composición química.....	11
2.2.1.3 Otras clasificaciones: morfología y estado .....	12
2.2.2 Nanomateriales metálicos .....	12
2.2.3 Métodos de síntesis de nanomateriales .....	13
2.2.4 Propiedades y aplicaciones de las nanomateriales .....	15
2.2.4.1 Propiedades de los nanomateriales .....	15

2.2.4.2 Aplicaciones de los nanomateriales.....	15
2.3 Método por reducción química: “método del poliol” .....	16
2.3.1 Componentes y variables en la reacción de reducción química.....	17
2.3.2 La química detrás del método del poliol .....	17
2.4 Nanomateriales en la degradación de 4-nitrofenol .....	18
2.4.1 Breve historia del 4-nitrofenol y sus usos .....	18
2.4.2 Aspectos generales y cinética química de la reducción de 4-NP .....	20
2.5 Técnicas de caracterización de nanomateriales .....	22
2.5.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	23
2.5.2 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) .....	26
2.5.3 Espectroscopía de Luz Ultravioleta-Visible (UV-Vis) .....	27
Capítulo 3: Antecedentes.....	29
3.1 Síntesis previas de Ni, Pt y bimetalicas .....	29
3.2 Propiedades fisicoquímicas y aplicaciones de las Ni-Pt BNPs.....	31
3.3 Mecanismo de reacción para la síntesis de Ni-Pt BNPs .....	33
3.4 Sistema de Ni-Pt BNPs en la reducción de 4-NP .....	34
Capítulo 4: Metodología.....	37
4.1 Síntesis de nanopartículas bimetalicas Ni-Pt.....	37
4.2 Análisis de espectroscopía UV-Vis de la degradación de 4-nitrofenol .....	41
4.3 Tratamiento de datos de TEM, EDS y UV-Vis .....	42
4.3.1 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	42
4.3.2 Determinación de composición química.....	43
4.3.3 Determinación de la actividad catalítica de las Ni-Pt BNPs .....	44
Capítulo 5: Resultados y discusión.....	46
5.1 Síntesis de sistemas monometálicos de Ni y Pt .....	46
5.2 Síntesis de Ni-Pt BNPs .....	48
5.2.1 Aspectos generales sobre la síntesis y propiedades .....	48
5.2.2 Sistemas base de Ni-Pt BNPs.....	49
5.2.2.1 Sistema M5-01.....	49
5.1.2.3 Síntesis M4-01 .....	51
5.2.3 Influencia de la variación de los parámetros de síntesis en las Ni-Pt BNPs .....	54

5.2.3.1 Efecto de la composición inicial de los precursores: sistemas M13-01 y M14-01 .....	54
5.2.3.2 Efecto de la cantidad de estabilizador (PDDA): sistema M18-01 .....	60
5.2.3.3 Efecto de la pureza del solvente (MEG): sistemas M5-02, M11-02 y M16-02 .....	62
5.3 Análisis de actividad catalítica .....	66
5.4 Discusión .....	80
Capítulo 6: Conclusiones y perspectivas .....	90
6.1 Conclusiones .....	90
6.2 Perspectivas .....	91
Referencias .....	92
Anexo I: Matrices de síntesis.....	99



# Índice de tablas y figuras

<b>Figura 1.</b> Línea del tiempo sobre la historia de los nanomateriales, nanociencia y nanotecnología desde la época antigua hasta la actualidad. ....	6
<b>Figura 2.</b> Número de productos basados en nanotecnología obtenidos del Inventario de Productos de Consumo de Nanotecnología entre 2005 y 2014, la Nanodatabase Danesa entre 2012 y 2023 y la Base de Datos de Productos de Nanotecnología de StatNano entre 2016 y 2023. ....	10
<b>Figura 3.</b> Tipos de nanomateriales por su dimensionalidad. A) Nanoesferas bimetalicas de Zn-Pt. B) Nanorods de Ag sintetizados por excitación de baja energía de semillas plasmónicas esféricas. C) Nanoruedas de Pt sintetizadas por crecimiento asistido con ligando orgánico. D) Nanoesferas de TiO <sub>2</sub> obtenidas de brookita mediante un método solvotermal. ....	11
<b>Figura 4.</b> Tipos de nanomateriales por su composición química. A) Nanotubos orgánicos de carbono con multipared. B) Nanopartículas bimetalicas de Au-Cu. C) Nanopartículas compuestas de óxido de grafeno disperso en polivinilo carbazol. D) Nanopartículas biogénicas de un solo elemento (Au). E) Nanopartículas de un compuesto de Ni-Ir.....	11
<b>Figura 5.</b> Tipos de nanopartículas bimetalicas por la interacción de sus componentes. A) BNPs multi-coraza de Au-Ag. B) BNPs núcleo-coraza de Pt-Pd. C) BNPs intermetalicas de Pt <sub>3</sub> Co/C-700. D) BNPs heterogéneas de Au-Co.....	13
<b>Figura 6.</b> Representación esquemática de los tipos de aproximación para la síntesis de nanopartículas. ....	14
<b>Figura 7.</b> Esquema general propuesto para la reacción que se lleva a cabo entre una sal metálica y etilenglicol.....	18
<b>Figura 8.</b> Número de publicaciones sobre el 4-NP entre los años 2001 y 2023.....	19
<b>Figura 9.</b> A) Mecanismo Langmuir-Hinshelwood para la reducción de 4-NP donde A es el 4-nitrofenol, B es el NaBH <sub>4</sub> y S es la superficie del catalizador siendo algún tipo de nanopartícula. B) Reacción general de la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol. ....	20
<b>Figura 10.</b> Variación de la constante de reacción con respecto a las principales variables en la reducción de 4-nitrofenol. A) Concentración de 4-NP. B) Concentración de NaBH <sub>4</sub> . C) Temperatura de operación. D) pH del medio. ....	21
<b>Figura 11.</b> Componentes de un microscopio electrónico de transmisión.....	24
<b>Figura 12.</b> Representación de los fenómenos de la interacción haz-muestra donde el punto 1 representa un electrón primario, el punto 2 un electrón dispersado elásticamente, el punto 3 un electrón dispersado inelásticamente, el punto 4 un electrón retrodispersado, el punto 5 un electrón secundario (ruta verde), el punto 6 un electrón Auger (ruta roja) y el punto 7 la radiación Bremsstrahlung o de frenado. ....	25
<b>Figura 13.</b> Espectroscopía de Dispersión de Energía de una muestra de pasta de cemento en la que se puede comprobar la eficacia de la técnica coincidiendo los valores de energía de los elementos con mayor composición (O, Si y Ca) con sus respectivos valores disponibles en la literatura.....	26

<b>Figura 14.</b> A) Representación del funcionamiento general y los componentes básicos de un espectrofotómetro. B) Representación de los fenómenos generados por interacción entre la radiación electromagnética incidente y el analito.....	27
<b>Figura 15.</b> Número de artículos publicados por año sobre nanopartículas monometálicas de Níquel y Platino y bimetálicas Ni-Pt desde el comienzo de su producción. ....	29
<b>Figura 16.</b> A) Representación del grado de estabilidad de las NPs. B) Representación del aumento del área superficial a causa de la reducción del tamaño de las NPs. ....	32
<b>Figura 17.</b> Esquema de una celda del combustible tipo PEM donde las Ni-Pt BNPs pueden actuar como catalizadores para la oxidación del H <sub>2</sub> que se lleva a cabo en el ánodo.....	32
<b>Figura 18.</b> Mecanismo de reacción para la síntesis de nanopartículas de níquel. ....	33
<b>Figura 19.</b> Mecanismo de reacción para la oxidación de etilenglicol. ....	34
<b>Figura 20.</b> A) Revelación de la estructura escalonada-piramidal de las Ni-Pt BNPs por imagen de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HR-SEM). B) Reconstrucción por software de la morfología relevada por microscopía. C) Curvas de degradación de 4-NP con NaBH <sub>4</sub> catalizada con Ni-Pt BNPs por espectroscopía UV-Vis.	35
<b>Figura 21.</b> Mecanismo de reacción para la reducción de 4-nitrofenol con NaBH <sub>4</sub> mediante el mecanismo Langmuir-Hinshelwood con Ni-Pt BNPs .....	36
<b>Figura 22.</b> Reactivos utilizados para las síntesis de Ni-Pt BNPs. ....	37
<b>Figura 23.</b> Procedimiento para la preparación de las sales precursoras que consiste en el pesaje de las sales, la adición de solvente (DEG), la agitación en mezclador de vórtice y el sumergimiento en un baño ultrasónico. ....	38
<b>Figura 24.</b> Esquema de preparación de la mezcla reactiva, síntesis y lavados de Ni-Pt BNPs. ....	39
<b>Figura 25.</b> Procedimiento general para el lavado de Ni-Pt BNPs que consiste en la adición de NPs a microtubos, la centrifugación para la precipitación de NPs, el retiro del sobrenadante y la dispersión final en etanol.....	39
<b>Figura 26.</b> Procedimiento experimental para la medición por espectroscopía UV-Vis en la reacción de reducción de 4-NP.....	41
<b>Figura 27.</b> Fotografía del microscopio electrónico de transmisión ubicado en el Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME). ....	42
<b>Figura 28.</b> Procedimiento general para la determinación del tamaño de partícula utilizando ImageJ y Origin. ....	43
<b>Figura 29.</b> Obtención y procesamiento de datos de composición química por espectroscopía de dispersión de energía. ....	44
<b>Figura 30.</b> Gráficos para la determinación de la actividad catalítica de las Ni-Pt BNPs. A) Curvas de absorbancia de 4-NP vs tiempo de reacción. B) y C) Determinación de la constante k <sub>obs</sub> de reacción. ....	45
<b>Figura 31.</b> Imágenes de TEM de las síntesis monometálicas de níquel (A) y platino (B). .	46
<b>Figura 32.</b> Patrones de difracción que demuestran la composición química de las NPs de Ni y Pt.....	47
<b>Figura 33.</b> Cambio en la coloración de la mezcla reactiva propiciado por el aumento en la formación de Ni-Pt BNPs. ....	48

<b>Figura 34.</b> Fotografías e imágenes de TEM que ponen en evidencia la estabilidad de las Ni-Pt BNPs donde A) y C) pertenecen a una muestra fresca, mientras que B) y D) tienen un mes de envejecimiento. ....	48
<b>Figura 35.</b> A) Imagen de TEM de la síntesis M5-01. B) Histograma correspondiente a los diámetros de las Ni-Pt BNPs M5-01. ....	49
<b>Figura 36.</b> A) Microscopía de la síntesis Ni-Pt M5 a menor escala. B) Representación tridimensional de una nanopartícula Ni-Pt M5 desde uno de sus vértices como centro. ....	50
<b>Figura 37.</b> A) Espectro EDS para la síntesis Ni-Pt M5. B) y C) Patrones de difracción con las distancias interplanares medidas para los planos (1,1,1), (2,0,0) y (2,2,0). ....	51
<b>Figura 38.</b> A) Imagen de TEM de la síntesis M4-01. B) Histograma correspondiente a los diámetros de las Ni-Pt BNPs M4-01. ....	52
<b>Figura 39.</b> A) Microscopía de la síntesis Ni-Pt M4 a menor escala. B) Representación tridimensional de una nanopartícula Ni-Pt M4 desde uno de sus vértices como centro. ....	52
<b>Figura 40.</b> A) Espectro EDS para la síntesis Ni-Pt M4. B), C) y D) Patrones de difracción con las distancias interplanares calculadas para los planos (1,1,1), (2,0,0) y (2,2,0). ....	53
<b>Figura 41.</b> Influencia de la variación de la composición química en la morfología de las Ni-Pt BNPs a 200 $\mu$ L de PDDA. ....	54
<b>Figura 42.</b> Influencia de la variación de la composición química en la morfología de las Ni-Pt BNPs a 400 $\mu$ L de PDDA. ....	55
<b>Figura 43.</b> Imágenes obtenidas por TEM a gran escala para los sistemas M13-01 A) y M14-01 B). ....	57
<b>Figura 45.</b> Imágenes obtenidas por TEM a gran escala para los sistemas M13-01 A) y M14-01 B). ....	58
<b>Figura 46.</b> Representaciones tridimensionales de los sistemas M13-01 para la figura A y M14-01 para la figura B. ....	58
<b>Figura 47.</b> A) y B) Espectros EDS para las síntesis Ni-Pt M13-01 y M14-01. C), D), y E) patrones de difracción para la síntesis M13-01. F), G) y H) Patrones de difracción para la síntesis M14-01. Los patrones de difracción confirman la estructura cúbica centrada en las caras de las nanoaleaciones producidas. ....	59
<b>Figura 48.</b> Cambio de coloración en las NPs resultantes debido al aumento en la cantidad de PDDA, fijando la composición de Ni-Pt a 50-50%. ....	60
<b>Figura 49.</b> Influencia de la variación de la cantidad de estabilizador en la morfología de las Ni-Pt BNPs a una composición 50 / 50. ....	61
<b>Figura 50.</b> A) Microscopía a gran escala de la síntesis M18-01. B) Histograma correspondiente. ....	61
<b>Figura 51.</b> A) y B) Microscopías del sistema Ni-Pt M18. B) Modelo 3D del sistema Ni-Pt M18. ....	62
<b>Figura 52.</b> A) Anillos de difracción correspondiente al sistema M18-01. B) Espectro EDS para el mismo sistema. ....	62
<b>Figura 53.</b> Ni-Pt BNPs sintetizadas con los mismos parámetros de síntesis a excepción de la pureza del solvente (MEG). ....	63

<b>Figura 54.</b> A), B) y C) Imágenes de microscopía a gran escala para las síntesis M5-02, M11-02 y M16-02. D), E) y F) Diámetros promedio obtenidos de los histogramas correspondientes. ....	64
<b>Figura 55.</b> Imágenes de TEM para los sistemas M5-02, M11-02 y M16-02 a menor escala. ....	65
<b>Figura 56.</b> A), C) y E) Espectros EDS para los sistemas Ni-Pt M5-02, M11-02 y M16-02. B), D), F) Patrones de difracción correspondientes.....	66
<b>Figura 57.</b> Sistema de reacción a escala para la síntesis M5-01.....	67
<b>Figura 58.</b> Espectro UV-Vis para la degradación de 4-nitrofenol utilizando como catalizador el sistema M5-01. ....	68
<b>Figura 59.</b> Espectros UV-Vis para la degradación de 4-nitrofenol utilizando diferentes cantidades del sistema M5-01.....	70
<b>Figura 60.</b> Espectros UV-Vis para la degradación de 4-nitrofenol utilizando 5 $\mu\text{L}$ de diferentes sistemas de Ni-Pt BNPs. ....	72
<b>Figura 61.</b> Espectros UV-Vis para la degradación de 4-nitrofenol utilizando 10 $\mu\text{L}$ de diferentes sistemas de Ni-Pt BNPs. ....	73
<b>Figura 62.</b> Espectros UV-Vis para la degradación de 4-nitrofenol utilizando 20 $\mu\text{L}$ de diferentes sistemas de Ni-Pt BNPs. ....	75
<b>Figura 63.</b> Curvas de absorbancia vs tiempo para la determinación del orden de reacción donde A) es una curva tratando los datos como una reacción de orden cero y B) como una reacción de primer orden la cual coincide con la cinética de la degradación de 4-NP. ....	75
<b>Figura 64.</b> Cambio de las constantes de reacción influenciados por el aumento de la cantidad de estabilizador para los sistemas Ni-Pt. ....	77
<b>Figura 65.</b> <i>Constantes aparentes y másicas de los sistemas Ni-Pt para las cantidades agregadas de 5, 10 y 20 <math>\mu\text{L}</math> de NPs.</i> .....	78
<b>Figura 66.</b> Curva de absorbancia para la síntesis M5-01.....	82
<b>Figura 67.</b> <i>Imágenes de TEM para los sistemas con mayor actividad catalítica. A) M5-01, B) M16-02 y C) M18-01.</i> ....	83
<b>Figura 68.</b> Imágenes de SAED para los sistemas con mayor actividad catalítica. A) M5-01, B) M16-02 y C) M18-01. ....	84
<b>Figura 69.</b> Imágenes de EDS para los sistemas con mayor actividad catalítica. A) M5-01, B) M16-02 y C) M18-01. ....	85
<b>Figura 70.</b> Imágenes de TEM de alta resolución (HAADF) para el sistema M16-02.....	85
<b>Figura 71.</b> Superioridad porcentual de los valores de las constantes aparentes y másicas de los sistemas de Ni-Pt BNPs con respecto a los de la literatura.....	89
<b>Tabla 1.</b> Publicaciones más relevantes sobre métodos y aplicaciones de nanomateriales de oro entre los siglos XVII y XIX. ....	8
<b>Tabla 2.</b> Métodos de síntesis de nanopartículas .....	14
<b>Tabla 3.</b> Clasificación de las propiedades de los nanomateriales. ....	15
<b>Tabla 4.</b> Aplicaciones de los nanomateriales.....	16
<b>Tabla 5.</b> Sustancias utilizadas para sintetizar NPs por el método del poliol. ....	17

<b>Tabla 6.</b> Técnicas de caracterización fisicoquímica de nanomateriales (todas las siglas presentadas en inglés).....	23
<b>Tabla 7.</b> Fenómenos resultantes de la interacción entre el haz de electrones y la muestra. ....	25
<b>Tabla 8.</b> Recopilación de publicaciones sobre síntesis de Ni-Pt BNPs en el periodo 2008-2023. ....	31
<b>Tabla 9.</b> Cantidades agregadas de las materias primas para la síntesis de Ni-Pt BNPs. * Todas las síntesis tienen una variante con MEG de Sigma Aldrich.....	40
<b>Tabla 10.</b> Matriz de los experimentos realizados variando tanto la concentración relativa entre los precursores metálicos, como la cantidad de PDDA añadida. ....	40
<b>Tabla 11.</b> Matriz de los experimentos realizados variando tanto la concentración relativa entre los precursores metálicos, como la cantidad de PDDA añadida. ....	47
<b>Tabla 12.</b> Resultados de morfología, composición química y diámetro obtenidos de los análisis de microscopía electrónica de transmisión. *El error relativo es la diferencia porcentual entre la composición por EDS y la composición por PD. ....	66
<b>Tabla 13.</b> Cantidades teóricas y reales asociadas a la síntesis a escala de los diferentes sistemas de Ni-Pt BNPs.....	67
<b>Tabla 14.</b> Resumen de resultados obtenidos de las pruebas analíticas de la reacción de degradación de 4-nitrofenol para los sistemas Ni, Pt y Ni-Pt.....	79
<b>Tabla 15.</b> Determinación de la composición química para la síntesis base con los dos tipos de etilenglicol. ....	81
<b>Tabla 16.</b> Tabla resumen comparativa de las propiedades de catalizadores entre sistemas Ni, Pt y Ni-Pt. ....	89

## Abreviaturas

4-AP	4-aminofenol
4-NP	4-nitrofenol
AMCSD	The American Mineralogist Crystal Structure Database
BNP	Nanopartícula bimetálica
BQ	1,4-benzoquinona
CPI	Inventario de Productos de Consumo de Nanotecnología
DEG	Dietilenglicol
DLS	Dispersión de Luz Dinámica
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva
FCC	Cúbica Centrada en las Caras
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
HAADF	Campo Oscuro Anular de Alto Ángulo
HQ	1,4-hidroquinona
MEG	Monoetilenglicol
MNP	Nanopartícula monometálica
Ni-Pt BNP	Nanopartícula bimetálica de Níquel-Platino
NM	Nanomaterial
NP	Nanopartícula
NiNP	Nanopartícula de Níquel
PDDA	Cloruro de Polidialildimetilamonio
PtNP	Nanopartícula de platino
PVP	Polivinilpirrolidona
QD	Punto cuántico
SA	Sigma Aldrich
SAED	Difracción de electrones de área seleccionada
SEM	Microscopía electrónica de barrido
STEM	Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido
TEG	Trietilenglicol
TTEG	Tetraetilenglicol
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis Termogravimétrico
UV-Vis	Luz ultravioleta visible
XAS	Espectroscopía de absorción de Rayos X
XRD	Difracción de rayos X

## Resumen

La producción de nanopartículas de níquel y el platino recién cobró mayor importancia en la década pasada debido al descubrimiento de propiedades favorables que a través de la combinación de estos dos metales y la variación de diferentes parámetros durante su producción pueden ser mejoradas potenciando su eficacia en diversos campos de aplicación.

Este trabajo presenta nanopartículas bimetálicas de níquel-platino (Ni-Pt BNPs) sintetizadas mediante un método por reducción química utilizando como solvente y reductor monoetilenglicol, cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA) como estabilizador y, por supuesto, acetilacetato de platino (Ptacac.) y Cloruro de Níquel Hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como sales precursoras.

Debido a las diferentes variables que se pueden modificar antes y durante el proceso de fabricación de las Ni-Pt BNPs, el principal objetivo de este proyecto es determinar la influencia que tiene la modificación de diversos parámetros en la morfología de las nanopartículas tales como la composición química, la pureza del solvente y la cantidad de estabilizador.

Una vez sintetizadas las diferentes series de BNPs, estas fueron analizadas mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) con el fin de observar la naturaleza morfológica de cada lote y posteriormente seleccionar aquellas nanopartículas que presentaron una mayor diferencia estructural para estudiar su actividad catalítica mediante espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis) en la reacción de degradación de 4-nitrofenol, compuesto que está presente en las aguas residuales provenientes de distintas industrias y que llegan a los ecosistemas marinos afectando la vida de diversas especies de estos lugares.

Finalmente, con los resultados obtenidos por TEM y UV-Vis, se determinó que la actividad catalítica de los sistemas de Ni-Pt BNPs depende de su forma como de su acomodo atómico. Por otro lado, los sistemas bimetálicos tuvieron mayor actividad catalítica en comparación con sus similares monometálicos tanto de níquel como de platino.

## Abstract

Nickel and platinum nanoparticles production has gained more relevance in recent years due to the discovery of favorable properties which can be enhanced by improving their efficacy in distinct application fields through the combination of these metals and the variation of different parameters.

The present work provides results on bimetallic nickel-platinum nanoparticles (Ni-Pt BNPs) produced by a chemical reduction method by using Monoethylene glycol as solvent and reducer, Polydiallyldimethylammonium Chloride (PDDA) as stabilizer, and Platinum Acetylacetonate (Ptacac.) and Nickel Chloride Hexahydrate ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) as the forerunner salts.

Thanks to the different variables that can be modified before and during the manufacturing process of the Ni-Pt BNPs, the principal purpose of this project is to determine the influence of the variation of different parameters in the nanostructures morphology such as the chemical composition, the solvent purity, and the stabilizer quantity.

After synthesizing all the different BNPs series, they were analyzed by using the Transmission Electronic Microscopy (TEM) technique in order to observe the morphological nature of each batch, and subsequently select the nanoparticles with the most structural difference to study their catalytic activity in the 4-nitrophenol degradation reaction by Ultraviolet-Visible (UV-Vis) spectrophotometry; as is known, this compound is present in the wastewater coming from different industries arriving at the marine waters and affecting the lives of many species.

Finally, with the results obtained by TEM and UV-Vis, it was concluded that the Ni-Pt BNPs nanoalloys catalytic activity depends on their shape and atomic structure. Moreover, bimetallic systems had a better catalytic activity compared to their monometallic counterparts.



# Capítulo 1: Introducción

Hace aproximadamente un siglo, el estudio de la nanociencia vio la luz con la introducción del concepto de nanómetro, unas décadas después aparecieron las primeras publicaciones sobre la manipulación de la materia a nivel nanométrico y, en los últimos años del siglo anterior, el desarrollo de nanomateriales (NMs) ya era una realidad [1] Naturalmente, para inicios del siglo XXI la cantidad de estudios comenzó a crecer de forma gradual, incrementando evidentemente el número de aplicaciones en campos como la medicina, la bioquímica, ingeniería, etc. [2]

Como es sabido, las nanopartículas (NPs) son agregados de partículas más pequeñas en los que al menos un 50 % de estas poseen un tamaño de entre 1 y 100 nm en una o más de sus dimensiones. [3] Estas pueden ser clasificadas de distintas formas dependiendo de parámetros como su tamaño, composición, forma y origen. Entre los diferentes tipos de NPs se encuentran las de naturaleza metálica compuestas por un metal o un óxido metálico, y estas han recibido gran popularidad debido a su uniforme distribución de forma y tamaño, así mismo se ha demostrado en muchos estudios que sus propiedades están fuertemente influenciadas por las condiciones experimentales. [4] [5]

Si bien se ha producido un número gigantesco de estudios sobre nanopartículas monometálicas (MNPs) de elementos como el oro, plata, cobalto, níquel, platino, paladio, etc., con propiedades considerablemente benéficas en diversos campos de aplicación, las nanopartículas bimetálicas (BNPs) han recibido mayor atención desde la década pasada debido a las mejoras que presentan respecto a las primeras, pues se ha reportado que poseen un rango más amplio de propiedades tales como una mejor estabilidad y mayor actividad catalítica que las de un solo metal. [6] [7]

Entre la vasta cantidad de combinaciones que se han llevado a cabo, la de níquel-platino resulta de gran interés a causa de dos propiedades muy importantes; la primera es la gran eficiencia catalítica del platino gracias a su alta área superficial, mientras que la segunda es la alta estabilidad del níquel así como su bajo costo en comparación con otros metales de transición. De este modo, NPs compuestas de estos dos elementos pueden mantener ambas,

la eficiencia catalítica y estabilidad deseadas con la configuración de parámetros de síntesis adecuada. [8]

Para la obtención de estas NPs existen varios tipos de métodos los cuales están clasificados de manera general en tres grandes grupos: biológicos, físicos y químicos. [9] Las nanopartículas bimetálicas de níquel-platino se pueden obtener mediante métodos químicos tales como Combustión por Microondas y Reducción Química, siendo este último el más utilizado debido a la facilidad con la que puede llevarse a cabo. [10] [11]

El estudio de las nanopartículas no solamente consiste en la producción, modificación o caracterización de estas, sino también en los usos que se les pueden dar de acuerdo con sus propiedades. Uno de estos es la remediación de aguas residuales, problemática que ha generado una preocupación significativa debido a los efectos adversos que tiene en el medio ambiente y la salud humana. Esto se debe principalmente a la presencia de varios contaminantes, entre los cuales destaca el 4-nitrofenol o p-nitrofenol (4-NP), compuesto usado en industrias como la textil y farmacéutica el cual tiene un alto grado de toxicidad. [12]

La solución a dicha problemática consiste en la eliminación del 4-NP a través de la conversión a 4-aminofenol (4-AP) el cual es un compuesto con un grado bajo de toxicidad. Debido a esto, en los años recientes la reacción de degradación de 4-NP con borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como reductor y catalizada con NPs ha sido empleada en un gran cantidad de estudios con NPs metálicas, por lo que constantemente surgen nuevas combinaciones con el propósito de optimizar la cantidad de recursos mejorando las propiedades de estas. [13]

Con el fin de contribuir al continuo desarrollo de este tema, este trabajo presenta una abundante cantidad de nanopartículas bimetálicas de Ni-Pt en las cuales se modificaron parámetros como la pureza del solvente, la cantidad de estabilizador y la composición química con el fin de analizar las diferencias estructurales dependiendo de dichos cambios, así como la actividad catalítica en la reacción de degradación de 4-NP. La síntesis de las NPs se llevó a cabo mediante una ligera variación del método de reducción química mejor conocido como método del poliol utilizando como solvente y reductor Monoetilenglicol y agregando PDDA como estabilizador para tener una mayor homogeneidad en la forma y el tamaño, así como para evitar la aglomeración de las NPs. [14]

Una vez finalizadas las series de síntesis de NPs, se analizaron a través de Microscopía Electrónica de Transmisión para determinar la influencia de la variación de cada parámetro en la estructura de estas, posteriormente se analizó su composición mediante Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) y, por último, se determinó la actividad catalítica en la reacción de degradación de 4-NP por Espectroscopía UV-Visible.

Finalmente, con los resultados obtenidos y tratados, se discutirá si las Ni-Pt BNPs fabricadas poseen capacidad de descomponer el 4-nitrofenol y se compararán las tasas de reacción obtenidas con otras nanopartículas de naturaleza similar.

## **1.1 Justificación**

A pesar de que hoy en día se cuenta con grandes e importantes avances en el campo de estudio de los nanomateriales, aún resta toda una variedad de configuraciones que pueden explorarse para eficientizar sus propiedades en diversas aplicaciones. Dichas exploraciones serán llevadas a cabo mediante la variación de distintos parámetros del proceso de síntesis, tales como la temperatura, tiempo de reacción, composición, pH del medio, entre otros.

Una de las principales cualidades del ingeniero químico es la capacidad de optimizar los procesos químicos mediante la economización recursos, tanto de materias primas como de energéticos, y esto es logrado a través del monitoreo de las variables de un proceso, identificando las tendencias que se obtienen del manejo y análisis de datos tanto del proceso per se, como del producto terminado; habilidades que el alumno desarrolla a lo largo de las asignaturas cursadas en la licenciatura.

Como se ha mencionado anteriormente, el níquel y el platino son dos metales que poseen propiedades sobresalientes respecto a otros metales nobles en la fabricación de catalizadores, por lo que este trabajo propone contribuir al desarrollo de dicho tópico mediante la producción de BNPs determinando aquella configuración que produzca las nanopartículas más eficientes en la degradación del 4-NP, y que sean de gran utilidad en la remediación de aguas residuales que contienen este compuesto altamente tóxico.

## **1.2 Hipótesis**

La variación del método del poliol con la adición de cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA) como agente estabilizador permitirá diseñar nanopartículas bimetálicas de Ni-Pt con morfología ajustable, mejorando la homogeneidad de tamaño y forma, así como la actividad catalítica en la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo General**

Determinar el efecto de los parámetros de síntesis sobre la morfología y estructura de nanopartículas bimetálicas de Ni-Pt producidas a través de un método del poliol asistido por PDDA, así como en la actividad catalítica frente a la reacción de reducción de 4-nitrofenol.

### **1.3.2 Objetivos Particulares**

- Sintetizar Ni-Pt BNPs por el método del poliol mediante la variación de la concentración de las sales precursoras, la cantidad de PDDA y la pureza del solvente.
- Sintetizar NPs monometálicas de níquel y platino como controles.
- Llevar a cabo la caracterización morfológica de las Ni-Pt BNPs a través de la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión determinando las estructuras con mayor diferencia en forma y tamaño.
- Determinar el efecto de cada parámetro de síntesis sobre la producción de las BNPs, permitiendo el diseño ajustable de su forma y estructura.
- Evaluar la actividad catalítica de las Ni-Pt BNPs en la reacción de degradación del 4-nitrofenol a través de la técnica de Espectroscopía UV-Visible.
- Correlacionar la forma y estructura de las BNPs con su actividad catalítica.
- Comparar los resultados obtenidos de las síntesis de este proyecto con otras nanopartículas de naturaleza similar.

## Capítulo 2: Marco teórico

### 2.1 Nanociencia, nanotecnología y nanomateriales

#### 2.1.1 Conceptos generales sobre el mundo nanométrico

Gracias a que el desarrollo de la nanociencia y nanotecnología ha ganado mucha importancia a través de los años, hoy en día existe toda una serie de conceptos relacionados a estas dos disciplinas. A pesar de que ambas se basan en el estudio de átomos y moléculas individuales, estas tienen significados distintos. [15]

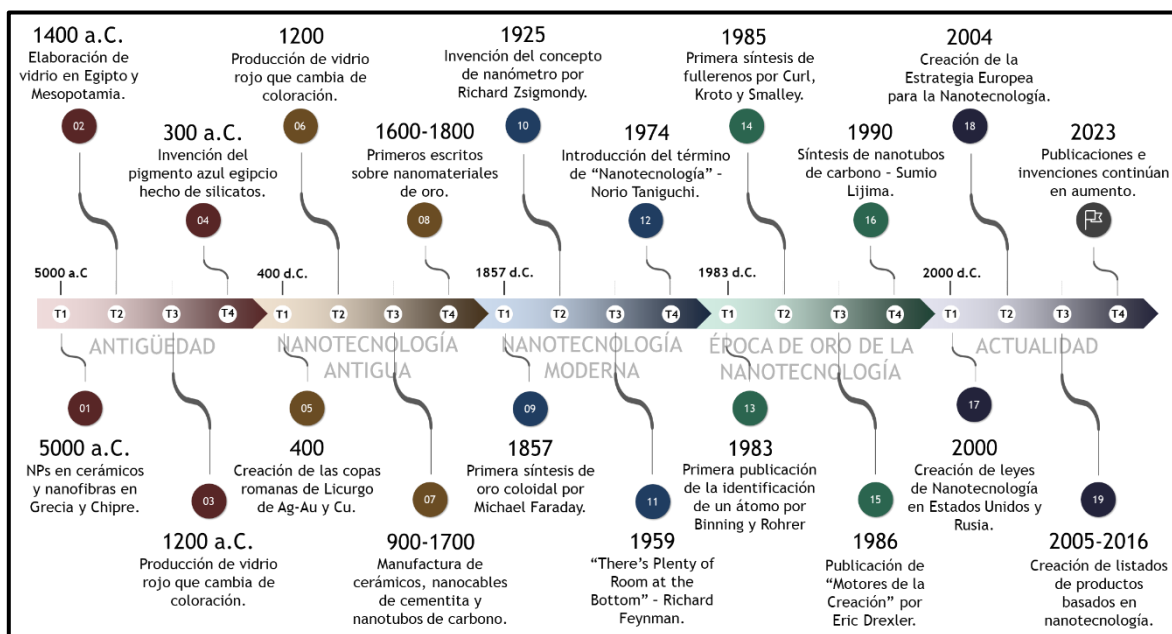
Para comprender de una mejor manera la diferencia entre estos dos campos de estudio es conveniente recurrir a los términos “ciencia” y “tecnología”. La ciencia es la actividad humana que tiene el propósito de conocer las leyes de la naturaleza usando el conocimiento adquirido para cambiar el mundo mientras que la tecnología es la habilidad para aprovechar el progreso de la ciencia en la creación de novedosas aplicaciones. De este modo, la nanociencia es el estudio de las propiedades y fenómenos de los objetos a escala nanométrica, y en cambio la nanotecnología es el área que utiliza los conocimientos de la primera para diseñar, fabricar y aplicar nanosistemas en la creación de nuevas herramientas. [16] [17] [18]

La necesidad de representar dimensiones más grandes o pequeñas requirió la adición de prefijos que permitieran expresar con mayor facilidad valores de cantidades de una escala diferente y entre los cuales se agregó el morfema “nano”. En ese sentido, el término que atañe al estudio de ambas áreas, nanociencia y nanotecnología, es el nanómetro, para objetos o partículas de una longitud de  $10^{-9}$  metros de acuerdo con el Sistema Internacional de Unidades (SI). [4] [19] [20] [21]

El creciente estudio de cuerpos con este orden de tamaño también requirió evidentemente la invención de un término para su clasificación y, tomando en cuenta lo mencionado en el párrafo anterior, se denominó nanomateriales, o bien, materiales nanométricos a aquel conjunto de objetos donde al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de 1 a 100 nm. [22] [23]

El último término de interés es el protagonista de este trabajo, siendo una categoría de los nanomateriales, una nanopartícula es un objeto nanométrico el cual tiene todas sus dimensiones menores a 100 nm de longitud, siendo más grandes que los átomos o moléculas, pero más pequeños que los materiales a granel. [3] [6]

## 2.1.2 Historia de los nanomateriales, la nanociencia y la nanotecnología



**Figura I.** Línea del tiempo sobre la historia de los nanomateriales, nanociencia y nanotecnología desde la época antigua hasta la actualidad.

### 2.1.2.1 La presencia de nanomateriales en la antigüedad

Los nanomateriales tienen una extensa historia que se remonta a milenios atrás, pues se tiene reportada su existencia en la vida humana más allá del año 5000 a.C. en Grecia y Chipre debido a su presencia en cerámicos para uso industrial y comercial. [24] [25] Además, no necesariamente tienen que ser sintetizados en un laboratorio, sino que pueden estar presentes de forma natural, como las nanofibras de amianto que eran utilizadas para refuerzo de cerámicos y la preparación de tintes para el cabello basados en plomo con NPs menores a 5 nm de diámetro hace más de 4000 años. [26] [27]

Sorprendentemente, la era de la producción de nanopartículas data del siglo XIV a.C. con la elaboración de vidrio en Egipto y Mesopotamia revelando mediante algunos análisis

químicos del siglo anterior la presencia de nanopartículas de cobre y óxidos de cobre que provocaban cambios de coloración en dicho material. [28]

La manufactura de estos materiales compuestos por Cu NPs continuó a través de los siglos. Primeramente, en la época de bronce del vidrio en lo que hoy es territorio italiano, se encontró vidrio rojo que cambiaba de coloración por la excitación del plasmón superficial. [4] [29] Posteriormente, entre los siglos IV y I a.C. se produjeron esmaltes rojos célticos opacos provenientes del este y centro de Europa. [30] La última invención destacada antes de la era cristiana fue el pigmento Azul Egipcio, que estaba compuesto de una mezcla multifacética de silicatos de tamaño nanométrico. [31]

### 2.1.2.2 Creaciones de mayor complejidad y primeros escritos

En el siglo IV d.C., se crearon las copas romanas de Licurgo hechas de vidrio dichroico que cambiaba de coloración dependiendo de la incidencia de la luz, si esta era directa se tornaba verde y si brillaba a través del cristal se tornaba rojo con púrpura. Gracias a estudios más recientes, se descubrió que estas copas están compuestas de una aleación de Ag-Au y Cu, lo que generaba dichos cambios de color. [2] [28]

La elaboración de materiales a base de NPs continuó incrementándose con el paso del tiempo, destacando la fabricación de esmaltes con NPs de Ag y Cu entre los siglos IX y XVII en el mundo islámico y europeo, y específicamente en Italia con la manufactura de cerámicos, nanocables de cementita y nanotubos de carbono durante los siglos XIII a XVIII en Italia para mejorar la fuerza, filo y resistencia de hojas de sable. [32] [33] [34]

Entre los siglos XVII y XIX, el tema de mayor interés y desarrollo fue la producción de nanopartículas de oro, pues se publicaron varios escritos sobre estos nanomateriales como métodos de síntesis, aplicaciones e incluso comparaciones. La **Tabla 1** muestra una lista de las publicaciones más destacadas de ese periodo.

Año	Publicación	Autor	País	Ref.
1618	Panacea dorada bebible de oro.	Francisci Antonii	Alemania	[35] [36] [37]
1659	Primer método sobre la preparación del compuesto de oro púrpura. (El bienestar de Alemania).	Johann Glauber	Alemania	[38]

1676	Observaciones o comentarios valiosos sobre las sales fijas y volátiles: oro y plata potable, espíritus del mundo y similares.	Johann Kunckels	Alemania	[39] [40]
1685	De Oro.	Andreas Cassius	Alemania	[38] [41]
1718	Oro bebible o tintura de oro...	Hans Heinrich	Alemania	[37] [40]
1857	Relaciones experimentales del oro (y otros metales) con la luz. Primer síntesis de Au NPs en solución.	Michael Faraday	Inglaterra	[2] [4] [28] [31] [41] [42]

**Tabla 1.** Publicaciones más relevantes sobre métodos y aplicaciones de nanomateriales de oro entre los siglos XVII y XIX.

### 2.1.2.3 Inicios de la nanociencia y nanotecnología moderna

Con el avance que se había tenido previamente, Richard Zsigmondy pudo continuar con el estudio de sustancias coloidales, logrando crear nuevos métodos y demostrar la naturaleza heterogénea de soluciones coloidales lo cual le permitió recibir el premio Nobel de Química en 1925. [41] [43] Además, propuso por primera vez el concepto de “nanómetro”. [1] [3]

La nanotecnología surgió como una nueva disciplina en 1959 con la lectura “Hay mucho espacio en el fondo” escrita por el premio Nobel de Física Richard Feynman en la cual se describe cómo manipular la materia a nivel atómico y los problemas que esto traía consigo, pero no fue hasta 1974 cuando Norio Taniguchi fue el primero en introducir el término “nanotecnología” al mundo científico. [1] [3] [44] [45]

### 2.1.2.4 Época de oro de la nanotecnología

La época dorada de la nanotecnología se sitúa en los años 1980s iniciando con la invención del primer microscopio de efecto túnel en 1981 y la publicación de la primera imagen de átomos individuales de silicio dos años más tarde, ambas por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer. [1] [2] [3]

En 1985, Robert Curl, Harold Kroto y Richard Smalley lograron sintetizar fullerenos o buckyballs mediante la vaporización por láser de grafito en una atmósfera inerte, obteniéndose estructuras de 60 y 70 átomos de carbono bastante estables y similares a un balón de fútbol. [1] [2] [3] [31] [46]



Un año después, Eric Drexler publicó el libro “Motores de la Creación: La Próxima Era de la Nanotecnología” basándose en las ideas de Feynman y Taniguchi. En esta obra Drexler describió a la nanotecnología como ingeniería en una escala de una milmillonésima parte de un metro. Dicha visión es comúnmente llamada “nanotecnología molecular”. [1] [3] [47]

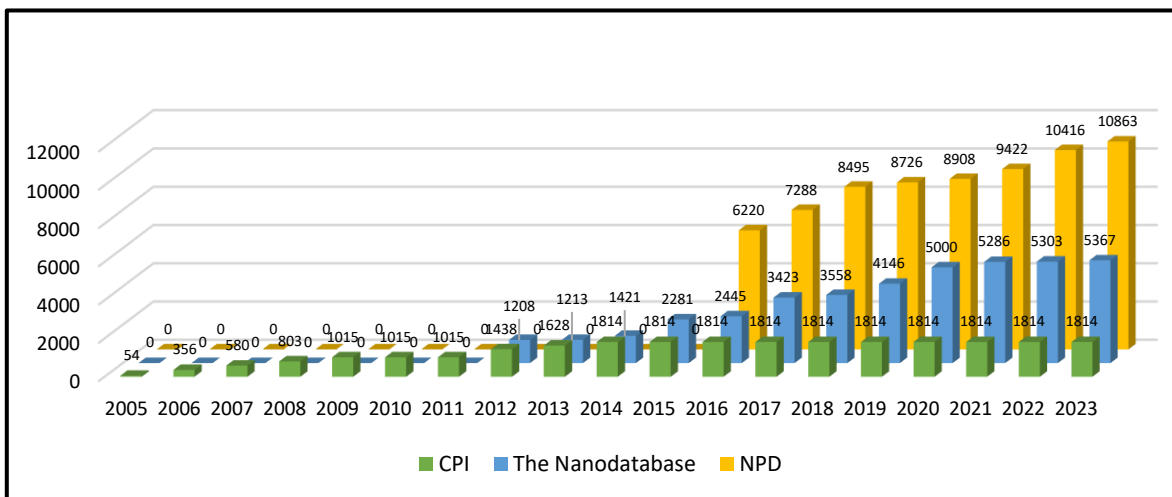
A principios de los años 1990s, Sumio Iijima empezó a colaborar en este campo de investigación, reportando la síntesis de nanotubos de carbono a través de un método similar al de los fullerenos mediante un método de evaporación por descarga de arco. [1] [48]

Gracias a la gran cantidad de descubrimientos e invenciones durante las últimas dos décadas del siglo XX, el número de publicaciones en nanotecnología incrementó aún más trayendo mejoras significativas y abriendo la puerta a toda una variedad de configuraciones posibles para continuar con el desarrollo de dicha disciplina. [2] [3]

#### **2.1.2.5 El mundo nano en el siglo XXI**

En los años 2000s diversas naciones decidieron incentivar el desarrollo de ambas la nanociencia y la nanotecnología dirigiendo las aplicaciones a campos como la informática, la aeronáutica, la salud humana y animal, el medio ambiente, etc. [49] Estados Unidos promulgó la Ley de Investigación y Desarrollo de Nanotecnología del Siglo XXI la cual hizo posible la creación de la Iniciativa Nacional de Tecnología (INN). [1] [2] En Rusia se creó la Doctrina Nacional del Desarrollo Educativo. [50] En la Unión Europea se estableció la Estrategia Europea para la Nanotecnología. [51]

Con el propósito de monitorear el número de productos basados en nanotecnología que se han fabricado año tras año se crearon distintos inventarios entre los cuales destacan el Inventario de Productos de Consumo de Nanotecnología (por sus siglas en inglés CPI), la Nanodatabase Danesa y la Base de Datos de Productos de Nanotecnología de StatNano, todas estas han reportado un incremento notable de productos como se muestra en la **Figura 2**; sin embargo, el CPI no ha tenido alguna actualización desde el año 2014. [52] [53] [54] [55]



**Figura 2.** Número de productos basados en nanotecnología obtenidos del Inventario de Productos de Consumo de Nanotecnología entre 2005 y 2014, la Nanodatabase Danesa entre 2012 y 2023 y la Base de Datos de Productos de Nanotecnología de StatNano entre 2016 y 2023.

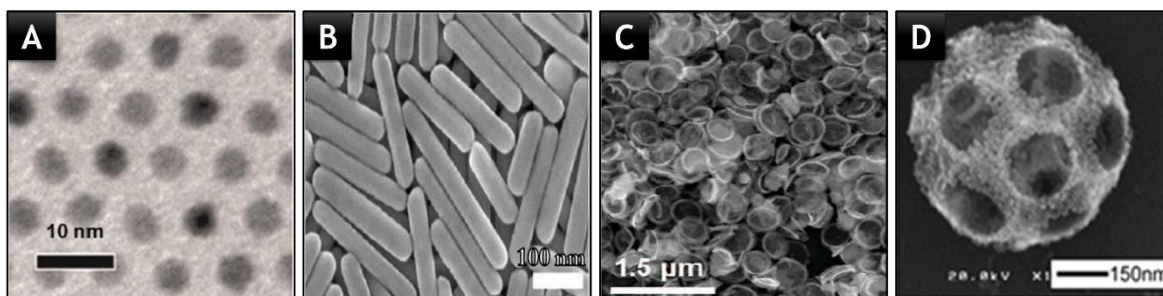
## 2.2 Nanomateriales

### 2.2.1 Clasificación de los nanomateriales

Como se mencionó de forma breve en el capítulo anterior, los nanomateriales tienen diferentes clasificaciones dependiendo de varios factores como lo son la dimensionalidad, la morfología, el estado o la composición química. [3]

#### 2.2.1.1 Clasificación por su dimensionalidad

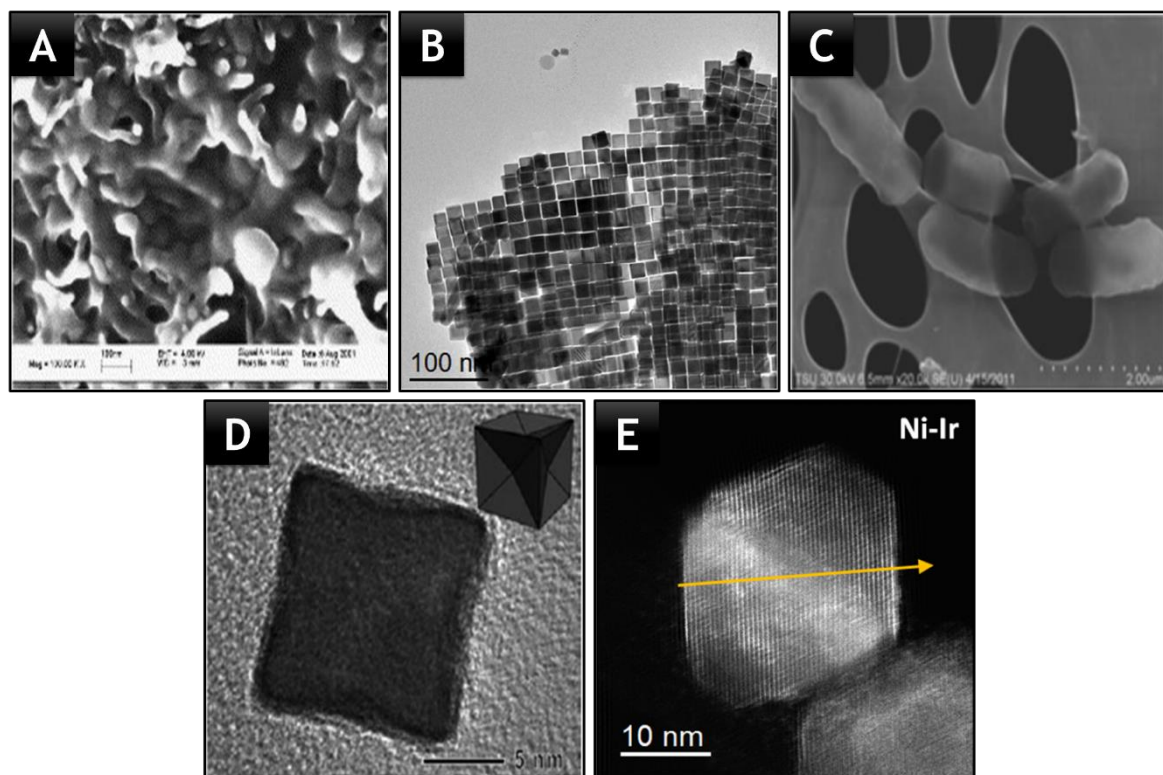
Los nanomateriales con cero dimensiones (0D) tienen todas sus dimensiones en escala nanométrica, esto es entre 1 y 100 nm. Un ejemplo de estos son los puntos cuánticos (QDs). Los de una dimensión (1D) poseen una de ellas mayor a 100 nm como los nanotubos o nanofibras. Por su parte, los de dos dimensiones (2D) son como un plano bidimensional con un grosor diminuto como los nanodiscos y las nanohojas. Finalmente, los de tres dimensiones tienen todas sus dimensiones mayores a 100 nm; en otras palabras, los nanomateriales 3D pueden ser polvos a granel, dispersiones de NPs, manojos de nanotubos, etc. Algunos ejemplos sobre este tipo de clasificación son mostrados a continuación. [3] [56]



**Figura 3.** Tipos de nanomateriales por su dimensionalidad. A) Nanoesferas bimetalicas de Zn-Pt. [57] B) Nanorods de Ag sintetizados por excitación de baja energía de semillas plasmónicas esféricas. [58] C) Nanoruedas de Pt sintetizadas por crecimiento asistido con ligando orgánico. [59] D) Nanoesferas de TiO<sub>2</sub> obtenidas de brookita mediante un método solvotermal. [60]

### 2.2.1.2 Clasificación por su composición química

Los NMs pueden clasificarse por su naturaleza orgánica o inorgánica, pudiéndose dividir en NMs basados orgánicamente, NMs basados inorgánicamente o NMs compuestos por una parte orgánica y otra inorgánica (**Figuras 4A, 4B y 4C**). [4] En cuanto a la segunda, los NMs pueden ser de un solo constituyente o de compuestos (**Figuras 4E y 4E**). [56]



**Figura 4.** Tipos de nanomateriales por su composición química. A) Nanotubos orgánicos de carbono con multipared. [61] B) Nanopartículas bimetalicas de Au-Cu. [7] C) Nanopartículas compuestas de óxido de grafeno disperso en polivinilo carbazol. [62] D) Nanopartículas biogénicas de un solo elemento (Au). [63] E) Nanopartículas de un compuesto de Ni-Ir. [64]

### **2.2.1.3 Otras clasificaciones: morfología y estado**

Otras clasificaciones no menos importantes en cuanto a la frecuencia de uso comparadas con las anteriores son por la morfología y por el estado. Por la morfología se clasifican de acuerdo con su planitud, esfericidad o relación de aspecto, esta última a su vez puede ser de baja relación de aspecto como las nanoesferas, nanopirámides o nanocubos, y de alta relación de aspecto como los nanocables, nanotubos o nanofibras. Por otro lado, por su estado estos pueden ser isométricos, heterogéneos, dispersos o aglomerados. [56]

### **2.2.2 Nanomateriales metálicos**

Siendo los nanomateriales o nanopartículas metálicas el tema principal de esta tesis, resulta imperioso realizar una breve descripción sobre este subtipo de nanomateriales, y es que estos han fascinado a la comunidad científica durante siglos debido a su increíble potencial en nanotecnología, además de la gran cantidad de aplicaciones que se les pueden dar y el inmenso número de métodos que existen actualmente para producirlas. [65]

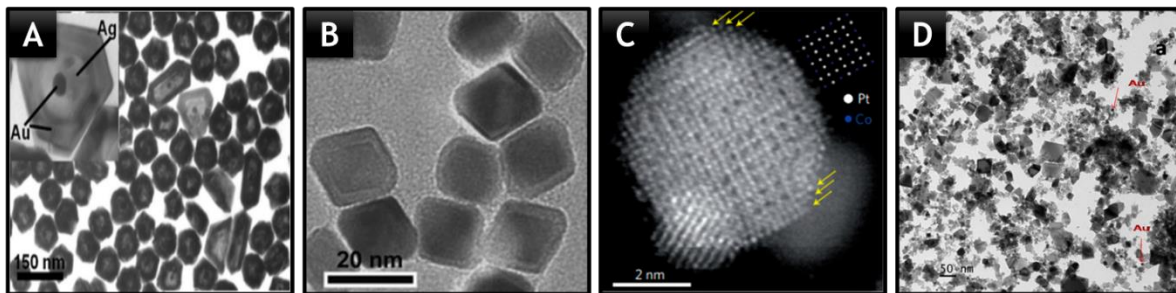
Las NPs metálicas pueden estar hechas de distintos metales como la plata y el oro, y tienen una característica única conocida como resonancia plasmónica de superficie lo cual aumenta de forma considerable la cantidad de aplicaciones que pueden desarrollarse en comparación con otro tipo de nanopartículas. [5]

A causa del acelerado desarrollo en el estudio de estas nanoestructuras, es posible subdividir las dependiendo del número de metales del que están compuestas como nanopartículas monometálicas, bimetálicas, trimetálicas, tetrametálicas o de más metales conocidas como nanoaleaciones de alta entropía, abriendo la puerta a una cantidad prácticamente ilimitada de combinaciones y evidentemente aplicaciones. No obstante, se debe evaluar la indispensabilidad de producir NPs más complejas dependiendo de los requerimientos de cada investigador. [6] [66] [67]

Las nanopartículas compuestas por dos metales, o bien, nanopartículas bimetálicas protagonistas de esta tesis son todavía un campo de estudio nuevo. A pesar de que tienen cierta similitud con sus contrapartes monometálicas, presentan un rango más amplio de propiedades y aplicaciones gracias a las diferentes configuraciones que pueden llevarse a

cabo entre dos componentes, por lo que han recibido mayor interés que las de un solo metal. [6] [7]

Gracias a su extenso desarrollo, también es posible hacer una división de las BNPs de acuerdo con la interrelación entre sus componentes presentando distintos tipos como multi-coraza, núcleo-coraza, intermetálicas o heterogéneas. [7]



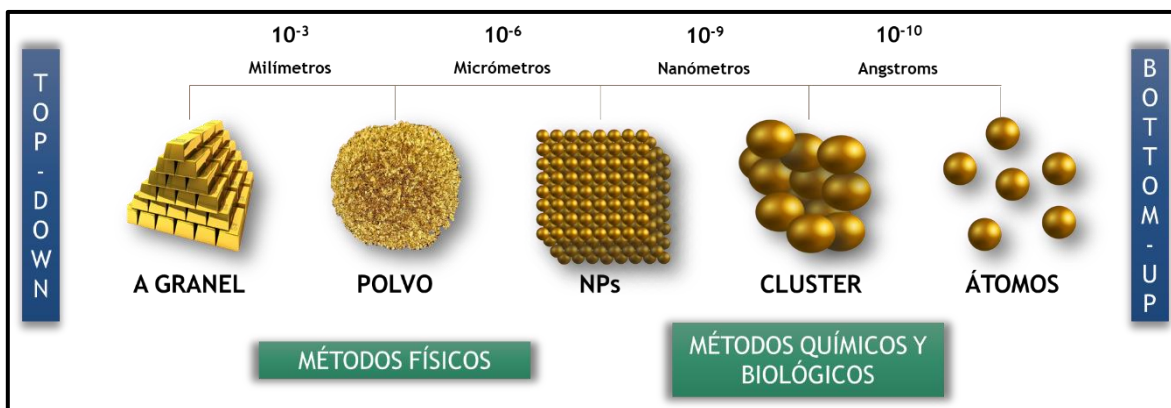
**Figura 5.** Tipos de nanopartículas bimetálicas por la interacción de sus componentes. A) BNPs multi-coraza de Au-Ag. [68] B) BNPs núcleo-coraza de Pt-Pd. [69] C) BNPs intermetálicas de Pt<sub>3</sub>Co/Co-700. [70] D) BNPs heterogéneas de Au-Co. [71]

### 2.2.3 Métodos de síntesis de nanomateriales

Se han desarrollado muchos métodos para sintetizar nanomateriales que permiten llevar a cabo la fabricación de estos controlando parámetros como el tamaño, la morfología, la dimensionalidad y la estructura. [3]

Actualmente existen dos principales clasificaciones para dichos métodos, la primera toma en cuenta el tipo de aproximación de los materiales para llegar a la escala nanométrica, si el acercamiento se produce mediante la disminución del tamaño de los materiales a granel, entonces se trata de un método “de arriba hacia abajo” (top-down), en cambio si los NMs se obtienen a partir del nivel atómico, los métodos empleados son del tipo “de abajo hacia arriba” (bottom-up). [56] [72]

En cuanto a la segunda clasificación, algunos autores la consideran como una subclasificación de la anterior, y esta se compone de tres tipos de métodos: químicos, físicos y biológicos. [3] [9] [56] [73] [74]



**Figura 6.** Representación esquemática de los tipos de aproximación para la síntesis de nanopartículas.

La siguiente tabla contiene los distintos métodos de síntesis para los cuales se decidió dividirlos en físicos, químicos y biológicos. El método por reducción química, que es el método de interés, será descrito de forma detallada más adelante.

Físicos	Químicos	Biológicos
Deposición de vapor física	Asistida por microondas	Por uso de plantas y sus extractos
Por descarga de arco	Coloidal	Por uso de microorganismos
Litografía por haz de electrones	Coprecipitación	Por uso de algas
Implantación de iones	Deposición de vapor química	Por uso de enzimas y biomoléculas
Molienda mecánica	Descomposición térmica	
Sputtering por vacío	Reducción química	
	Electroquímico	
	Microemulsión	
	Pirólisis	
	Fitoquímico	
	Hidrotermal	
	Precipitación química	
	Sonoquímico	
	Sol-gel	

**Tabla 2.** Métodos de síntesis de nanopartículas. [3] [7] [9] [23] [56] [72] [75]

Los métodos más utilizados específicamente para la obtención de nanopartículas bimetalicas son el del descomposición térmica, electroquímico, sputtering, sol-gel, precipitación química y reducción química, siendo este último método el que se describirá de una manera más detallada posteriormente. [7]

## 2.2.4 Propiedades y aplicaciones de los nanomateriales

### 2.2.4.1 Propiedades de los nanomateriales

Los nanomateriales tienen varias propiedades fisicoquímicas las cuales hacen a cada uno de estos especial dependiendo del tipo de aplicación. Dichas propiedades también poseen una clasificación general pudiendo ser divididas en electrónicas, ópticas, magnéticas, térmicas, mecánicas y vibratorias como se puede observar en la **Tabla 3** que contiene algunas de las propiedades más relevantes.

Tipo	Propiedades
Electrónica	Conductividad eléctrica Constante dieléctrica
Óptica	Dispersión Reflectancia
Magnética	Coercitividad Magnetización Remanencia Superparamagnetismo
Térmica	Calor específico Conductividad térmica Energía termoeléctrica
Mecánica	Adherencia Dureza Elasticidad Fricción Resistencia Tenacidad

**Tabla 3.** Clasificación de las propiedades de los nanomateriales. [3] [22] [56] [76] [77] [78] [79]

### 2.2.4.2 Aplicaciones de los nanomateriales

El rango de aplicaciones es muy amplio, pues las NPs han traído grandes avances en diferentes campos aplicativos como la electrónica, energía, ambiental, medicina e instrumentación científica. [15] En la **Tabla 4** se presentan algunas de las aplicaciones con mayor relevancia.

<b>Campo de aplicación</b>	<b>Aplicaciones</b>
Agricultura	Producción de pesticidas nanoformulados y detección de patógenos vegetales y de residuos pesticidas.
Alimenticio	Identificación de bacterias, seguimiento de la calidad de alimentos y aditivos alimentarios.
Ambiental	Detección y monitoreo microbiano, degradación de contaminantes, recuperación de recursos y remediación de aguas residuales.
Biológico	Detección de biomoléculas, codificación de sustratos y separación, purificación y concentración de muestras.
Ingeniería Civil	Mejora de propiedades de materiales de construcción como la resistencia a la compresión, tracción y ductilidad.
Electrónico	Fabricación de transistores y circuitos analógicos, fotodetectores y conductores transparentes.
Energético	Fabricación de supercapacitores, celdas solares, celdas de combustible y baterías y producción de hidrógeno por electrólisis.
Médico	Sistemas de diagnóstico y administración de fármacos, agentes antiinfecciosos y anti angiogénicos.
Químico	Catalizadores en diversos tipos de reacciones, detección en tiempo real de moléculas, producción de sensores electroquímicos.
Textil	Equipamiento militar, textiles electrónicos, ropa deportiva y fabricados médicos.

*Tabla 4. Aplicaciones de los nanomateriales. [5] [9] [17] [80] [81] [82] [83] [84] [85] [86]*

## 2.3 Método por reducción química: “método del poliol”

Siendo uno de los métodos más utilizados en términos de su potencial para ser escalado, el método de síntesis por reducción química implica una reacción de tipo oxidación-reducción en la cual se lleva a cabo la transferencia de electrones de una especie reactiva a otra donde el metal noble de la sal precursora se reduce a valencia cero mediante la aceptación de electrones, produciendo dicho elemento en estado basal o elemental. [8] [33]

Existen diferentes tipos de solventes que se pueden utilizar para este tipo de síntesis tales como el éter, tolueno o polioles como el etilenglicol o sus derivados, siendo de estos últimos el tan conocido “método del poliol”, en el cual históricamente estas sustancias han fungido en muchas investigaciones como solventes y reductores; sin embargo, hoy en día también es posible agregar otras sustancias que faciliten la reducción, o bien, que actúen como estabilizadoras. [9] [14] [33]



### 2.3.1 Componentes y variables en la reacción de reducción química

Como ya se mencionó, los componentes indispensables en esta reacción son el solvente y al menos una sal precursora de la cual se obtengan las NPs. No obstante, el número de sales precursoras puede ser mayor y, en algunos casos, puede ser necesaria la adición de algún agente reductor extra o estabilizador. A continuación se muestran algunas materias primas que se han utilizado en diversos trabajos publicados en los últimos años.

Sal precursora	Solvente	Agente extra
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Etilenglicol	PDDA
HAuCl <sub>4</sub> ·xH <sub>2</sub> O	Dietilenglicol	PVP
AgNO <sub>3</sub>	Trietilenglicol	NaBH <sub>4</sub>
H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·xH <sub>2</sub> O	Glicerol	Aminas
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·xH <sub>2</sub> O	Tolueno	Hidrato de hidrazina

*Tabla 5. Sustancias utilizadas para sintetizar NPs por el método del poliol. [9] [14]*

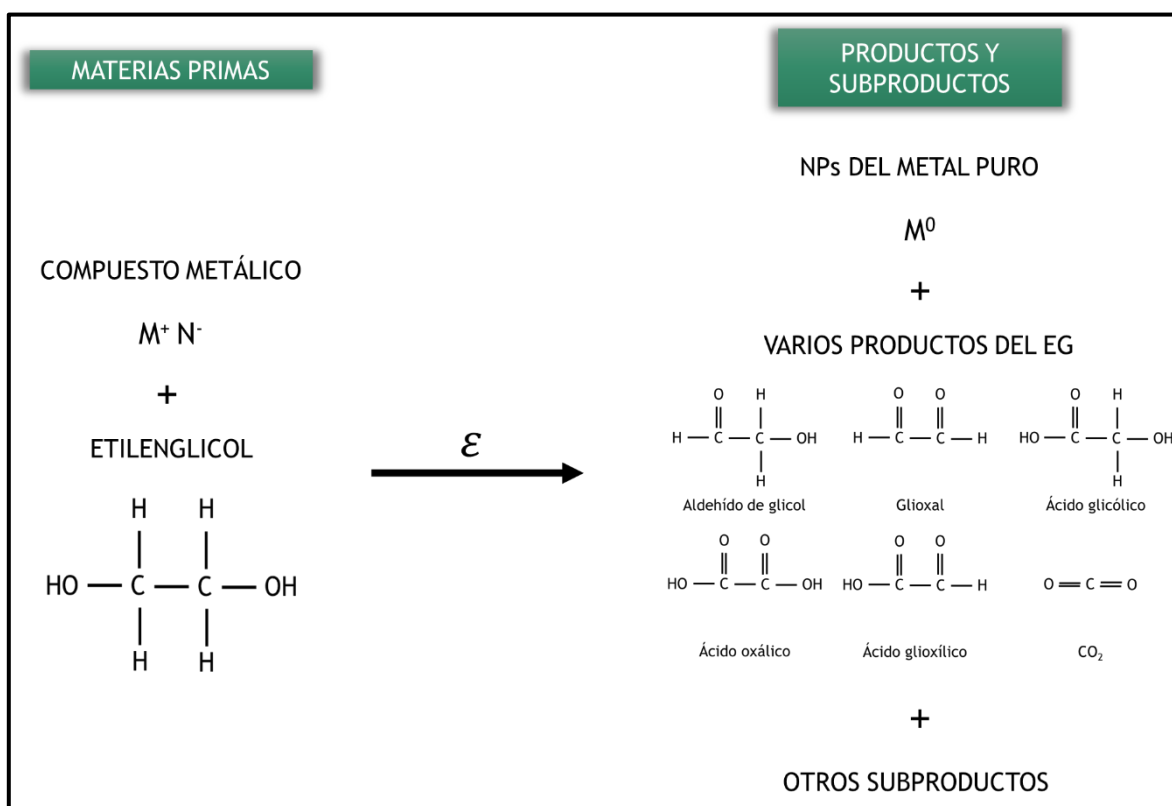
Con respecto a las variables que determinan las características y propiedades de las nanopartículas sintetizadas por este método, además de la cantidad de cada tipo de componente de la tabla anterior, igualmente es posible modificar variables como el tiempo de reacción, la temperatura de operación, el tipo de atmósfera (ambiente o algún gas inerte en específico) o incluso agitación constante. [14] [87]

Adicionalmente, una reacción típica de este proceso se lleva a cabo de forma general mediante los siguientes puntos clave: la disolución de las sales precursoras (la cual puede ocurrir antes o durante el calentamiento), la formación de una fase intermedia, la nucleación de monómeros y el crecimiento que conduce a la formación de NPs. [14]

### 2.3.2 La química detrás del método del poliol

A pesar de que la comunidad científica ha enfocado la mayoría de sus investigaciones en nanomateriales hacia la caracterización fisicoquímica y las potenciales aplicaciones de estos, algunos investigadores han contribuido al estudio de los mecanismos de reacción, los cuales son muy importantes para comprender las interacciones moleculares que existen entre los componentes de este método. La **Figura 7** presenta un esquema de una reacción general por el método del poliol con una sal metálica y etilenglicol como solvente con los respectivos

productos que pueden formarse; el mecanismo detallado para la síntesis de Ni-Pt BNPs será expuesto en la sección de antecedentes. [14] [88] [89] [90] [91] [92] [93]



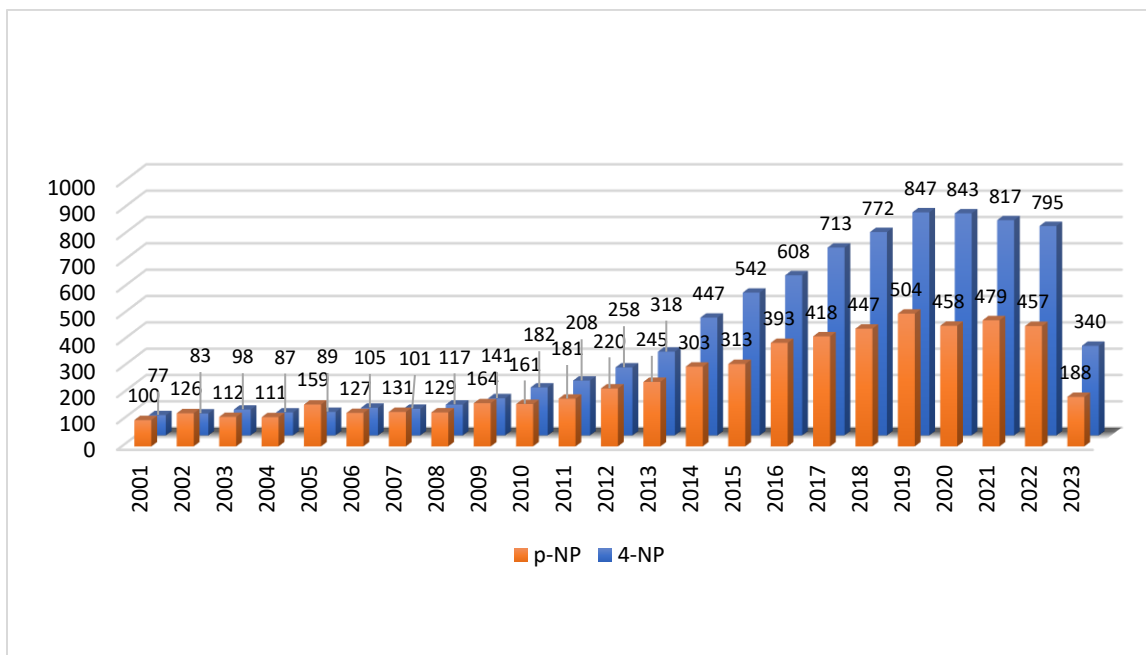
**Figura 7.** Esquema general propuesto para la reacción que se lleva a cabo entre una sal metálica y etilenglicol.

## 2.4 Nanomateriales en la degradación de 4-nitrofenol

### 2.4.1 Breve historia del 4-nitrofenol y sus usos

El 4-nitrofenol, también conocido como *p*-nitrofenol o 4-hidroxinitrobenzeno es un compuesto fenólico con un grupo nitro en la posición para, existiendo generalmente como una mezcla de sus dos formas cristalinas de pilares incoloros y amarillos. [94]

Su historia se remonta a finales del siglo XIX cuando el médico alemán J. Von Mering propuso el método para sintetizar paracetamol, siendo el 4-NP un producto intermedio de esta reacción. [13] No obstante, actualmente sus aplicaciones van más allá abarcando la producción de pesticidas, tintes, explosivos, medicamentos, entre otros, provocando el aumento de publicaciones sobre su estudio como se muestra en la **Figura 8.** [12]



**Figura 8.** Número de publicaciones sobre el 4-NP entre los años 2001 y 2023. [95]

Debido a su amplio uso como precursor e intermediario principalmente en industrias como la textil y agroquímica las cuales generan grandes cantidades de aguas residuales, así como a su alta solubilidad en el agua, la presencia del 4-NP en este recurso es un tema que ha cobrado mayor preocupación en los últimos años tomando en cuenta que los métodos de purificación tradicionales para removerlo no son efectivos. [94] [13] [96]

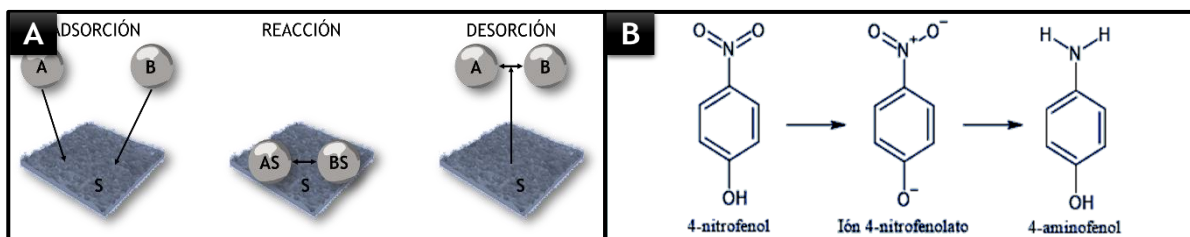
De acuerdo con la Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR por sus siglas en inglés), la información sobre la toxicidad de los nitrofenoles es limitada y proviene principalmente de estudios de animales en laboratorio; sin embargo, se identificó al 4-NP como el más tóxico de su clase. [97] Además es uno de los derivados del insecticida paratión más tóxicos siendo considerado cancerígeno, mutagénico y citotóxico y embriotóxico para los mamíferos. [98]

Con el fin de eliminar este contaminante del agua se ha estudiado arduamente la reacción de reducción catalítica del 4-NP que consiste en la conversión de este compuesto a 4-aminofenol el cual posee una menor toxicidad. Esta reacción se ha catalogado como una reacción catalítica modelo, debido a que está bien controlada, ocurre a temperaturas moderadas y no procede sin la presencia de un catalizador. [96] [99]

## 2.4.2 Aspectos generales y cinética química de la reducción de 4-NP

Como se mencionó previamente, la reacción de reducción de 4-NP es considerada una reacción catalítica modelo debido a la gran cantidad de estudios que la han utilizado para cuantificar las actividades catalíticas de sus respectivas NPs, siendo una de las principales condiciones la presencia de algún catalizador, pues de lo contrario no procedería dicha reacción. Entonces, para llevar a cabo la reducción catalítica del 4-NP, además de este compuesto, se requiere la presencia de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) que funge como reductor y de NPs que sirven como catalizadores, las tres especies disueltas en agua. [99]

La reacción sigue el modelo de Langmuir-Hinshelwood que consta de tres pasos, la adsorción de las especies reactivas, la reacción en la superficie del catalizador y la desorción del producto como lo muestra la **Figura 9A**, seguida de la reacción de reducción por pasos del 4-NP (**Figura 9B**). [13] [100]



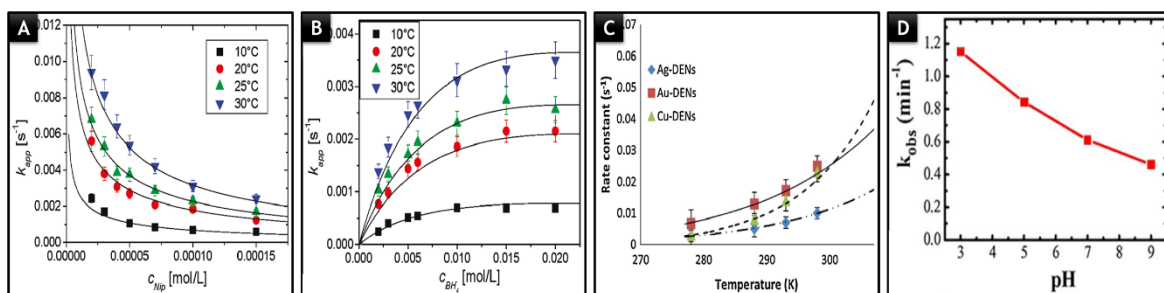
**Figura 9.** A) Mecanismo Langmuir-Hinshelwood para la reducción de 4-NP donde A es el 4-nitrofenol, B es el  $\text{NaBH}_4$  y S es la superficie del catalizador siendo algún tipo de nanopartícula. B) Reacción general de la reducción de 4-nitrofenol a 4-aminofenol.

Varios autores han evidenciado que el desempeño de la reacción depende primordialmente de la concentración de los reactantes, disminuyendo la constante de reacción al aumentar la concentración de 4-NP y sufriendo el efecto contrario con el aumento de la concentración de  $\text{NaBH}_4$ . [13] [101] [102] [103] [104]

La temperatura y el pH también juegan un papel importante, pues de acuerdo con la ley de Arrhenius la reacción se favorece al aumentar la temperatura. [102] En tanto para el segundo parámetro, se han hecho estudios cambiando tanto el pH del medio como directamente del catalizador utilizado, resultando en un aumento en la constante cinética a medida que el pH del medio disminuye; por otro lado, se ha demostrado que el pH del catalizador influirá de manera diferente con cada catalizador. [102] [103]

En cuanto al catalizador, la cinética puede variar dependiendo de la cantidad y de sus propiedades tales como la forma, el tamaño y la composición. [13] [101] Por lo tanto, resulta difícil presentar una tendencia que dictamine el tipo de catalizador que favorece más la reducción.

Finalmente, otro factor que se ha encontrado que es influyente en la degradación de 4-NP es el oxígeno del aire que al entrar en contacto con el sistema reactivo se solubiliza de tal manera que impide que la reducción se lleve a cabo, o bien, que el 4-AP se convierta nuevamente a 4-NP; sin embargo, esto depende también del catalizador que se utilice. [101]



**Figura 10.** Variación de la constante de reacción con respecto a las principales variables en la reducción de 4-nitrofenol. A) Concentración de 4-NP. [104] B) Concentración de NaBH<sub>4</sub>. [104] C) Temperatura de operación. [99] D) pH del medio. [102]

Ya que la constante de reacción depende de la concentración de ambos reactivos, teóricamente la degradación de 4-NP debería ser tratada de acuerdo con una cinética de segundo orden (ecuaciones 1 y 2).



Donde A y B son los reactivos y C es el producto.

$$r = k[A][B] \quad (2)$$

Donde r es la rapidez y k es la constante de reacción; tanto la concentración de A como de B son de primer orden, resultando una reacción global de segundo orden.

No obstante, como la mayoría de las reacciones de este orden, resulta más conveniente tratarla como de pseudo primer orden, realizando la reacción con uno de los reactivos en exceso. Esto implica que el cambio de concentración del reactivo en exceso sea despreciable y, por lo tanto, la rapidez de reacción sólo dependa del otro reactivo (ecuaciones 3 y 4).

$$r = k_{obs}[A] \quad (3)$$

Donde  $k_{obs}$  (constante observada) es la constante de pseudo primer orden y A es el reactivo que no se encuentra en exceso.

Entonces, al considerar de esa forma la reacción, será posible utilizar la ecuación general de reacciones de primer orden que al graficarla generará una línea recta. [102] [105]

$$\ln[A]_t = -kt + \ln[A]_0 \quad (4)$$

## 2.5 Técnicas de caracterización de nanomateriales

La caracterización de nanomateriales consiste en la medición y testeo de sus propiedades fisicoquímicas con el fin de entender el origen sintético, así como sus aplicaciones potenciales; los procedimientos para realizar esto son conocidos como técnicas de caracterización. [106] [107]

Diversas técnicas de caracterización de NMs han sido creadas en conjunto con el desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología con el propósito de mejorar el estudio de materiales a nanoescala. La **Tabla 6** muestra algunas de las técnicas de caracterización con las respectivas propiedades que miden cada una.

Técnica	Nombre completo	Propiedad / parámetro a medir
XRD	Difracción de Rayos X	Composición elemental, estructura cristalina y tamaño de grano cristalino.
XAS	Espectroscopía de absorción de Rayos X	Coefficiente de absorción de rayos X y distancia interatómica.
EDS	Espectroscopía de Dispersión de Energía	Composición elemental.
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier	Composición superficial y unión de ligando.
UV-Vis	Espectroscopía de Luz Ultravioleta Visible	Tamaño, concentración, estado de aglomeración y propiedades ópticas.
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido	Morfología, composición elemental, dispersión en celdas y soportes.

TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión	Tamaño, forma, estado de agregación y cinética de crecimiento.
STEM	Microscopía Electrónica de Transmisión y de Barrido	Morfología, estructura cristalina y atómica y composición elemental.
TGA	Análisis Termogravimétrico	Masa y composición.
DLS	Dispersión de Luz Dinámica	Radio hidrodinámico y detección de aglomerados.

**Tabla 6.** Técnicas de caracterización fisicoquímica de nanomateriales (todas las siglas presentadas en inglés). [7] [107] [108]

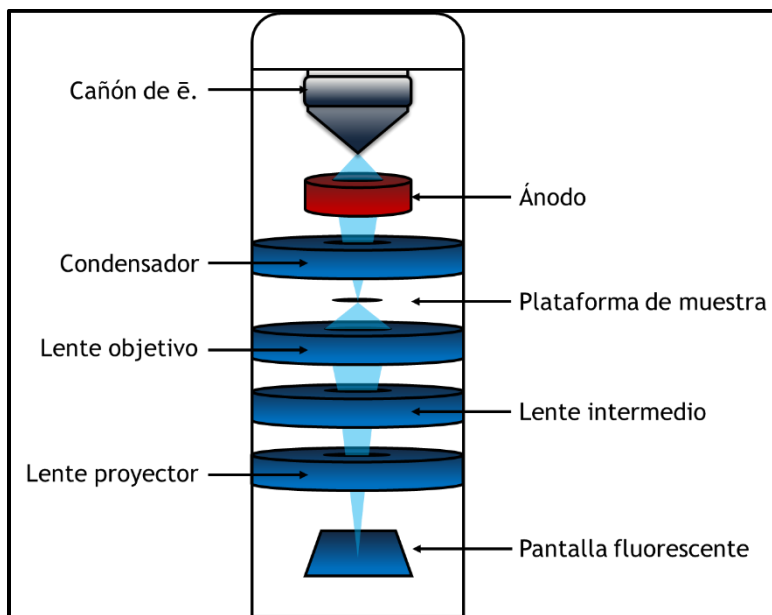
Entre las técnicas que han sido requeridas para análisis de las NPs sintetizadas para esta tesis se encuentran la TEM para determinación de la estructura y tamaño de partícula, EDS para obtener la composición química y Espectroscopía UV-Vis para la obtención de datos de rapidez de reacción en la reducción de 4-NP. Todas estas se describirán a continuación.

### 2.5.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Al igual que la microscopía óptica, la microscopía electrónica permite observar los materiales nanométricos con una resolución muy superior. Es una de las técnicas más relevantes para la caracterización de NMs, donde en lugar de utilizar fotones (como la microscopía óptica) un haz de electrones de densidad de corriente uniforme atraviesa una muestra generalmente menor a 100 nm de espesor. La magnitud de la interacción entre el haz y la muestra o espécimen dependerá del tamaño de esta, su densidad y su composición química. La imagen generada será el resultado de la información de los electrones que lograron atravesar la muestra. [23] [72] [107] [108]

Un microscopio electrónico de transmisión consta de tres sistemas principales: el sistema de iluminación, el sistema de formación de imagen y el sistema de grabación de imágenes. El sistema de iluminación se forma del emisor de electrones, que generalmente está hecho de tungsteno, y las lentes y aperturas condensadoras. Se encarga de dirigir el haz de electrones hacia la muestra y controla la intensidad y la apertura angular del haz. El sistema de formación de imágenes, está formado por las lentes objetivas, intermedias y proyectoras, las cuales se encargan de coleccionar los electrones que atravesaron la muestra, formar la imagen, y amplificarla hacia el sistema de grabación. Cuenta con una plataforma móvil donde se colocará la muestra. El sistema de grabación de imágenes está compuesto de una pantalla

fluorescente o una cámara digital que permite obtener las imágenes perceptibles al ojo humano (pantalla fluorescente) o digitalmente (cámara digital). [109] En la parte inferior se presenta un esquema del TEM con los componentes anteriormente mencionados.



*Figura 11. Componentes de un microscopio electrónico de transmisión. [33] [109]*

La incidencia del haz puede ocasionar siete diferentes tipos de fenómenos con los electrones tanto de haz como de la muestra, siendo clasificados como primarios, secundarios, dispersados, Auger o rayos X característicos como se presenta en la siguiente tabla.

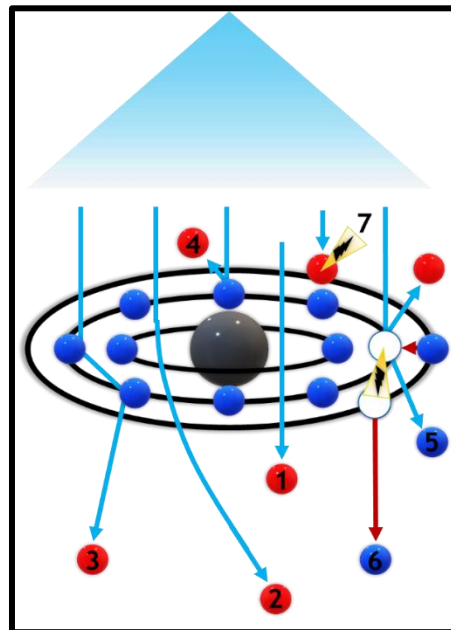
Señal	Nombre	Fenómeno
Primario transmitido	Primario o transmitido directamente	El electrón atraviesa directamente la muestra.
Primario dispersado	Dispersado transmitido elásticamente	El electrón atraviesa la muestra, pero cambia de dirección al interactuar con el núcleo de un átomo de la muestra sin perder energía.
	Dispersado transmitido inelásticamente	El electrón atraviesa la muestra, pero cambia de dirección al interactuar con los electrones de un átomo de la muestra perdiendo energía.
	Retrodisperso	El electrón incidente interacciona con los núcleos atómicos, cambiando su dirección a más de 90°.
Secundario	Secundario	Es un electrón de un átomo de la muestra, el cual deja la muestra debido a la transferencia de energía cinética de un electrón incidente.



Auger	Auger	Un electrón secundario deja una vacancia que será tomada por otro de un nivel energético mayor; el cambio libera energía que se transfiere a otro electrón (Auger) que saldrá del átomo.
Fotón	Rayos X característicos	Son generados debido a las transiciones electrónicas entre niveles energéticos de los átomos en las muestras debidas a la generación de vacancias por el haz incidente.

**Tabla 7.** Fenómenos resultantes de la interacción entre el haz de electrones y la muestra.

Entre los fenómenos asociados a la interacción haz-muestra está la radiación electromagnética en forma de rayos X a causa de los electrones que cambian de niveles de energía, conocidos como rayos X característicos y la radiación Bremsstrahlung que se origina por el frenado de los electrones incidentes ocasionado por algún núcleo atómico de la muestra. Todos los fenómenos anteriormente mencionados se pueden visualizar de mejor manera con el siguiente esquema de la **Figura 12**.



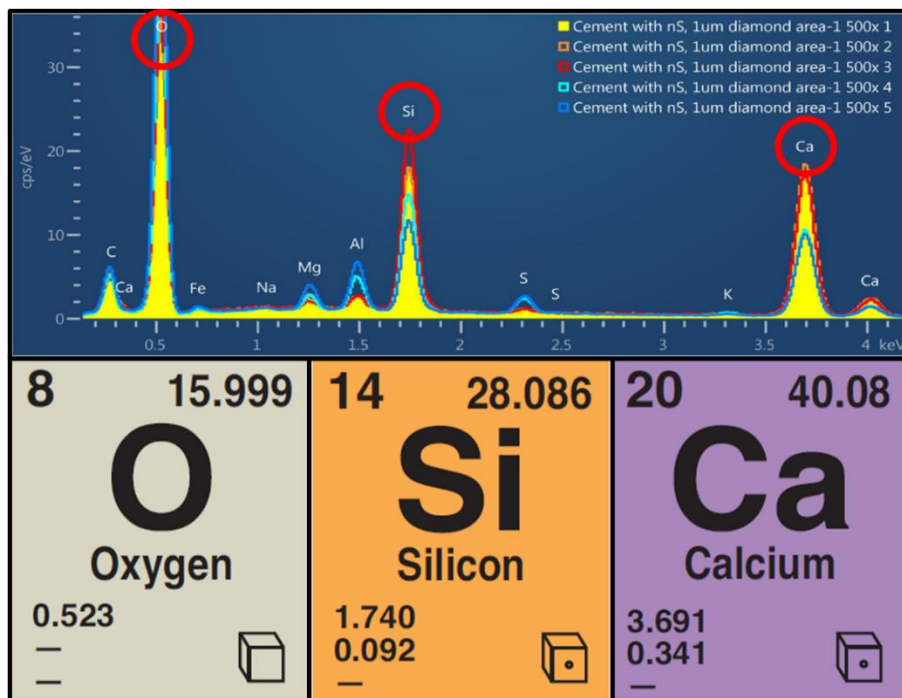
**Figura 12.** Representación de los fenómenos de la interacción haz-muestra donde el punto 1 representa un electrón primario, el punto 2 un electrón dispersado elásticamente, el punto 3 un electrón dispersado inelásticamente, el punto 4 un electrón retrodispersado, el punto 5 un electrón secundario (ruta verde), el punto 6 un electrón Auger (ruta roja) y el punto 7 la radiación Bremsstrahlung o de frenado. [110] [111] [112]

Dichos fenómenos ocurren de manera única para cada muestra, lo cual permite llevar a cabo una excelente caracterización del material analizado, así como una imagen resultante de

calidad entendiéndose con esto el grado de resolución que puede lograr entre 0.05 y 0.01 nm. [107]

## 2.5.2 Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

La principal función de esta técnica es la caracterización elemental o composición química de la muestra. Como se mencionó en la figura anterior (**Figura 12**), la energía con la que dispara el emisor los electrones es tal que estos son capaces de arrancar otros electrones de los átomos de la muestra que son reemplazados por otros de niveles de energía más altos los cuales tienen que liberar radiación electromagnética con una longitud de onda perteneciente al rango de los rayos X para poder cambiar de nivel, esta energía llega al detector de rayos X del microscopio para finalmente arrojar información cualitativa y cuantitativa, siendo la composición química y estequiometría, respectivamente. [113] [114] Esta técnica es posible debido a que cada átomo posee un acomodo espacial diferente y, por ende, las energías asociadas a cada orbital son distintas como se muestra en la **Figura 13** logrando una identificación inequívoca en la mayoría de los casos. [115]

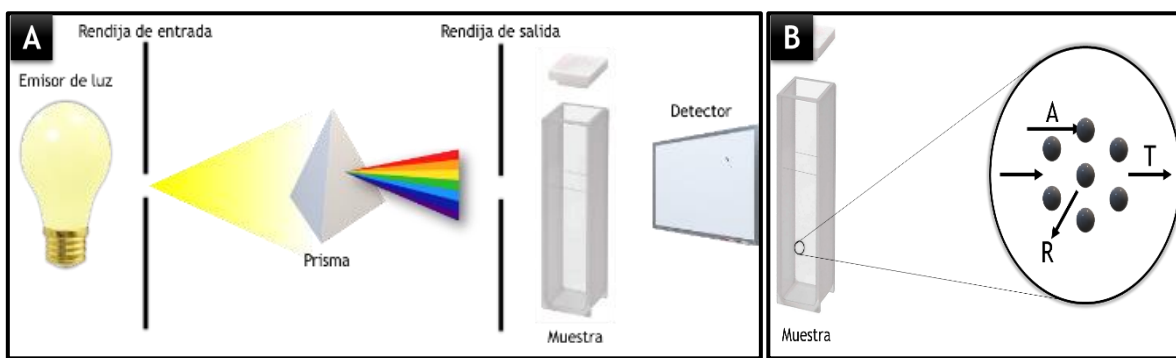


**Figura 13.** Espectroscopía de Dispersión de Energía de una muestra de pasta de cemento en la que se puede comprobar la eficacia de la técnica coincidiendo los valores de energía de los elementos con mayor composición (O, Si y Ca) con sus respectivos valores disponibles en la literatura. [116] [117]

### 2.5.3 Espectroscopía de Luz Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Es una técnica fácil y de bajo costo en comparación con otras técnicas de caracterización de nanomateriales. [108] De manera similar a las técnicas anteriores, una medición espectroscópica proporciona información cuantitativa de los diferentes fenómenos que ocurren por la interacción de la radiación electromagnética con la materia tales como la absorbancia, transmitancia y reflectancia. [118] El rango del espectro electromagnético cubierto por esta técnica abarca de 10 a 380 nm para la luz UV y de 380 a 750 nm para la luz visible. En algunas ocasiones, esta técnica es denominada espectroscopía electrónica debido a que la radiación interactúa con los electrones más externos de los átomos haciéndolos cambiar de nivel momentáneamente lo cual se conoce como estado de excitación. [119]

A continuación, se muestran en las **Figuras 14A** y **14B** los distintos componentes básicos de un espectrofotómetro, así como las interacciones existentes entre la radiación electromagnética y la materia.



**Figura 14.** A) Representación del funcionamiento general y los componentes básicos de un espectrofotómetro. B) Representación de los fenómenos generados por interacción entre la radiación electromagnética incidente y el analito.

Grosso modo, un espectrofotómetro consta de una fuente productora de radiación electromagnética que se separará por su longitud de onda en el monocromador que está compuesto por una rendija de entrada que selecciona el rayo de luz con todas las frecuencias emitidas, un prisma que descompone la luz en sus diferentes frecuencias y una rendija de salida que sólo permite pasar la radiación con la longitud de onda deseada, posteriormente el rayo de luz atraviesa la muestra donde pueden ocurrir los fenómenos anteriormente mencionados que serán finalmente detectados. [118] [119] [120]

Para cuantificar los fenómenos de interacción luz-muestra es importante entender la Ley de Bouguer-Lambert-Beer, que establece que la intensidad del haz de luz disminuye de forma exponencial dependiendo de la concentración y tipo de analito, así como de la longitud del medio como se muestra en la ecuación 5.

$$I = I_0 e^{-kcl} \quad (5)$$

Donde I es la intensidad de la luz resultante,  $I_0$  es la intensidad de luz incidente, k es una constante de proporcionalidad, c es la concentración del analito y l la longitud del medio absorbente.

Ellos además establecieron otras ecuaciones que cuantifican los fenómenos de absorbancia y transmitancia, la primera establece que la absorbancia (A) es directamente proporcional a la longitud del medio absorbente (l), la concentración del analito (c) y una constante de absorptividad ( $\epsilon$ ) que es característica de cada muestra (Ec. 6), y la segunda establece la relación entre la absorbancia y transmitancia (T) (Ec. 7). [121]

$$A = \epsilon lc \quad (6)$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T \quad (7)$$

Finalmente, mediante una unificación de las ecuaciones previas podemos obtener la siguiente ecuación general (Ec. 8). [122]

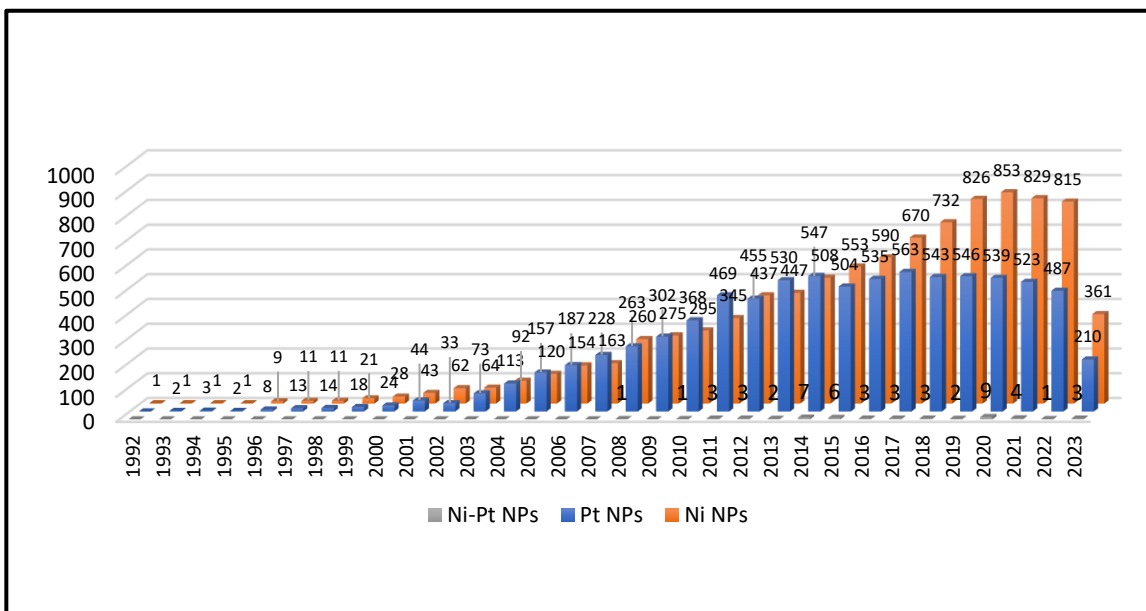
$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T = \epsilon lc \quad (8)$$

## Capítulo 3: Antecedentes

### 3.1 Síntesis previas de Ni, Pt y bimetálicas

Si bien se mencionó en el capítulo anterior que las síntesis de nanopartículas comenzaron en el siglo XVII, siendo inicialmente de oro; para las de níquel y platino el inicio de su producción se remonta a los años 1990s. [95] Sin embargo, tomando en cuenta que el descubrimiento de estos elementos fue casi 5000 años después que el oro, es razonable que su introducción al mundo nanométrico haya tomado más tiempo. [123]

En la **Figura 15** se muestra que la cantidad de artículos sobre MNPs de estos metales ha ido incrementando gradualmente desde finales del siglo pasado, aumentando de forma considerable en la última década. No obstante, en el caso de las publicaciones sobre Ni-Pt BNPs aún continúa siendo un tópico relativamente nuevo y con una gran cantidad de posibles configuraciones que aún vale la pena explorar. [95]



**Figura 15.** Número de artículos publicados por año sobre nanopartículas monometálicas de Níquel y Platino y bimetálicas Ni-Pt desde el comienzo de su producción.

Por otro lado, es importante conocer diversos aspectos generales sobre Ni-Pt BNPs predecesoras con el fin de realizar comparaciones significativas que permitan determinar las fortalezas y oportunidades de mejora de las NPs sintetizadas en este trabajo. Dicha información se presenta en la **Tabla 8**.

#	Año	Método	Parámetros generales	Ref.
1	2008	Reducción química	Precusores: $\text{Ni}(\text{Ac})_2$ y $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ Estabilizador: Ácido oleico Reductor: $\text{KBH}_4$ Solvente: 1,2-propanodiol Temperatura: 118 – 138 °C Tiempo: ~ 70 min	[124]
2	2010	Reducción química	Precusores: $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Estabilizador: Oleilamina Reductores: $\text{NaBH}_4$ y $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Solvente: 1,2-propanodiol Temperatura: 120 – 135 °C Tiempo: ~30 min	[125]
3	2012	Reducción química	Precusores: $\text{Ni}(\text{cod})_2$ y $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ Estabilizador: HDA Reductor: $\text{H}_2$ Solventes: THF y DBA Temperatura: 40 °C Tiempo: 20 h	[126]
4	2014	Sonoquímico	Precusores: $\text{Ni}(\text{acac.})_2$ y $\text{Pt}(\text{acac.})_2$ Estabilizador: Ácido oleico Reductor: MEG Solvente: MEG Temperatura: ~ 25 °C Tiempo: 3 h	[127]
5	2016	Reducción química	Precusores: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Reductores: $\text{NaBH}_4$ , $\text{NaOH}$ y $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Solvente: $\text{H}_2\text{O}$ Temperatura: 70 °C Tiempo: 4 h	[128]
6	2018	Impregnación húmeda	Precusores: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3$ Temperatura: 60 – 600 °C Tiempo: ~ 20 h	[129]
7	2020	Descomposición térmica	Precusores: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Estabilizador: OLA Reductor: OLA Solvente: OLA Atmósfera: Ar	[130]

			Temperatura: 120 – 290 °C Tiempo: ~ 3 h	
8	2021	Reducción química	Precursores: Ni(Ac) <sub>2</sub> y Pt(acac.) Estabilizador: PVP Reductores: Acetaldehído y TTEG Solvente: TTEG Atmósfera: N <sub>2</sub> Temperatura: 100 – 280 °C Tiempo: ~ 2 h	[131]
9	2023	Reducción química en RPB	Precursores: NiSO <sub>4</sub> y H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O Reductores: N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O, NaOH y NaBH <sub>4</sub>	[132]
10	2023	Reducción química	Precursores: NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O y Pt(acac.) Estabilizador: PDDA Reductor: MEG Solvente: MEG Temperatura: 190 °C Tiempo: 60 min	[133]

**Tabla 8.** Recopilación de publicaciones sobre síntesis de Ni-Pt BNPs en el periodo 2008-2023.

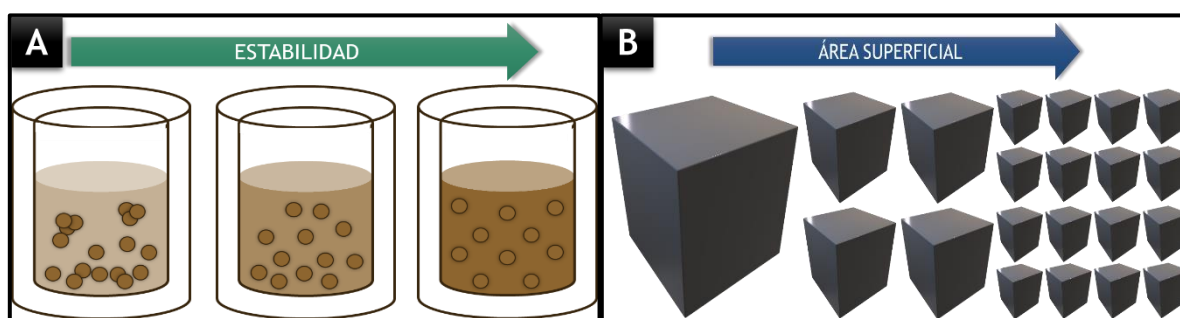
Como se puede observar, a pesar de que solamente se muestran algunas síntesis, hay ciertas similitudes en estas, pues la mayoría se llevan a cabo mediante métodos que implican una reducción química, las materias primas generalmente son acetilacetatos, nitratos o cloroplatinatos para los precursores, etilenglicol u oleilamina como solventes y borohidruros como reductores, operando entre un rango de 100 y 300 °C. Por su parte, el estabilizador y el tiempo de síntesis parecen tener un mayor rango de posibilidades.

### 3.2 Propiedades fisicoquímicas y aplicaciones de las Ni-Pt BNPs

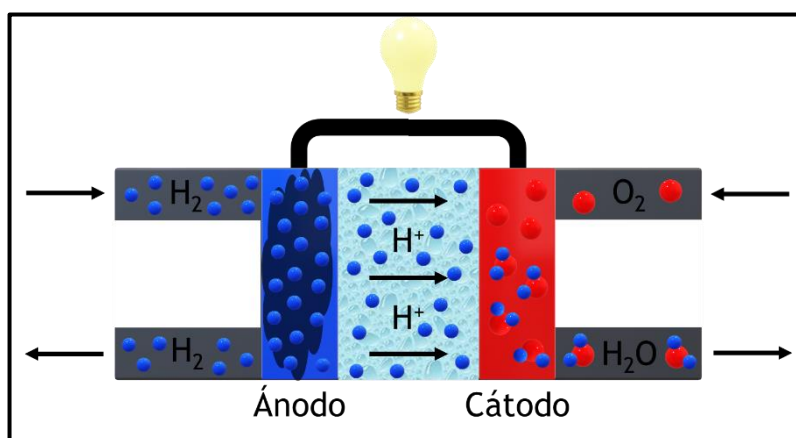
Resulta indispensable conocer las propiedades de las NPs monometálicas tanto de níquel como de platino, ya que esto ayudará a predecir y entender las propiedades que las nanopartículas bimetalicas puedan tener. Primeramente, las NPs de níquel poseen increíbles propiedades catalíticas, magnéticas, anti-bacteriales, antiinflamatorias, antioxidantes y gran estabilidad coloidal, haciéndolas de uso potencial en aplicaciones como la supresión de patógenos microbianos, sensores electroquímicos, tratamiento de aguas residuales, fabricación de celdas solares, entre otras. [8] [9] [88] Por otro lado, las NPs de platino presentan principalmente propiedades catalíticas y eléctricas para aplicaciones como

descomposición de gases contaminantes como los óxidos de nitrógeno, recolección de energía, producción de biocombustibles, producción de agentes terapéuticos, tratamiento de agua y catálisis de diversas reacciones químicas. [8] [134] [135] [136] [137]

Sorprendentemente, aunque ya se evidenció la gran cantidad de aplicaciones que tienen las MNPs de níquel y platino, hasta ahora la gran mayoría de investigaciones sobre el sistema bimetalico ha enfocado su uso como catalizadores en celdas de combustible, siendo entendible ya que la alta estabilidad coloidal del níquel y la alta actividad catalítica del platino, gracias a su alta área superficial, son dos propiedades muy favorables para aplicaciones de este tipo. [8] Las **Figuras 16A** y **16B** muestran ejemplos de las propiedades mencionadas previamente, mientras que la **Figura 17** presenta un esquema general de una de las principales aplicaciones del sistema Ni-Pt.



**Figura 16.** A) Representación del grado de estabilidad de las NPs. B) Representación del aumento del área superficial a causa de la reducción del tamaño de las NPs.



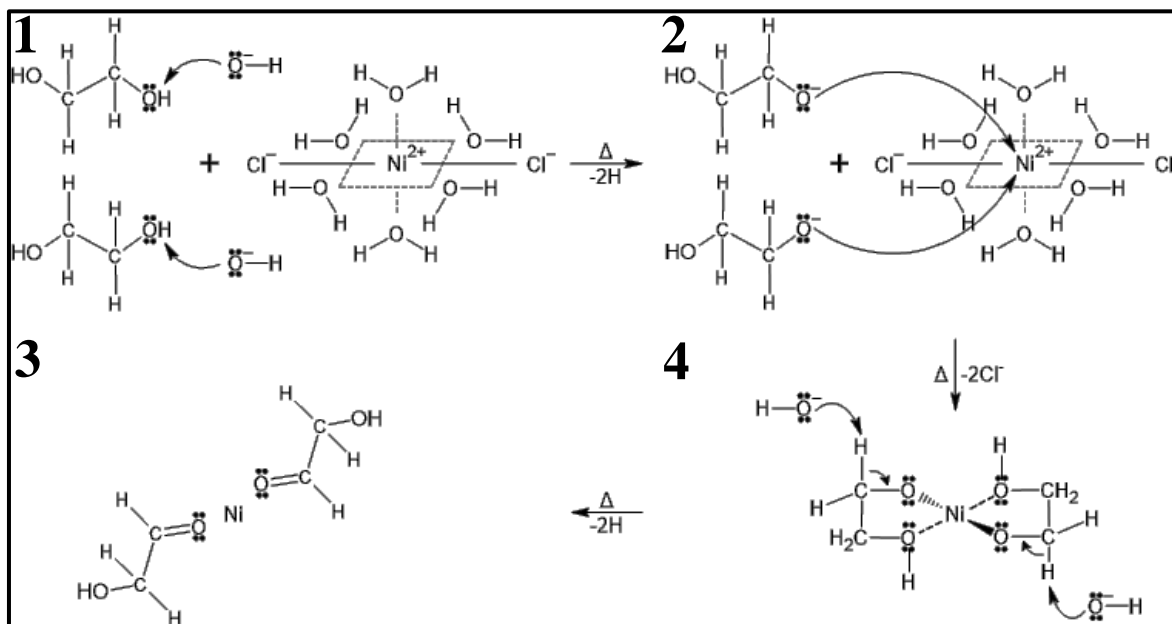
**Figura 17.** Esquema de una celda del combustible tipo PEM donde las Ni-Pt BNPs pueden actuar como catalizadores para la oxidación del  $H_2$  que se lleva a cabo en el ánodo. [138]



### 3.3 Mecanismo de reacción para la síntesis de Ni-Pt BNPs

Si bien el enfoque de esta tesis no está dirigido hacia el análisis a fondo del mecanismo de reacción de la producción de nanopartículas usando el método del poliol, aun así es muy importante comprender el camino que cada reactivo toma durante el proceso de reacción.

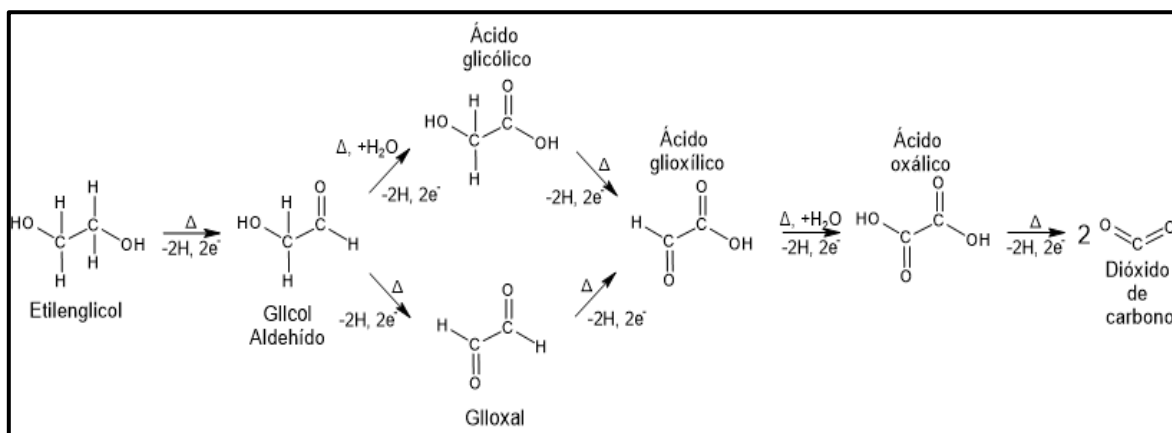
Dicho mecanismo consta de cuatro etapas principales como lo presenta la **Figura 18**, iniciando con la disolución de las sales precursoras en etilenglicol (etapa 1), lo que resulta en la formación de un ion M-glicolato (etapa 2) donde M = Ni o Pt, producido por la interacción electrónica entre el ion glicolato que actúa como nucleófilo y la especie metálica en cuestión que actúa como electrófilo; gracias a la gran capacidad coordinante de los polioles, se produce un compuesto de coordinación (etapa 3) para posteriormente finalizarse el proceso de oxidación del etilenglicol con la substracción de un hidrógeno alfa, transformándose primeramente en glicol aldehído, mientras que la especie metálica positivamente cargada al inicio se convierte en su respectivo metal noble en estado basal (etapa 4).



*Figura 18. Mecanismo de reacción para la síntesis de nanopartículas de níquel.*

Es importante mencionar que aunque en el diagrama anterior no se presenta el mecanismo de reacción para la conversión de acetilacetonato de platino, este puede ser similar al del cloruro de níquel.

Para el caso del etilenglicol, su semirreacción de oxidación puede no sólo detenerse en la formación de glicol aldehído, sino continuar con la formación de otros productos intermedios pudiendo incluso llegar hasta la formación de dióxido de carbono como se muestra en la parte inferior, por lo cual probablemente la mezcla final sea aún más compleja de lo esperado como se muestra en la **Figura 19**. [14] [89] [91]

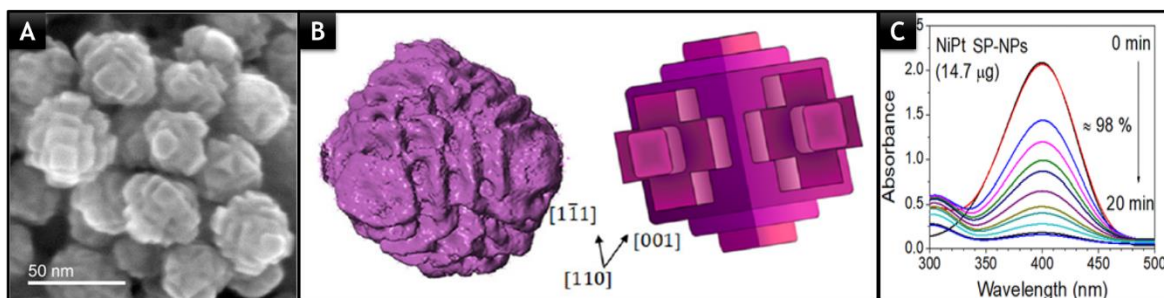


**Figura 19.** Mecanismo de reacción para la oxidación de etilenglicol.

### 3.4 Sistema de Ni-Pt BNPs en la reducción de 4-NP

Se ha evidenciado en el capítulo anterior el extenso número de estudios en los que se utiliza esta reacción modelo para determinar la actividad catalítica de diversos sistemas catalizadores; sin embargo, a pesar de que hay numerosas contribuciones en los que se utilizan níquel y platino tanto monometálicos como en aleaciones en distintas reacciones, no hay muchas referencias sobre el sistema Ni-Pt aplicado en la reacción de reducción de 4-NP. Bazán y colaboradores lograron sintetizar nanopartículas bimetálicas de Ni-Pt con una morfología escalonada-piramidal, capaces de convertir 4-NP a 4-AP en tiempos muy cortos y con una cantidad reducida de platino mediante el método del poliol, trabajo que funge como precedente de este al ser una configuración novedosa que aún resulta conveniente seguir estudiando. [133]

La **Figura 20** presenta tres imágenes tomadas del mismo trabajo en la cual se puede observar con gran claridad la morfología de las nanopartículas con su respectivo modelo tridimensional, así como un ejemplo de curvas de degradación de 4-nitrofenol, gráfico que será reproducido para propósitos de la presente tesis.



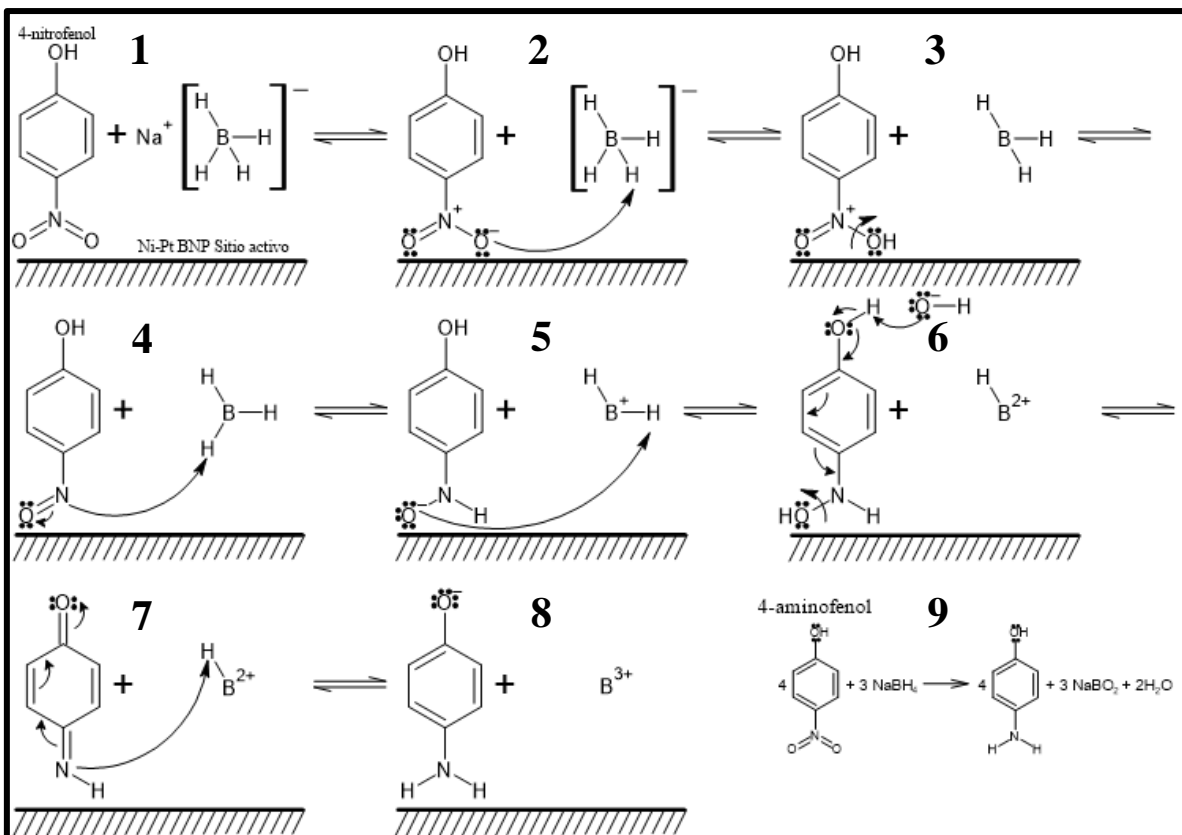
**Figura 20.** A) Revelación de la estructura escalonada-piramidal de las Ni-Pt BNPs por imagen de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HR-SEM). B) Reconstrucción por software de la morfología relevada por microscopía. C) Curvas de degradación de 4-NP con  $\text{NaBH}_4$  catalizada con Ni-Pt BNPs por espectroscopía UV-Vis. [133]

Finalmente, reiterando la importancia de conocer de una manera más detallada la química detrás de las reacciones llevadas a cabo para las NPs utilizadas para el desarrollo de este trabajo. Se presenta en la **Figura 21** el mecanismo de reacción de la reducción de 4-NP con  $\text{NaBH}_4$  en presencia de Ni-Pt BNPs como catalizadores basado en trabajos previos con otros sistemas.

La interacción entre el 4-nitrofenol y el  $\text{NaBH}_4$  inicia con el ataque nucleofílico de uno de los oxígenos del grupo nitro a uno de los hidrógenos del ion  $\text{BH}_4^-$  para formar un grupo hidroxilo el cual se separa del nitrógeno al ser un buen grupo saliente (etapas 1, 2 y 3).

Posteriormente el nitrógeno sustrae un hidrógeno más del boro para iniciar la conversión del grupo nitro a grupo amina (etapa 4). El proceso de sustracción se repite con el oxígeno restante, realizándose simultáneamente intercambios electrónicos en toda la molécula manteniendo su estabilidad y lográndose obtener el compuesto 4-aminofenol (etapas 5, 6, 7 y 8).

En la etapa 9 y última se muestra una de las posibles reacciones que se llevan a cabo con sus respectivos coeficientes estequiométricos, generando como productos 4-aminofenol, metaborato de sodio y agua.



**Figura 21.** Mecanismo de reacción para la reducción de 4-nitrofenol con  $\text{NaBH}_4$  mediante el mecanismo Langmuir-Hinshelwood con Ni-Pt BNPs. [13] [96] [99] [139]

## Capítulo 4: Metodología

En el presente capítulo se describen detalladamente las diferentes metodologías empleadas, iniciando con la síntesis de nanopartículas bimetálicas que abarca desde la preparación de las soluciones madre hasta el depósito de las muestras en rejillas, continuando con los respectivos análisis por microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de dispersión de energía y espectroscopía UV-Vis en la reacción de reducción de 4-NP para finalmente describir la respectiva sobre el tratamiento de datos para la presentación de resultados.

### 4.1 Síntesis de nanopartículas bimetálicas Ni-Pt

Para la síntesis de nanopartículas, se tomó como base el método descrito por Bazán-Díaz y colaboradores, variando parámetros para determinar su efecto en el producto final. [133] Las sales precursoras cloruro de níquel hexahidratado ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y acetilacetato de platino ( $\text{Pt}(\text{acac.})_2$ ) fueron obtenidas de Meyer y Sigma Aldrich, respectivamente. Como solvente principal se utilizó monoetilenglicol (MEG) de distinta pureza obtenidos de Meyer ( $\geq 95.0\%$ ) y Sigma Aldrich ( $\geq 99.8\%$ ). Como agente estabilizador se utilizó cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA) de Sigma Aldrich y finalmente como agentes de lavado de nanopartículas, acetona y etanol ambos obtenidos de Meyer (ver **Figura 22**).

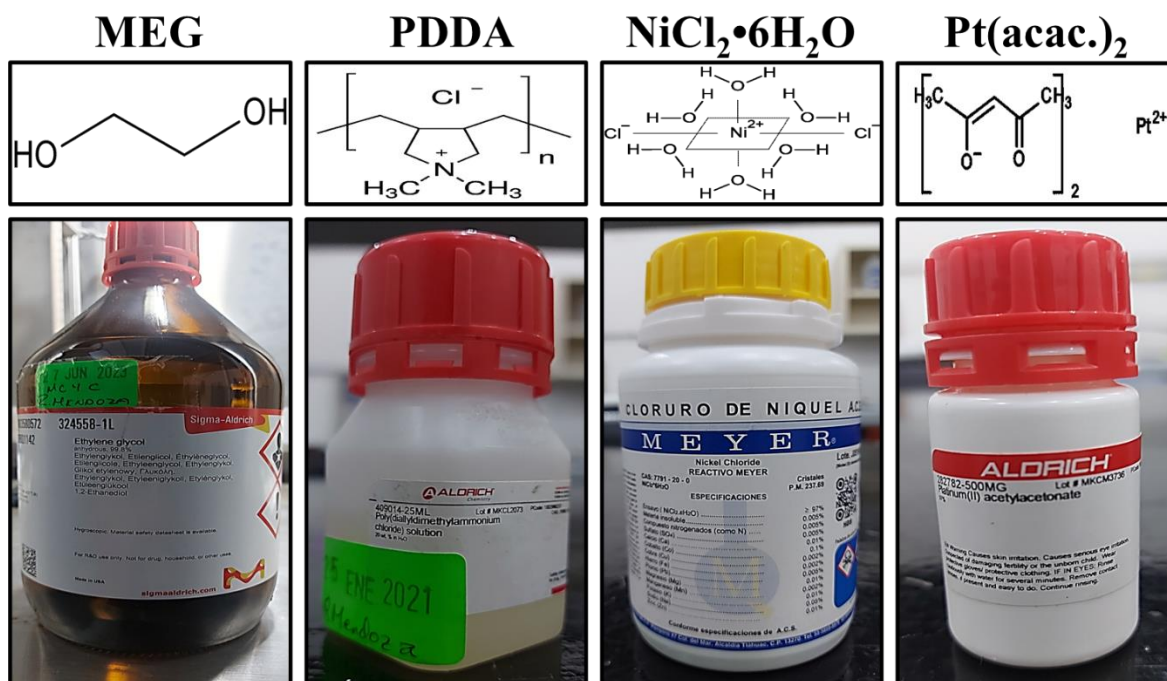
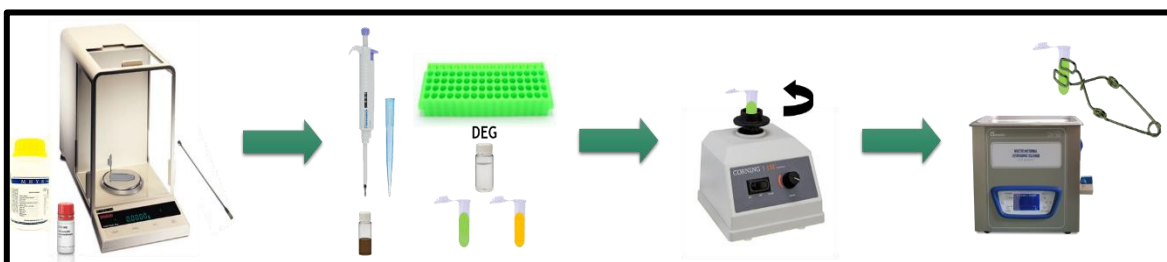


Figura 22. Reactivos utilizados para las síntesis de Ni-Pt BNPs.

Para la realización de este trabajo se sintetizaron 30 muestras con configuraciones de parámetros distintas, variando la composición de las sales precursoras, la cantidad de PDDA y la pureza del solvente, por lo que a diferencia de la cantidad de adición de reactivos o del MEG utilizado, todo el procedimiento de síntesis es exactamente igual para todas (para mayor detalle consultar [Anexo I](#)).

Previamente a la síntesis fue necesario preparar soluciones madre de las sales precursoras conforme al procedimiento de la **Figura 23**. Para esto se calculó la cantidad necesaria a agregar de cada sal para obtener 1 mL de solución con una concentración 0.1 M en MEG, pesando estas cantidades en una báscula analítica OHAUS AP250D y ajustando el volumen de MEG posteriormente sólo en caso de pesar una cantidad levemente distinta a fin de mantener la concentración deseada. Finalmente, para solubilizar las sales se procedió a agitar los tubos en un mezclador de vórtice Corning LSE 6775 a 2,850 rpm y un baño ultrasónico multifuncional CScientific UB32 intercalando el tiempo entre ambos equipos cada 10 s.

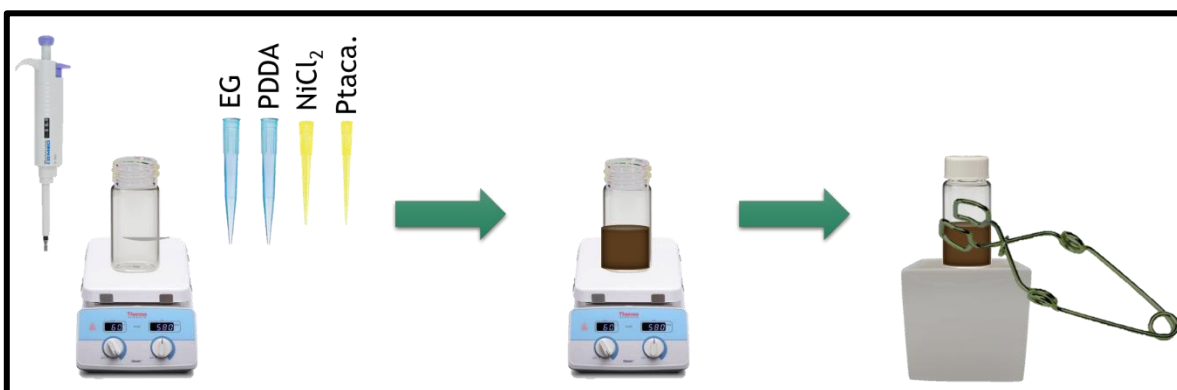


**Figura 23.** Procedimiento para la preparación de las sales precursoras que consiste en el pesaje de las sales, la adición de solvente (DEG), la agitación en mezclador de vórtice y el sumergimiento en un baño ultrasónico.

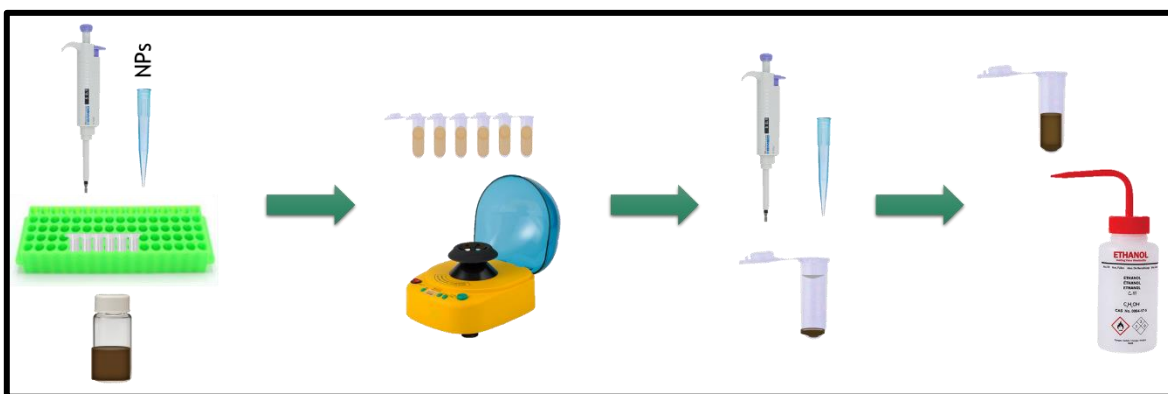
La mezcla reactiva se preparó en un frasco vial de 20 mL agregando inicialmente 4 mL de MEG y las cantidades determinadas de PDDA,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ , homogeneizando la mezcla con un mezclador de vórtice. Posteriormente, se colocó sobre una parrilla Thermo Scientific Cimarec +, estableciendo la temperatura en 200 °C y cubriendo el frasco con papel aluminio. Se llevó a cabo la reacción durante 1 h.

Pasado el tiempo de reacción y como se presenta en la **Figura 24**, se retiró el frasco vial de la parrilla y se enfrió durante 30 min. Ya a temperatura ambiente, se procedió a purificar las nanopartículas conforme al procedimiento de la **Figura 25**, sometiénolas primeramente a baño ultrasónico por 5 min. Posteriormente, se lavaron tres veces con una mezcla de etanol/acetona, centrifugando en una mini centrífuga HWLAB a 9,710 g (12,000 rpm)

durante 15 min para cada lavado, y dispersando en etanol. El precipitado final se dispersó en agua.



*Figura 24. Esquema de preparación de la mezcla reactiva, síntesis y lavados de Ni-Pt BNPs.*



*Figura 25. Procedimiento general para el lavado de Ni-Pt BNPs que consiste en la adición de NPs a microtubos, la centrifugación para la precipitación de NPs, el retiro del sobrenadante y la dispersión final en etanol.*

Para la preparación de la muestra a analizar se colocó sobre un portaobjetos un cuadro de papel filtro y encima de este una rejilla de cobre para microscopía sobre la cual se depositaron 15  $\mu$ L de las Ni-Pt BNPs y se cubrió con una caja Petri durante el secado. Después, la rejilla se almacenó y se analizó en el microscopio electrónico de transmisión.

Se realizaron variaciones de la composición química para observar el efecto de la concentración relativa entre los precursores metálicos sobre el producto final. La **Tabla 9** muestra los respectivos parámetros de preparación para cada una de las 30 síntesis, y la **Tabla 10** muestra de manera esquemática la matriz de experimentos realizada y la designación de cada muestra.

Síntesis*	Ni ( $\mu\text{L}$ ) 0.1 M	Pt ( $\mu\text{L}$ ) 0.1 M	PDDA ( $\mu\text{L}$ )
M4	20	20	400
M5	20	20	200
M7	12	28	400
M8	28	12	400
M9	12	28	200
M10	28	12	200
M11	4	36	400
M12	36	4	400
M13	4	36	200
M14	36	4	200
M15	20	20	50
M16	20	20	100
M17	20	20	600
M18	20	20	800
M19	20	20	1000

**Tabla 9.** Cantidades agregadas de las materias primas para la síntesis de Ni-Pt BNPs. \* Todas las síntesis tienen una variante con MEG de Sigma Aldrich.

$V_{\text{PDDA}} (\mu\text{l}) / \text{Ni} (\%)$	10	30	50	70	10
50			M15		
100			M16		
200	M13	M9	M5	M10	M14
400	M11	M7	M4	M8	M12
600			M17		
800			M18		
1000			M19		

**Tabla 10.** Matriz de los experimentos realizados variando tanto la concentración relativa entre los precursores metálicos, como la cantidad de PDDA añadida.



## 4.2 Análisis de espectroscopía UV-Vis de la degradación de 4-nitrofenol

Con el fin de llevar a cabo esta parte experimental, fue necesario inicialmente sintetizar nuevas nanopartículas, pero esta vez en cantidad, quintuplicando el volumen de cada reactivo a modo de asegurar la disponibilidad de NPs para la serie de reacciones de reducción de 4-NP. Debido a este escalamiento, se realizaron ciertos cambios en la metodología de síntesis original. Primeramente, el reactor cambió a un vaso de precipitados de 50 mL, los lavados fueron hechos en microtubos de 5 mL en una centrífuga Centrificient III con relación 1:1 acetona / etanol, y además fue necesario pesar previamente uno de los microtubos para determinar la masa final obtenida de Ni-Pt BNPs y así tener una solución de concentración conocida al redispersar las nanopartículas.

La reacción de reducción de 4-NP se realizó en una cubeta de 3 mL de cuarzo de 10 mm de paso óptico, monitoreando el cambio en la absorbancia en función del tiempo. Los equipos utilizados fueron un espectrofotómetro Thermo Evolution 220 y un Perkin Elmer Lambda 365+. Una vez preparados el equipo UV-Vis, los materiales y los reactivos para la reacción de reducción, se procedió a agregar 1.5 mL de agua, 250  $\mu$ L de 4-NP y 250  $\mu$ L de NaBH<sub>4</sub> en la cubeta de cuarzo y se realizó la primera medición. Después se agregó un volumen determinado de NPs agitando la cubeta y se realizaron mediciones cada cierto tiempo dependiendo del sistema de Ni-Pt BNPs, hasta observar la desaparición del pico de absorbancia (ver **Figura 26**). El proceso se realizó con diferentes volúmenes de NPs a fin de obtener resultados significativos para cada síntesis seleccionada para este experimento.



**Figura 26.** Procedimiento experimental para la medición por espectroscopía UV-Vis en la reacción de reducción de 4-NP.

## 4.3 Tratamiento de datos de TEM, EDS y UV-Vis

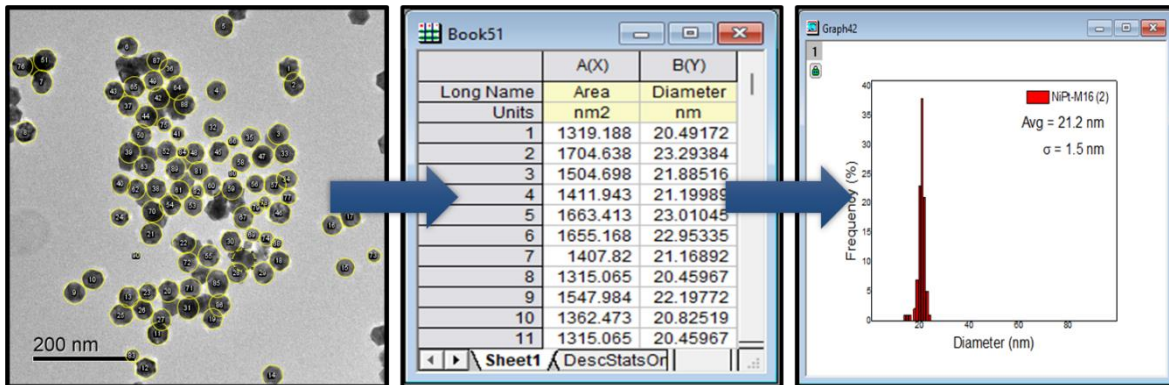
### 4.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La morfología, tamaño y composición química de las NPs sintetizadas fueron estudiadas a profundidad a través de TEM, en un microscopio de emisión de campo con corrector de aberración esférica JEOL ARM-200F, operado a 200 kV y acoplado con un detector EDS marca Oxford modelo AztecTEM. Este equipo se encuentra en el Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME) en el Instituto de Investigaciones en Materiales (ver **Figura 27**). Para la determinación del diámetro se utilizaron ImageJ, un programa de uso libre para el procesamiento de imágenes, en este caso, imágenes de microscopía y Origin, programa para análisis estadístico. El número de imágenes analizadas para cada síntesis dependió totalmente del número de nanopartículas presentes en cada imagen, pues para cada muestra se decidió determinar el diámetro promedio con una cantidad de cien nanopartículas.



**Figura 27.** Fotografía del microscopio electrónico de transmisión ubicado en el Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME).

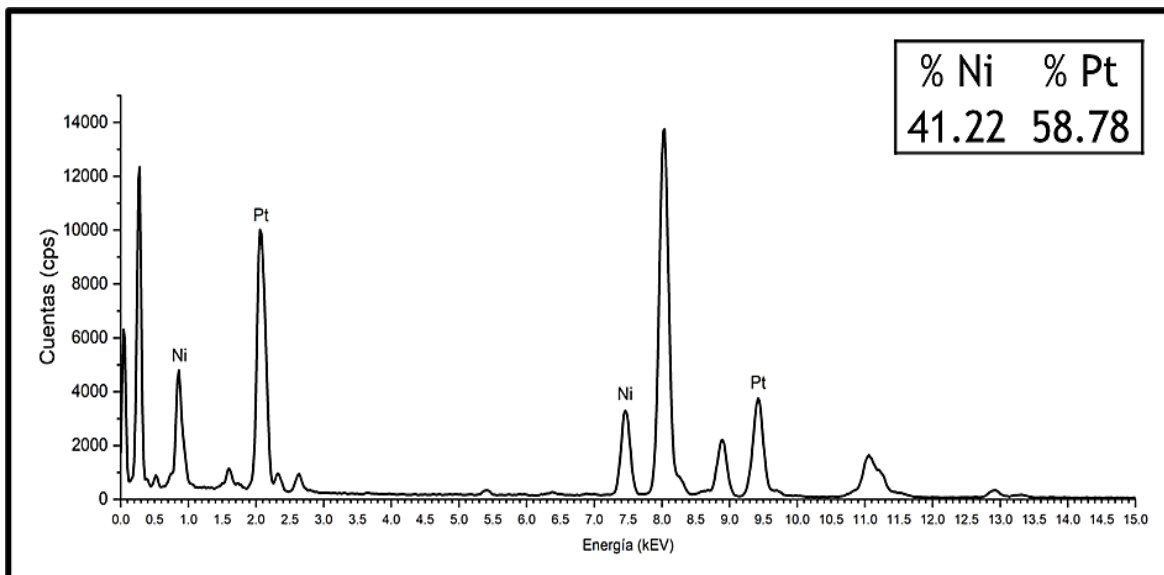
En primer instancia, se obtuvo el área de cada nanopartícula en ImageJ, obteniendo una base de datos que posteriormente se traspasó a Origin para calcular el diámetro de cada una y el diámetro promedio general, así como la desviación estándar asociada a este último y se insertó un histograma para visualizar la distribución del tamaño al que se le realizaron algunas ediciones extra para su presentación en este documento como se muestra a continuación en la **Figura 28**.



**Figura 28.** Procedimiento general para la determinación del tamaño de partícula utilizando ImageJ y Origin.

### 4.3.2 Determinación de composición química

Como se mencionó en el capítulo 2, la espectroscopía de dispersión de energía se analizó en un detector encargado específicamente de capturar y procesar los rayos X característicos provenientes de la muestra, por lo que aunados a las imágenes de microscopía es posible obtener los gráficos EDS de cada muestra. De forma similar a las microscopías, se obtuvo un promedio general de tres análisis distintos para su presentación en el capítulo de resultados y además se realizó una revisión minuciosa para corroborar la congruencia entre los picos resultantes y los teóricos para validar los datos de EDS (ver **Figura 29**).



Element ▾	Line Type	k Factor	k Factor type	Absorption Correction	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
Ni	K series	1.164	Theoretical	1.00	17.84	0.22	41.92
Pt	L series	2.266	Theoretical	1.00	82.16	0.22	58.08
Total					100.00		100.00

Element ▾	Line Type	k Factor	k Factor type	Absorption Correction	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
Ni	K series	1.164	Theoretical	1.00	17.63	0.20	41.57
Pt	L series	2.266	Theoretical	1.00	82.37	0.20	58.43
Total					100.00		100.00

Element ▾	Line Type	k Factor	k Factor type	Absorption Correction	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
Ni	K series	1.164	Theoretical	1.00	16.80	0.16	40.16
Pt	L series	2.266	Theoretical	1.00	83.20	0.16	59.84
Total					100.00		100.00

**Figura 29.** Obtención y procesamiento de datos de composición química por espectroscopía de dispersión de energía.

La composición química de la aleación determinada por EDS, fue comparada con la calculada a través del análisis de los patrones de difracción de electrones, debido a la posible variación en las cuantificaciones química a través de EDS. La estimación se realizó a través de la Ley de Vegard (Ec. 9), la cual es una ley empírica aplicable aleaciones bimetálicas y establece que los parámetros de la red cristalina como las distancias o ángulos están linealmente relacionados con la composición de cada elemento. [7]

$$a_{alloy} = a_A(1 - x) + xa_B \quad (9)$$

Donde  $a_{alloy}$ ,  $a_A$  y  $a_B$  son las magnitudes de los parámetros de red de la aleación, el elemento A y el elemento B, respectivamente, y  $x$  es la composición del elemento B.

Para el presente trabajo, se tomaron en cuenta los valores de las distancias interplanares, por lo que la ecuación puede reescribirse de la siguiente manera (Ec. 10):

$$x_B = \frac{d - d_A}{d_B - d_A} \quad (10)$$

Donde  $x$  es la composición del elemento B y  $d$  es la distancia interplanar de la aleación ( $d$ ), el elemento A ( $d_A$ ) y el elemento B ( $d_B$ ).

### 4.3.3 Determinación de la actividad catalítica de las Ni-Pt BNPs

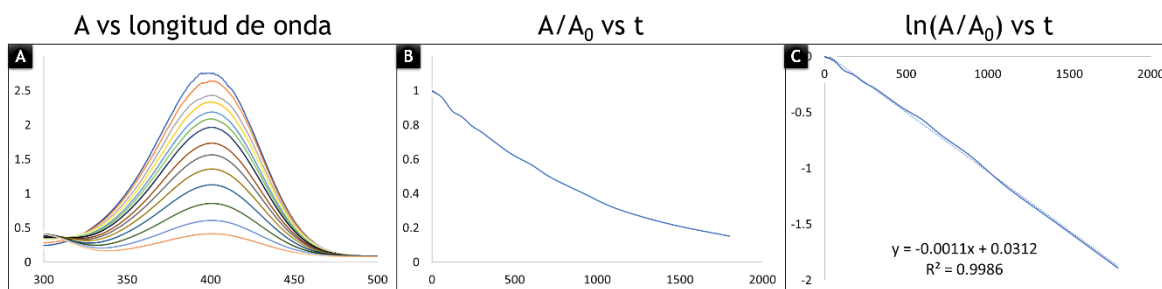
Al finalizar cada experimento de degradación de 4-nitrofenol se obtuvo una serie de datos que se trató en una herramienta de Microsoft Excel conocida como Power Query,

traspasándose después a Origin para llevar a cabo la generación de las gráficas correspondientes.

Una vez obtenidas dichas gráficas, se determinó la constante aparente  $k_{app}$  mediante el uso de la **Ecuación 4**, tomando en cuenta los valores de absorbancia en la longitud de onda a 400 nm y los tiempos de cada medición. En el caso de la constante másica  $k_m$ , solamente fue necesario dividir la constante aparente entre la cantidad de masa de catalizador utilizada para la reacción en unidades de gramos.

$$k_m = \frac{k}{m} \quad (11)$$

En la **Figura 30** se muestra un ejemplo para cada gráfica elaborada con la información generada en el espectrofotómetro. Primeramente, se obtiene experimentalmente la evolución de A en función del tiempo, **Figura 30A**. Luego se grafica A/A<sub>0</sub> en función del tiempo (**Figura 30B**), para proceder posteriormente a linealizar la gráfica a través del ln(A/A<sub>0</sub>) en función del tiempo, **Figura 30C**. De esta manera, la constante  $k$  (**Ecuación 4**) se determina a partir de la pendiente de la recta de ajuste.

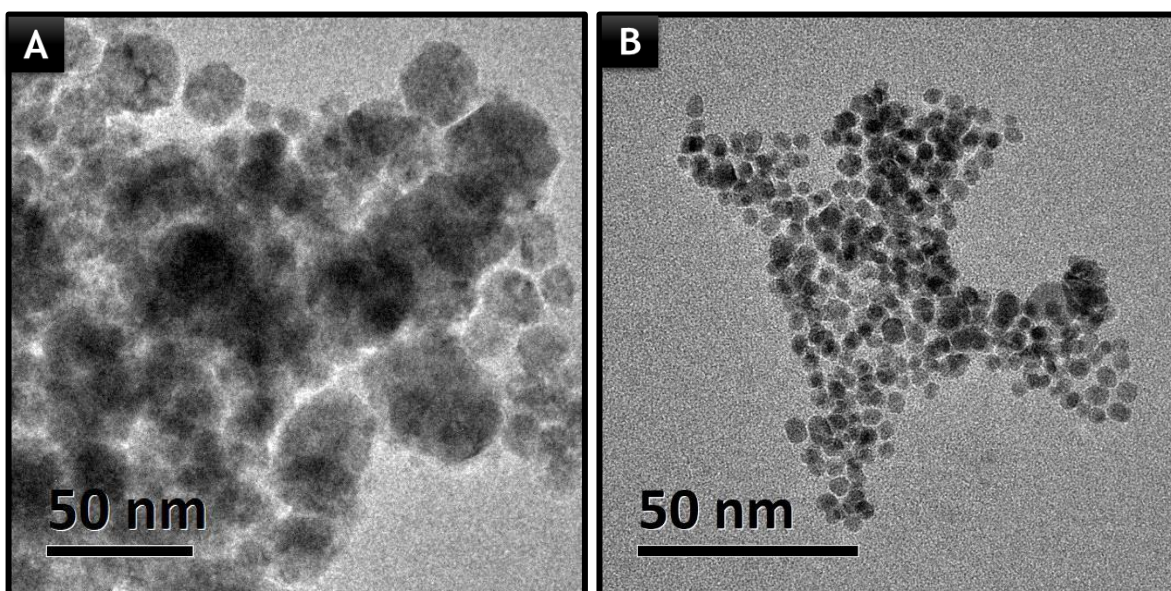


**Figura 30.** Gráficos para la determinación de la actividad catalítica de las Ni-Pt BNPs. A) Curvas de absorbancia de 4-NP vs tiempo de reacción. B) y C) Determinación de la constante  $k_{obs}$  de reacción.

## Capítulo 5: Resultados y discusión

### 5.1 Síntesis de sistemas monometálicos de Ni y Pt

Previo a los sistemas bimetálicos, se llevaron a cabo dos síntesis de níquel y platino puro con métodos de síntesis bastante similares al del presente escrito, uno obtenido de una publicación de terceros (ver ref.) y otro propuesto por el equipo de trabajo con el fin de tener datos de referencia para la determinación de la composición elemental de los sistemas Ni-Pt para sus respectivos patrones de difracción, así como de la actividad catalítica. [140]

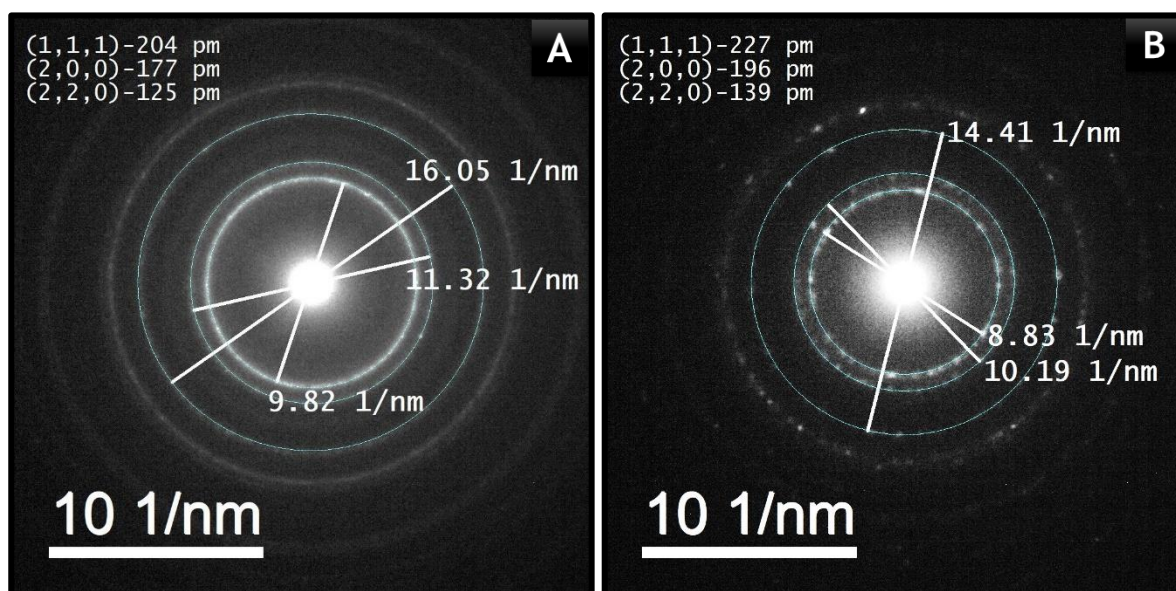


*Figura 31. Imágenes de TEM de las síntesis monometálicas de níquel (A) y platino (B).*

La figura previa muestra la exitosa producción de nanopartículas monometálicas para ambos elementos, aunque con grandes aglomeraciones y una dispersión bastante grande en los tamaños, principalmente para las nanopartículas de níquel.

Por otro lado, la estructura cristalina de las nanopartículas monometálicas se determinó a través de difracción de electrones (ver **Figura 32**). Se obtuvieron los valores de las distancias interplanares para los tres primeros anillos de cada patrón de difracción, siendo de 204, 177 y 125 pm para la muestra de nanopartículas de níquel, y de 227, 196 y 139 pm para las nanopartículas de platino. Estos valores fueron comparados con la base de datos mineralogista de estructuras cristalinas estadounidense (AMCSD, *the American Mineralogist Crystal Structure Database*), empatando con los valores de 203.5, 176.2. y 124.6 pm para el

níquel y 226.5, 196.2 y 138.7 pm para el platino, para los planos cristalinos (111), (200) y (220) de la estructura cúbica centrada en las caras (ver **Tabla 11**). [141] [142]



**Figura 32.** Patrones de difracción que demuestran la composición química de las NPs de Ni y Pt.

<i>d</i> NPs [pm]	Ratio (111/hkl)	Ref. Ni	Ref. Pt
<b>Ni</b>			
204	1.00	1.00	-
177	1.15	1.15	-
125	1.63	1.63	-
<b>Pt</b>			
227	1.00	-	1.00
196	1.15	-	1.15
139	1.63	-	1.63

**Tabla 11.** Matriz de los experimentos realizados variando tanto la concentración relativa entre los precursores metálicos, como la cantidad de PDDA añadida.

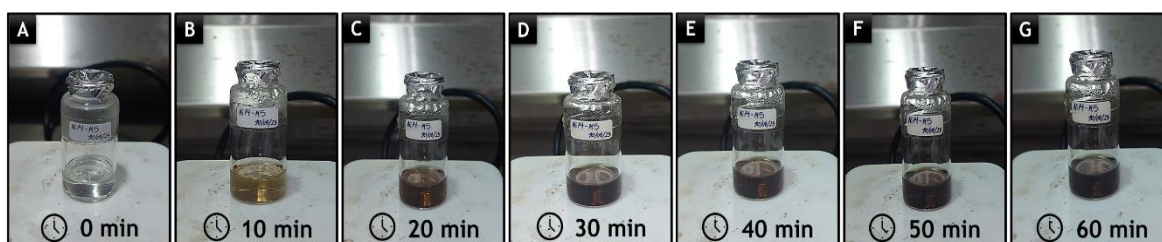
De acuerdo con la igualdad de los ratios teóricos y experimentales que se obtuvieron al dividir la primera distancia entre cada una de las subsecuentes, se comprueba la composición pura de ambos sistemas de nanopartículas, así como su estructura cúbica centrada en las caras. Además, los valores sirven de base para el cálculo posterior de la composición química a través de la Ley de Vegard.

## 5.2 Síntesis de Ni-Pt BNPs

### 5.2.1 Aspectos generales sobre la síntesis y propiedades

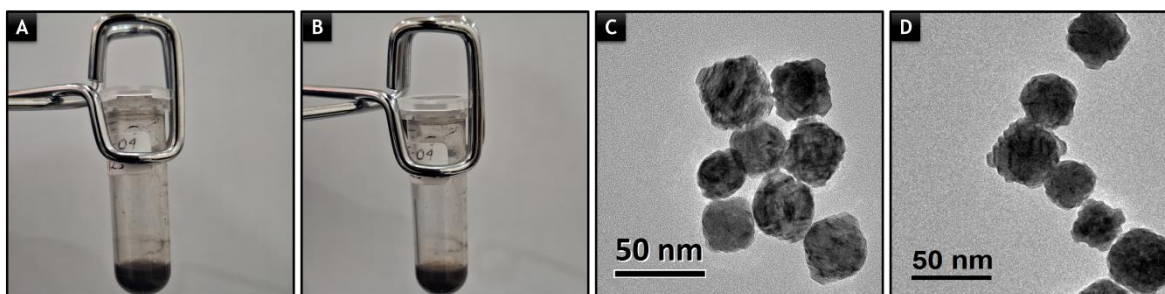
Para todas las Ni-Pt BNPs, antes de iniciar la reacción y durante unos minutos la mezcla reactiva permaneció incolora; sin embargo, a medida que avanzó el tiempo de síntesis, la mezcla fue adquiriendo una coloración café cada vez más intensa u oscura, indicando la formación de las nanopartículas de estos metales, y coincidiendo con los resultados de algunas publicaciones sobre NPs tanto mono como bimetalicas. [126] [127] [143] [144]

Otra propiedad que presentaron estos sistemas es la estabilidad coloidal debido a la nula observación de precipitación de NPs. Dicho cambio de color puede observarse con mayor claridad en la **Figura 33** con evidencias tomadas cada 10 min para la síntesis M5, base de este trabajo.



**Figura 33.** Cambio en la coloración de la mezcla reactiva propiciado por el aumento en la formación de Ni-Pt BNPs.

Una vez lavadas y dispersadas en agua, dicha estabilidad coloidal se mantuvo incluso después de varias semanas, ya que no se presentó alguna aglomeración o precipitación de nanopartículas, ni cambios significativos en la morfología, como se observa en las fotografías y micrografías de la **Figura 34**.



**Figura 34.** Fotografías e imágenes de TEM que ponen en evidencia la estabilidad de las Ni-Pt BNPs donde A) y C) pertenecen a una muestra fresca, mientras que B) y D) tienen un mes de envejecimiento.



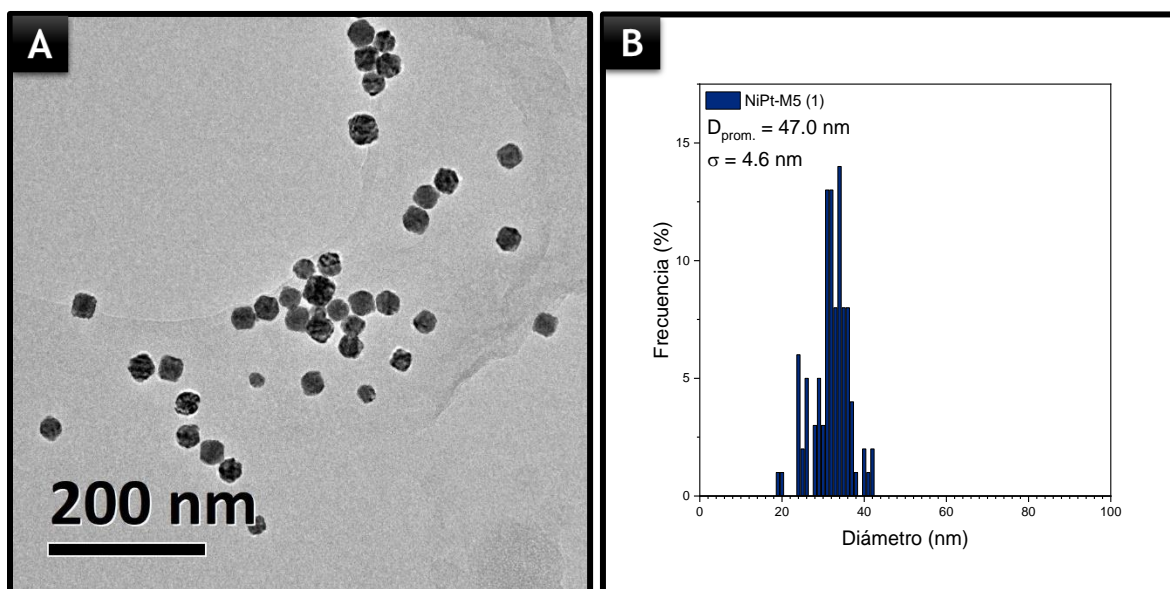
## 5.2.2 Sistemas base de Ni-Pt BNPs

La obtención de los sistemas de este trabajo tomó como base dos sistemas, designados como las muestras M4 y M5, y sobre las cuales se realizaron las distintas variaciones para poder obtener las diferentes matrices de síntesis. A continuación, se abordarán con detalle las propiedades de ambos sistemas, presentando sus debidas imágenes de TEM, análisis de composición química, histogramas de tamaño, así como una representación tridimensional.

### 5.2.2.1 Sistema M5-01

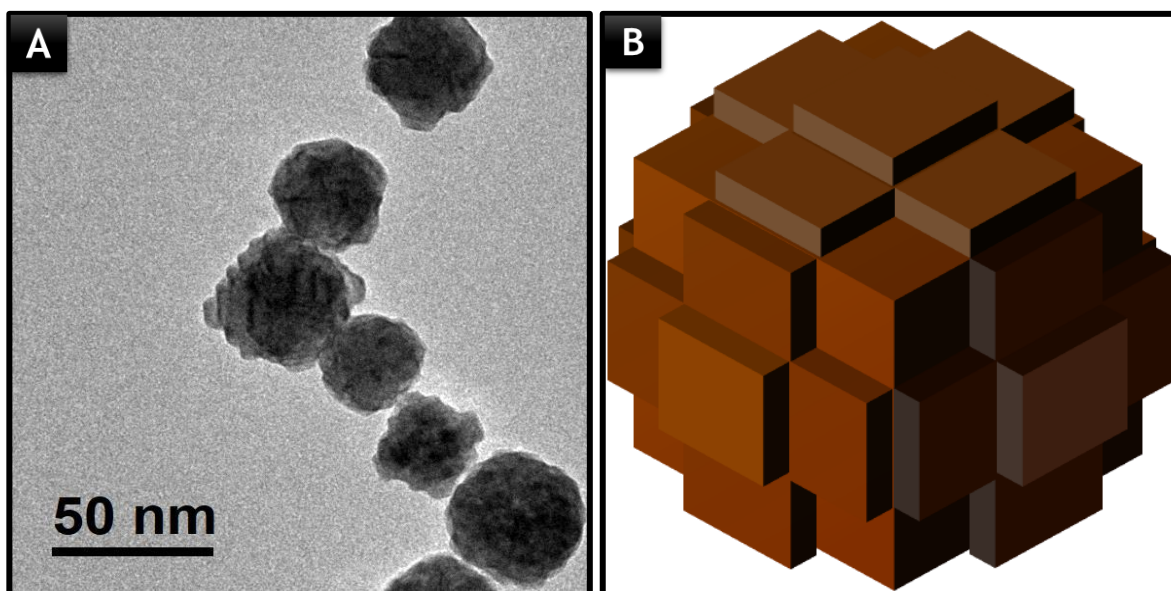
Si bien los resultados de este sistema ya se esperaban debido a su previo estudio por Bazán y colaboradores [133], su obtención fue indispensable para el desarrollo de este proyecto por tres razones: la primera es que se confirmó la reproducibilidad del método de síntesis, la segunda es que fungió como soporte en la inducción del alumno al estudio y manipulación de los nanomateriales y la tercera es que fue el punto de partida de cada una de las tres series de variación de parámetros, es decir, todas las síntesis posteriormente presentadas fueron obtenidas mediante una ligera modificación de algunos de los componentes de reacción.

La microscopía de la **Figura 35A** comprobó la homogeneidad morfológica del sistema base con formas escalonadas-piramidales en la gran mayoría de las nanopartículas. El diámetro promedio obtenido del histograma de la **Figura 35B** resultó ser de  $47.0 \pm 4.6$  nm.



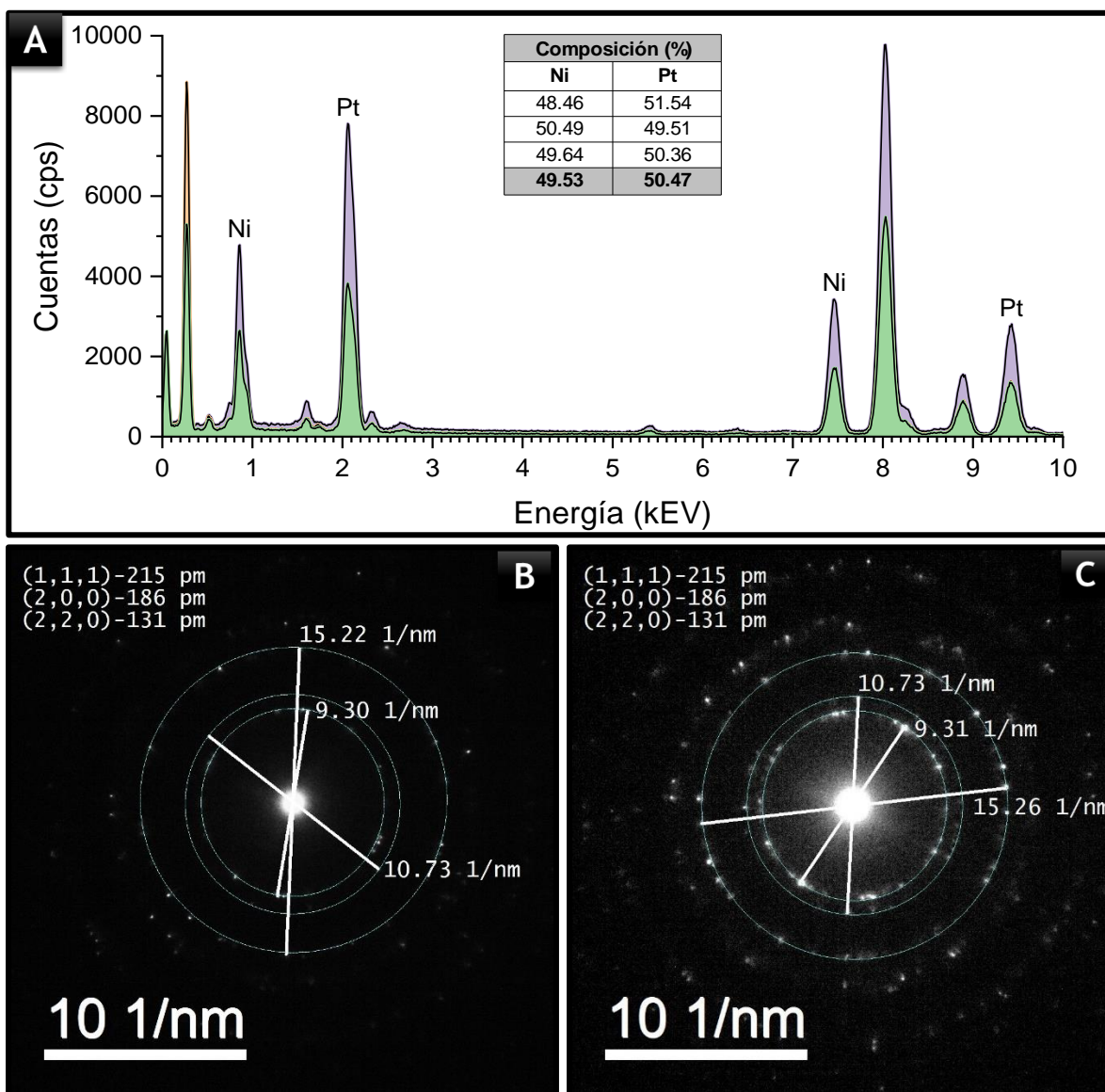
**Figura 35.** A) Imagen de TEM de la síntesis M5-01. B) Histograma correspondiente a los diámetros de las Ni-Pt BNPs M5-01.

En las imágenes de mayor amplificación como la de la **Figura 36A**, se pudieron identificar con mayor claridad los pasos o escalones, con lo cual fue posible crear un modelo tridimensional que esclarece la morfología en cuestión que parte de un cubo para después formarse en cada una de las seis caras una cruz y finalmente encima de estas un cuadrado, obteniendo así los ya mencionados y bien definidos escalones.



**Figura 36.** A) Microscopía de la síntesis Ni-Pt M5 a menor escala. B) Representación tridimensional de una nanopartícula Ni-Pt M5 desde uno de sus vértices como centro.

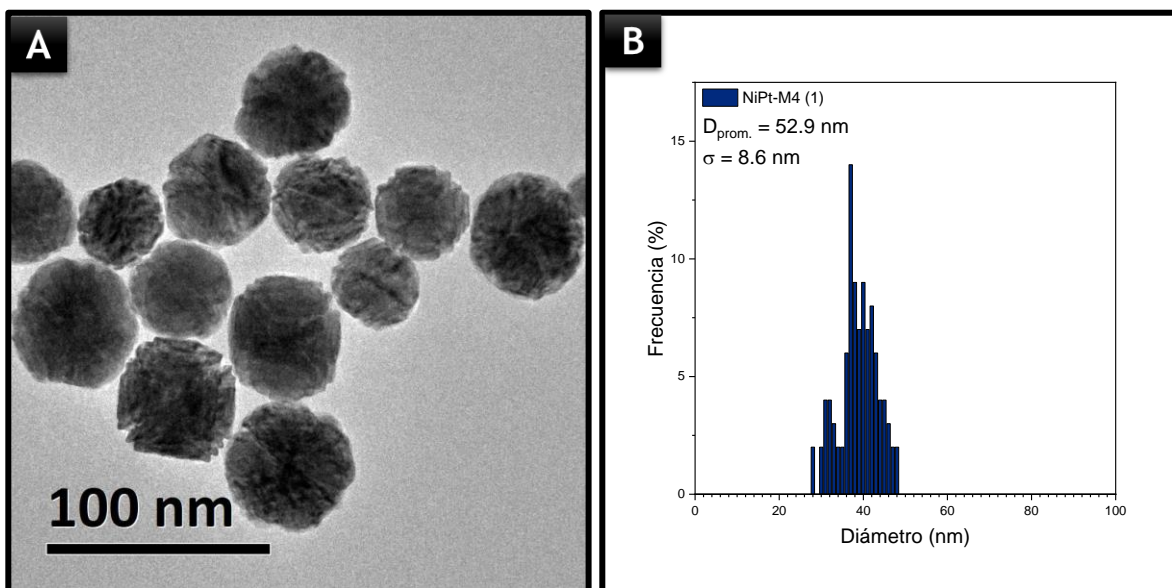
Gracias a la obtención de tres espectros EDS distintos presentados en la **Figura 37**, se pudo obtener una composición elemental promedio revelando un 49.53 % para el níquel y un 50.47 % para el platino. Por su parte, de las distancias interplanares obtenidas para los tres primeros anillos y haciendo uso de la Ley de Vegard, se obtuvo una composición promedio de 50.65 % para el níquel y 49.35 % para el platino, resultando en un porcentaje de error de 2.26 % y confirmando que para este sistema la composición real es bastante similar a la nominal.



**Figura 37.** A) Espectro EDS para la síntesis Ni-Pt M5. B) y C) Patrones de difracción con las distancias interplanares medidas para los planos (1,1,1), (2,0,0) y (2,2,0).

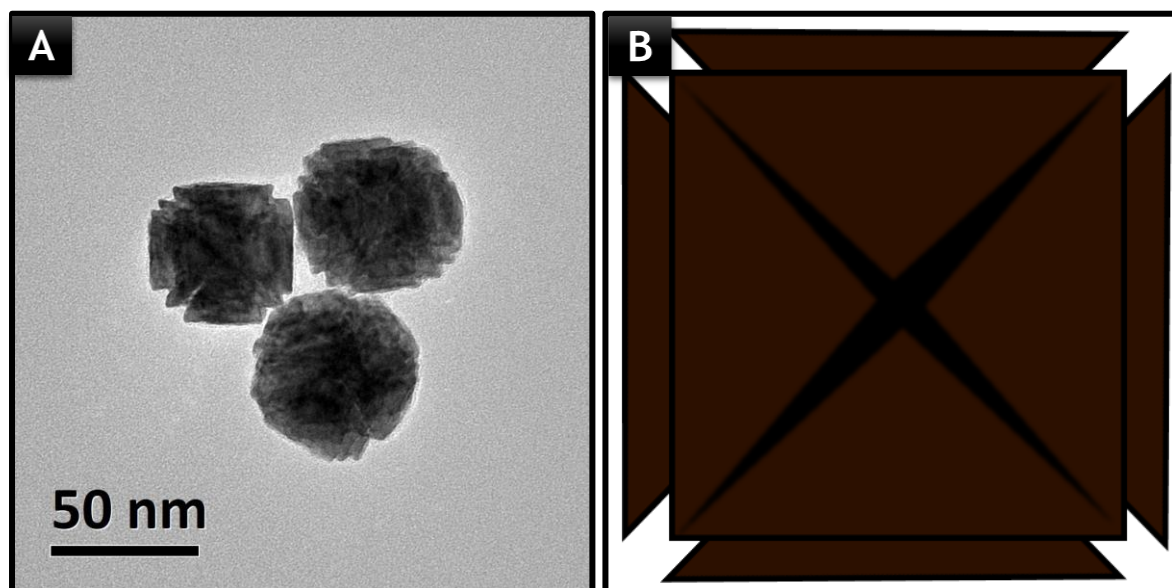
### 5.1.2.3 Síntesis M4-01

El primer sistema propio de esta tesis, el cual difiere del anterior solamente en la cantidad de estabilizador al doble, presentó una morfología escalonada (ver **Figura 38A**), Mientras que el diámetro promedio resultante y presentado en la **Figura 38B** fue de  $52.9 \pm 8.6$  nm, por lo que se puede inferir parcialmente que el aumento en la cantidad de estabilizador propicia el crecimiento de las nanopartículas. Por último, aunque se observó un rango predominante de tamaños entre 36 y 43 nm, la frecuencia relativa no es tan grande como la del primer sistema, por lo que hubo una mayor distribución de tamaños para esta síntesis.



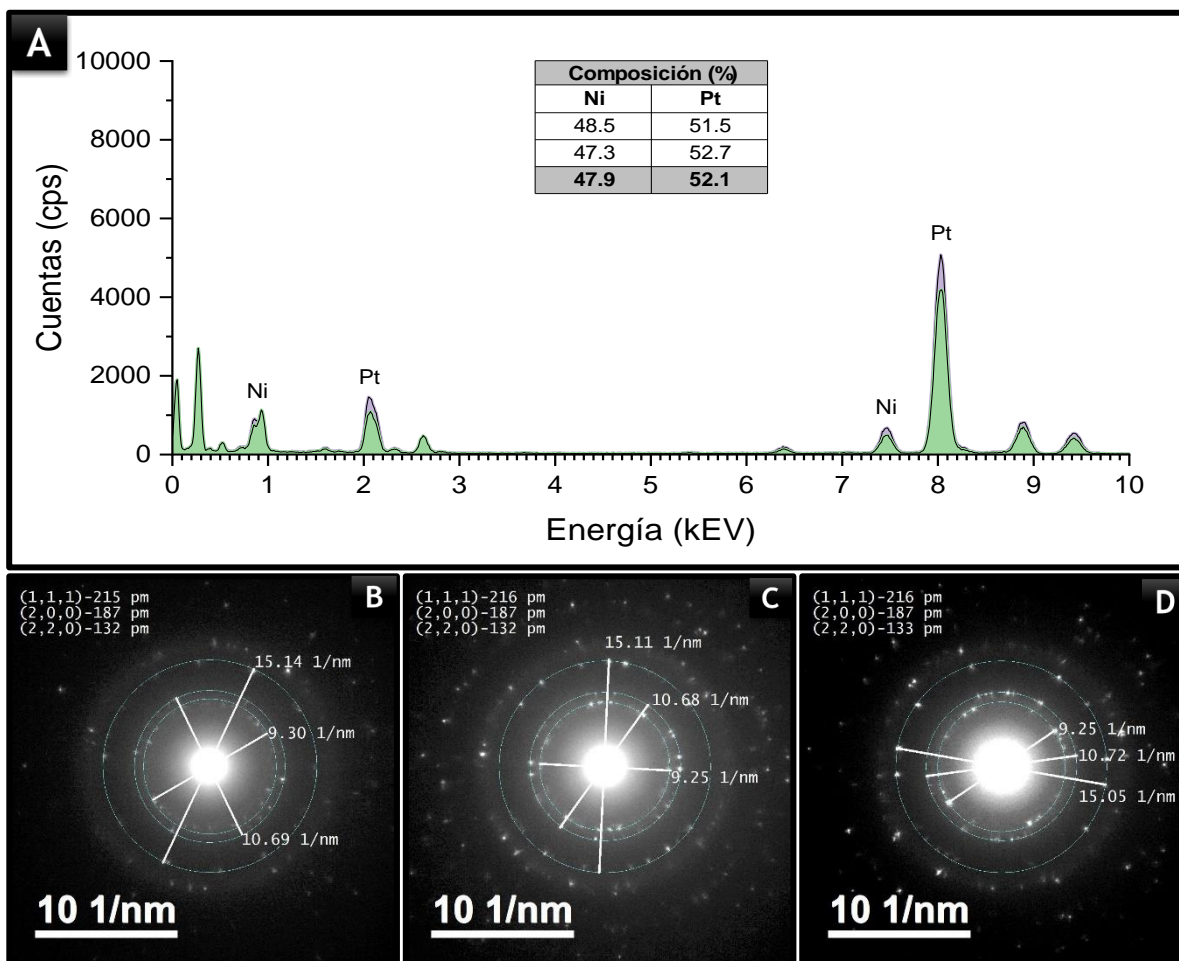
**Figura 38.** A) Imagen de TEM de la síntesis M4-01. B) Histograma correspondiente a los diámetros de las Ni-Pt BNPs M4-01.

Con respecto a la morfología, la microscopía de mayor amplificación de la **Figura 39A** reveló que las NPs presentan un solo escalón formando un ángulo agudo en cada una de sus caras, a diferencia de la muestra M5 que presenta doble escalón, obteniéndose aristas más pronunciadas. De igual manera a la síntesis inicial, se llevó a cabo un modelo tridimensional en el cual se incluyeron las líneas divisoras de cada cara que le dan una especie de concavidad a su superficie.



**Figura 39.** A) Microscopía de la síntesis Ni-Pt M4 a menor escala. B) Representación tridimensional de una nanopartícula Ni-Pt M4 desde uno de sus vértices como centro.

Para el caso de la composición elemental, el porcentaje de error relativo fue un poco mayor para este sistema comparado con el anterior, pero aún con un valor bastante aceptable, siendo de 4.83 %, y teniendo para los análisis por EDS 47.90 % de níquel y 52.10 % de platino, mientras que de los patrones de difracción se obtuvo una composición de 45.59 % y 54.41 % en el mismo orden. Los patrones de difracción de la **Figura 40** confirmaron también la estructura cúbica centrada en las caras de la aleación.



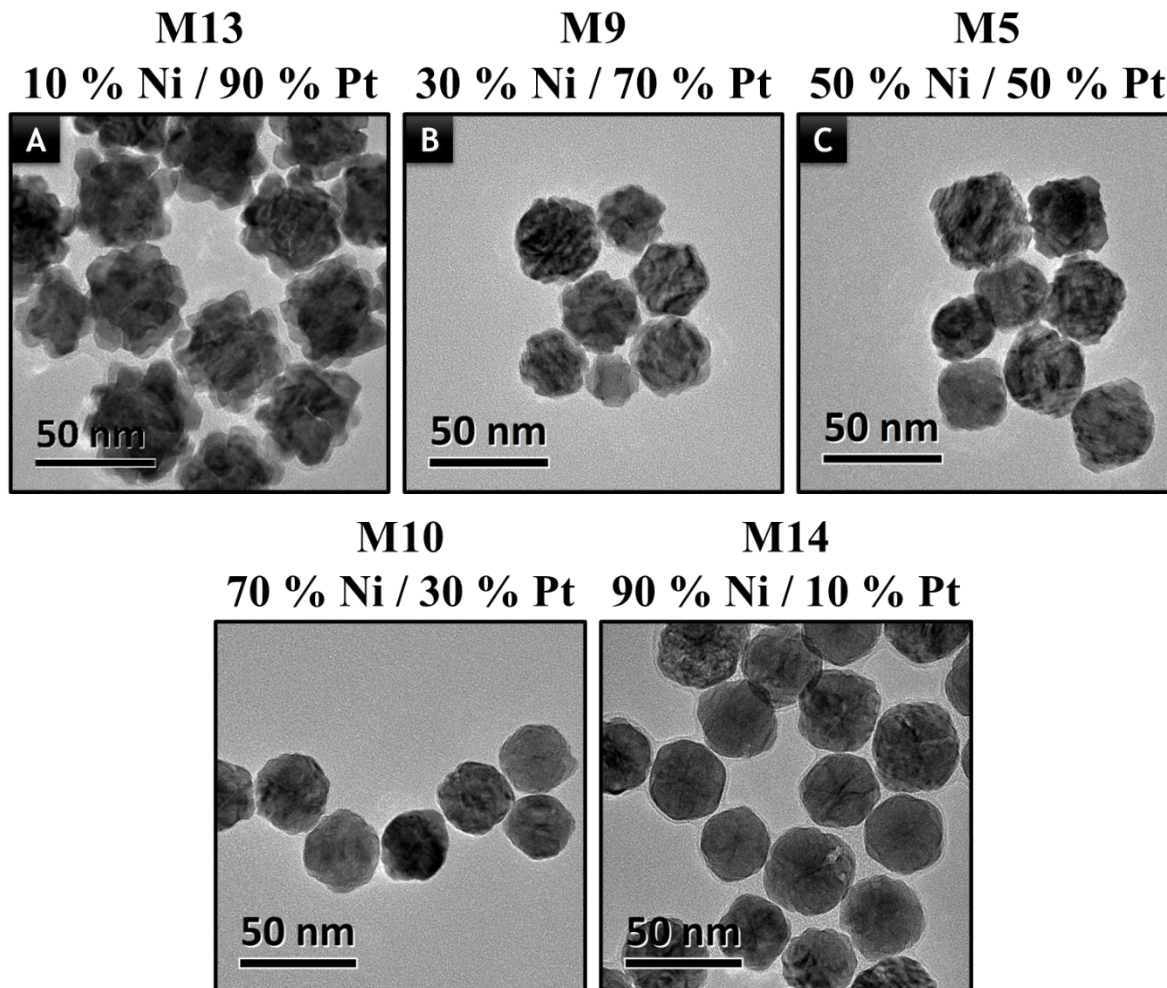
**Figura 40.** A) Espectro EDS para la síntesis Ni-Pt M4. B), C) y D) Patrones de difracción con las distancias interplanares calculadas para los planos (1,1,1), (2,0,0) y (2,2,0).

## 5.2.3 Influencia de la variación de los parámetros de síntesis en las Ni-Pt BNPs

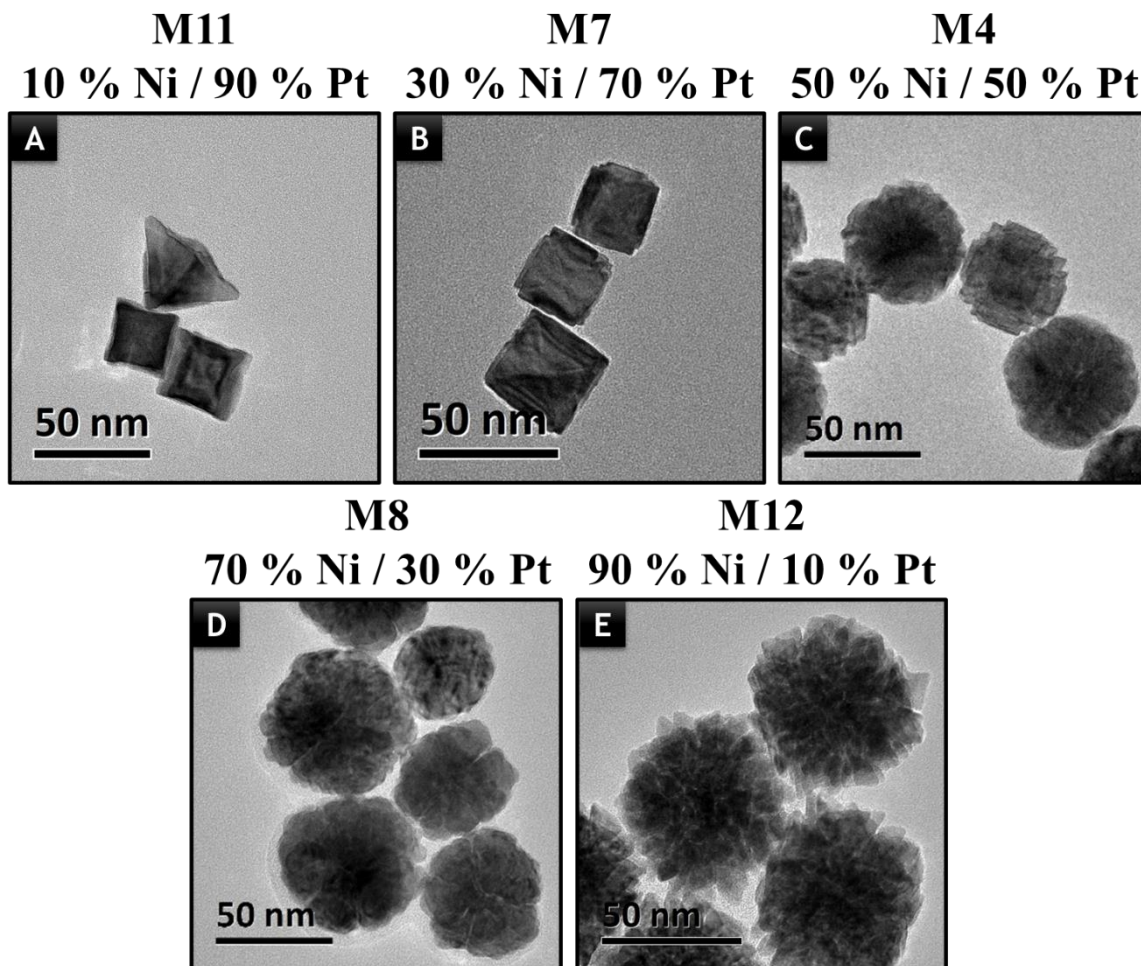
### 5.2.3.1 Efecto de la composición inicial de los precursores: sistemas M13-01 y M14-01

Primeramente, se realizaron dos series de modificaciones de la composición química inicial de los precursores metálicos, ambas manteniendo la cantidad de PDDA constante a 200 y 400  $\mu\text{L}$ , respectivamente. Para mayor referencia, ver [Tabla 10](#).

De acuerdo con las imágenes de TEM, se identificaron algunas tendencias en las formas presentadas por las nanopartículas producidas al variar la composición química relativa inicial, como se observa en las **Figuras 41** y **42**.



**Figura 41.** Influencia de la variación de la composición química en la morfología de las Ni-Pt BNPs a 200  $\mu\text{L}$  de PDDA.



**Figura 42.** Influencia de la variación de la composición química en la morfología de las Ni-Pt BNPs a 400  $\mu$ L de PDDA.

Con el desarrollo de estas dos primeras series fue posible determinar la gran influencia del cambio en la composición. Puede observarse en la **Figura 41** que a composiciones bajas de níquel y hasta un 50 % se obtuvieron formas con protuberancias y escalonadas, mientras que, a composiciones más altas de níquel, resultaron en la pérdida estas formas, generándose nanopartículas con formas cuasi-esféricas.

Para la segunda serie donde se aumentó la cantidad de PDDA al doble (**Figura 42**), se obtuvieron NPs con morfologías totalmente diferentes, lo que significa que una modificación en la cantidad de estabilizador también afecta la forma de las Ni-Pt BNPs. Cuando la concentración de platino es mucho mayor (M11), el escalonamiento presentado en la muestra base M4 desaparece, formando partículas cúbicas con caras cóncavas, similares a las reportadas por Younan Xia y colaboradores. [63] Por el contrario, cuando la cantidad de

níquel aumentó en la síntesis, se formaron nanopartículas con morfologías cuasi-esféricas pero que parecen estar conformadas por pequeños cristales, por lo que su estructura es policristalina.

Para ambas series, a pesar de que existe una diferencia composicional de izquierda a derecha, es posible observar tendencias en los cambios morfológicos, pues en el caso de la primera serie hay un cambio gradual de una morfología cúbica protuberante, pasando por una cúbica escalonada bien definida cuando las composiciones son equivalentes para después perderse casi por completo; algo similar sucede en la segunda serie, pero ahora de morfologías cúbicas a protuberantes irregulares.

Para complementar el análisis de esta variación se eligieron dos síntesis variantes del sistema base M5 las cuales poseen una composición química nominal inversa entre ellas del 10 y 90 % de níquel y platino, respectivamente y viceversa, siendo además los sistemas inicial y final en la variación de dicho parámetro.

De acuerdo con las imágenes de las **Figuras 43 y 45**, la diferencia morfológica fue muy evidente, con NPs cúbicas sobre crecientes para el sistema M13-01 (10 % Ni / 90 % Pt) con protuberancias en sus caras, pero manteniendo como base un cubo. Por otro lado, la M14-01 (90 % Ni / 10 % Pt) posee NPs más redondeadas, pero conservando aún escalonamiento.

Por su parte, los diámetros promedio mostrados en la **Figura 44** fueron  $50.1 \pm 3.2$  nm para el sistema M13-01 y  $36.9 \pm 3.9$  nm para el M14-01. Con estos resultados sería posible deducir que existe una estrecha relación entre la composición de los metales y el diámetro promedio de las NPs tomando en cuenta el diámetro promedio del sistema M5-01 el cual tuvo un valor intermedio, pero debido a que los sistemas M9-01 y M10-01 que también formaron parte de la misma serie no respetaron dicha tendencia, no fue posible mantener tal deducción. (Ver [Anexo I](#)). Gracias a las microscopías de alta amplificación, se pudieron elaborar los modelos tridimensionales correspondientes a estos dos sistemas los cuales son mostrados en la **Figura 46**.



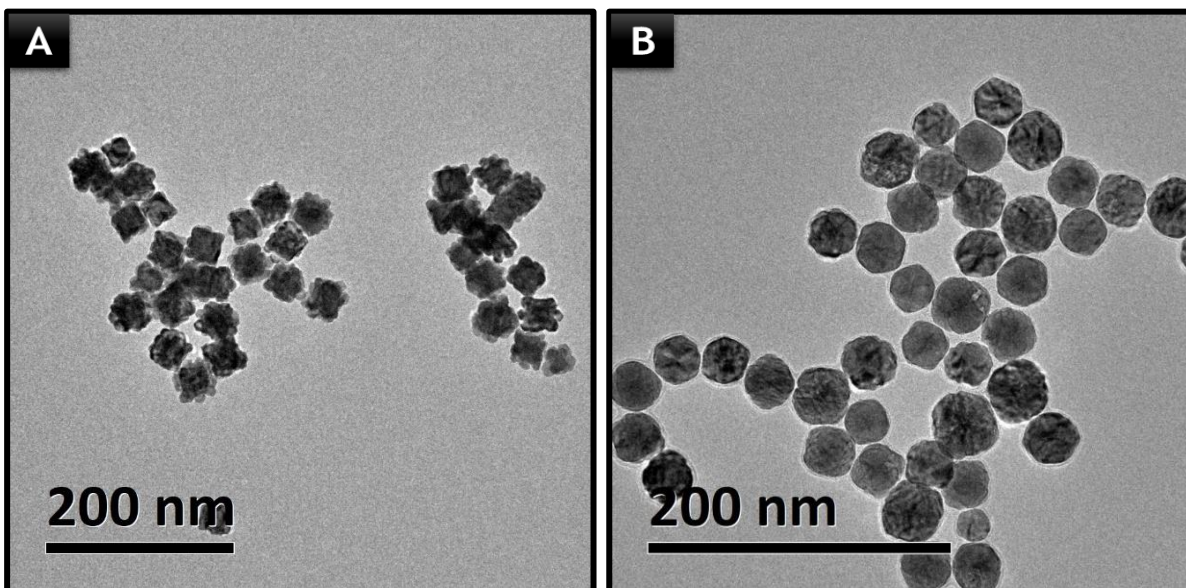


Figura 43. Imágenes obtenidas por TEM a gran escala para los sistemas M13-01 A) y M14-01 B).

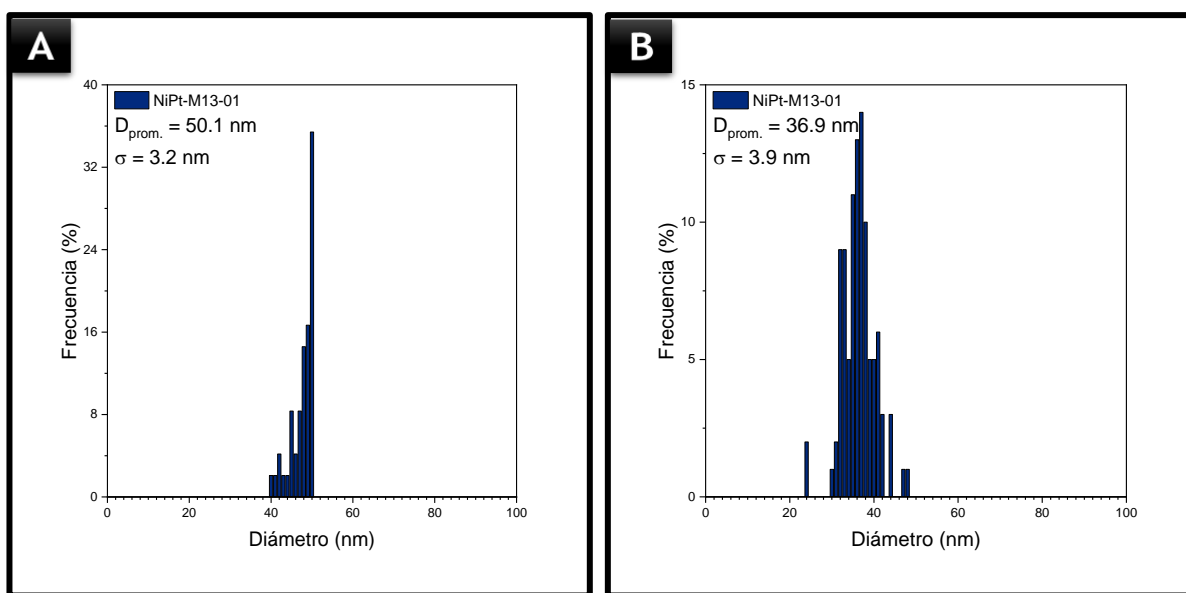
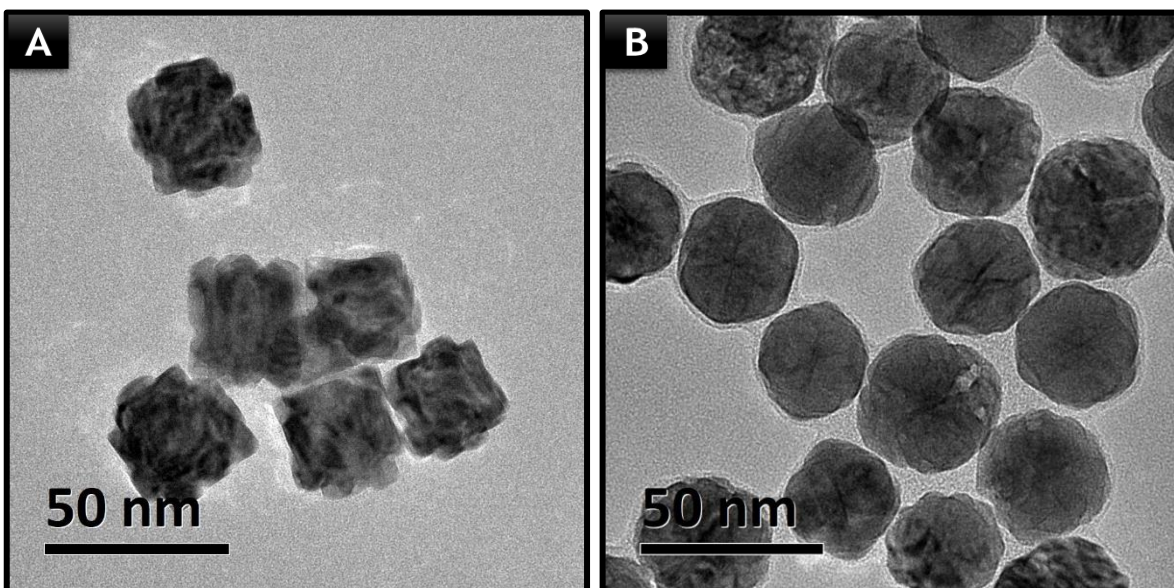
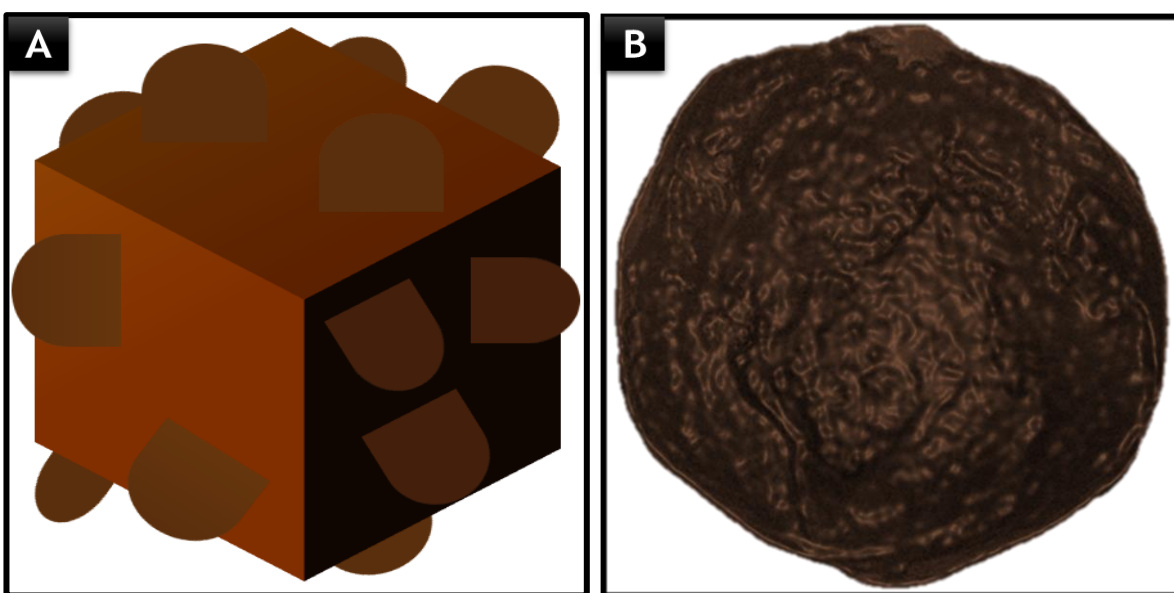


Figura 44. Histogramas correspondientes a los diámetros de los sistemas M13-01 y M14-01.



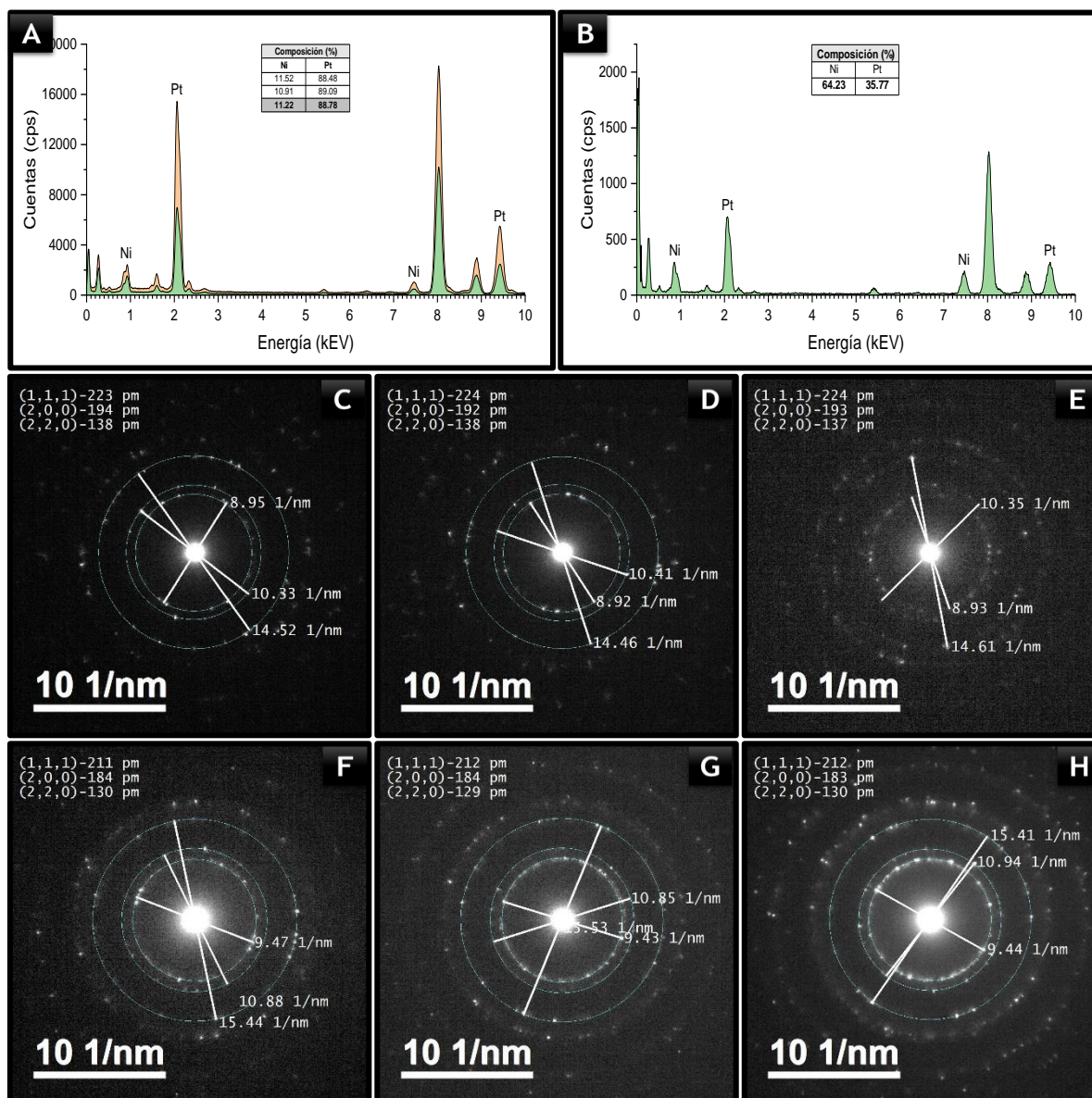
**Figura 44.** Imágenes obtenidas por TEM a gran escala para los sistemas M13-01 A) y M14-01 B).



**Figura 45.** Representaciones tridimensionales de los sistemas M13-01 para la figura A y M14-01 para la figura B.

Las composiciones estimadas por análisis EDS y por anillos de patrones de difracción para el sistema M13-01 (10 % Ni / 90 % Pt) fueron 11.22 % Ni / 88.78 % Pt, y 11.69 % Ni / 88.31 % Pt (**Figuras 47A, C, D y E**), respectivamente, con un porcentaje de error relativo de 4.20 %. Por su parte, para el sistema M14-01 (90 % Ni / 10 % Pt) fueron 64.23 % Ni / 35.77 % Pt y 64.25 % Ni / 35.75 % Pt en el mismo orden (**Figuras 47B, F, G y H**), con un error relativo de 0.03 %.

Un descubrimiento importante gracias a estos resultados fue que en un rango aproximado de composición nominal o inicial del 10 al 50 % de níquel, la composición real de las nanopartículas resultantes resultó ser bastante similar a la nominal. Por el contrario, cuando dicha composición fue mayor al 50 %, la diferencia con la real fue realmente considerable difiriendo en hasta aproximadamente un 30 %.

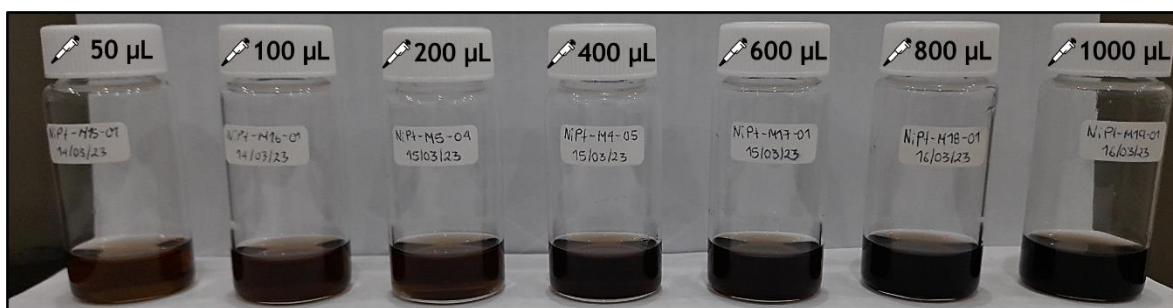


**Figura 46.** A) y B) Espectros EDS para las síntesis Ni-Pt M13-01 y M14-01. C), D), y E) patrones de difracción para la síntesis M13-01. F), G) y H) Patrones de difracción para la síntesis M14-01. Los patrones de difracción confirman la estructura cúbica centrada en las caras de las nanoaleaciones producidas.

### 5.2.3.2 Efecto de la cantidad de estabilizador (PDDA): sistema M18-01

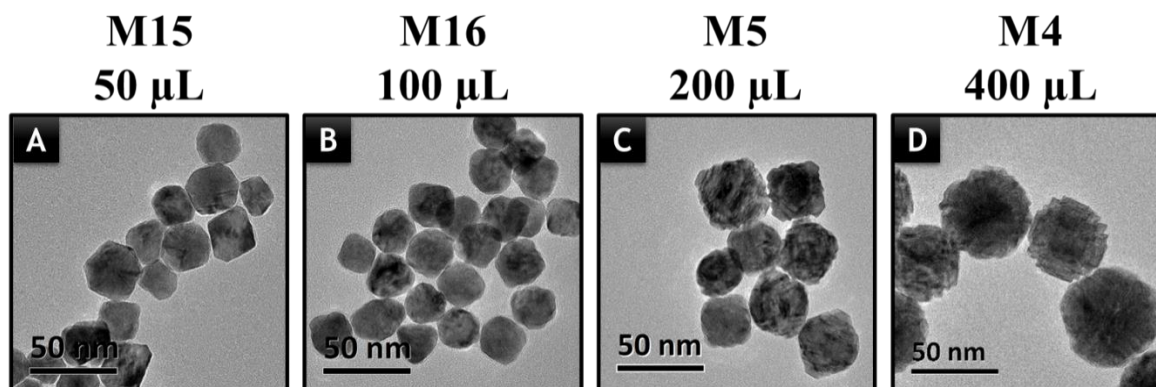
Debido a que se puso en evidencia que la cantidad de estabilizador también influye en gran medida en la morfología de las nanopartículas, se decidió tomar como punto de partida las síntesis M4 y M5 para realizar otra serie de variaciones, modificando la cantidad de PDDA desde 50 hasta 1000  $\mu\text{L}$  (ver [Tabla 10](#)).

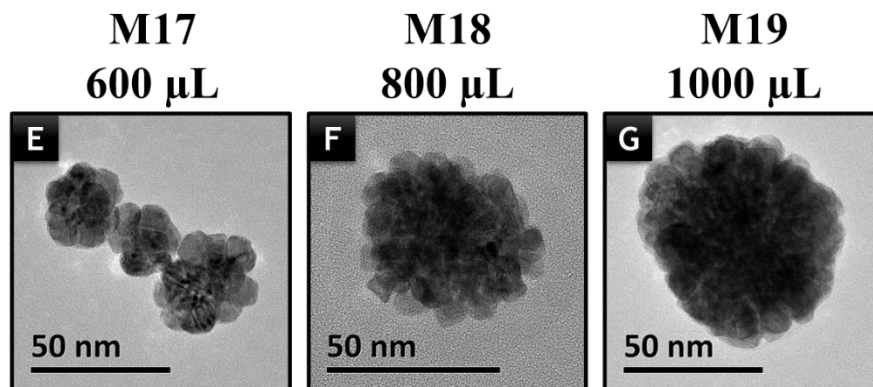
En primera instancia, se observó una pequeña diferencia en la coloración final de las soluciones de reacción (**Figura 48**), ya que las síntesis con poca cantidad de PDDA agregada (50 a 200  $\mu\text{L}$ ) resultaron ser de un color café de menor intensidad, caso contrario con las de mayor cantidad de PDDA (600 a 1000  $\mu\text{L}$ ) que poseen una coloración tan oscura que pareciera ser negra.



**Figura 47.** Cambio de coloración en las NPs resultantes debido al aumento en la cantidad de PDDA, fijando la composición de Ni-Pt a 50-50%.

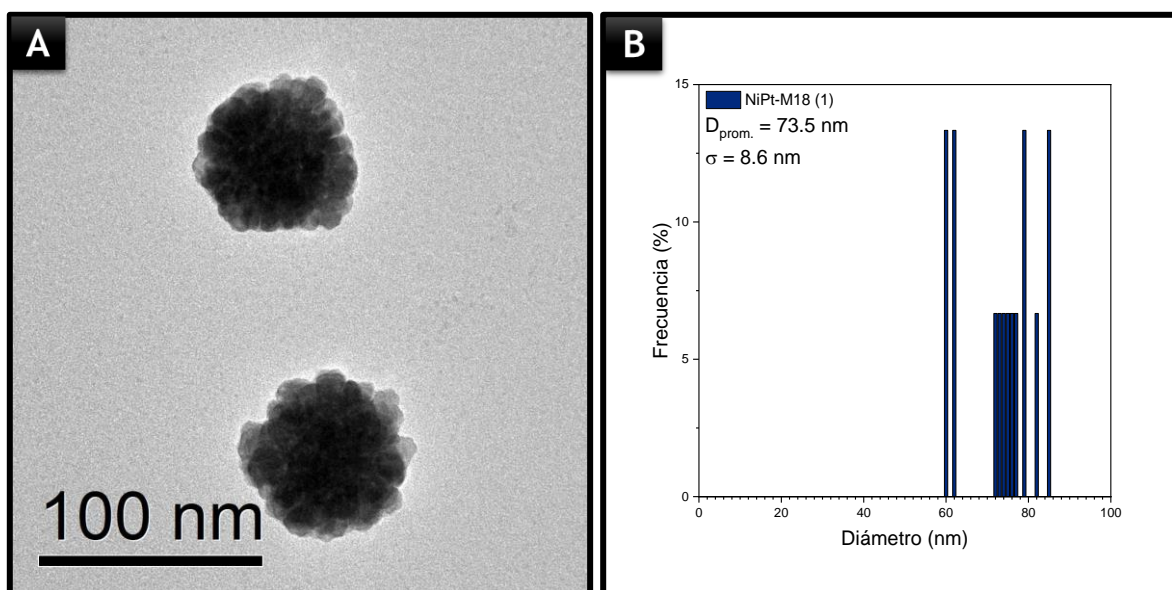
De acuerdo con las microscopías de la **Figura 49**, cuando se tienen cantidades bajas de PDDA (50 y 100  $\mu\text{L}$ ), las nanopartículas obtenidas tendieron a formar más facetas, perdiendo la forma escalonada y fomentando la formación de poliedros más regulares para la muestra M15. A cantidades intermedias (200 y 400  $\mu\text{L}$ ) se observó la formación de los escalones sobre una base cúbica y, por último, a cantidades altas (600-1000  $\mu\text{L}$ ) se produjeron nanopartículas policristalinas más redondeadas.





**Figura 48.** Influencia de la variación de la cantidad de estabilizador en la morfología de las Ni-Pt BNPs a una composición 50 / 50.

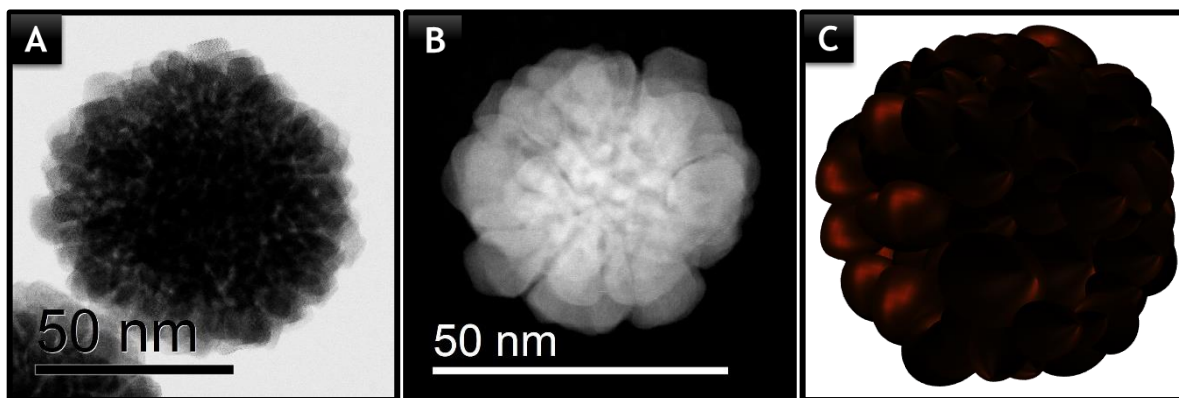
Para complementar el análisis de esta variación se consideró el sistema M18-01 el cual es una buena referencia al poseer el doble y cuádruple de cantidad de PDDA con respecto a los sistemas M4 y M5, respectivamente. La **Figura 50** muestra una imagen de TEM y el histograma correspondiente. Se puede apreciar en la microscopía un gran cambio en la morfología con respecto a sus predecesoras. El diámetro promedio fue de  $73.5 \pm 8.6$  nm, contrario a lo que se esperaba, ya que el diámetro parecía aumentar con la cantidad de PDDA, pero mostrando una disminución para este sistema no se puede deducir dicha correlación.



**Figura 49.** A) Microscopía a gran escala de la síntesis M18-01. B) Histograma correspondiente.

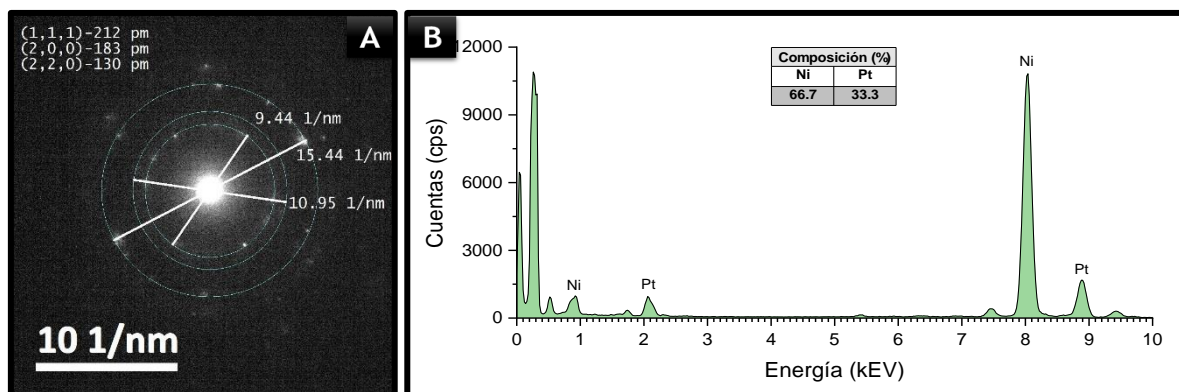
Las **Figuras 51A** y **B** muestran dos nanopartículas distintas, ambas presentan una forma cuasi-esférica formada por pequeños cristales. Para este sistema se consideró relevante mostrar una imagen de campo oscuro para observar con mayor claridad si las NPs son una

especie de esferas con grandes protuberancias (como se especuló con la **Figura 51A**) o aglomerados de cuerpos más pequeños (como se evidenció en la **Figura 51B**). Gracias a esta última, la representación 3D se elaboró considerando la unión de varios cuerpos de morfología variada (**Figura 51C**).



**Figura 50.** A) y B) Microscopías del sistema Ni-Pt M18. B) Modelo 3D del sistema Ni-Pt M18.

De acuerdo con la **Figura 52**, la composición experimental para ambos análisis fue bastante similar con un porcentaje de error relativo de 4.00 %, pues para el análisis por EDS el porcentaje de níquel fue de 66.70 % y el de platino fue de 33.30 %, mientras que para los patrones de difracción las composiciones fueron de 65.37 % y de 34.63 % en el mismo orden.

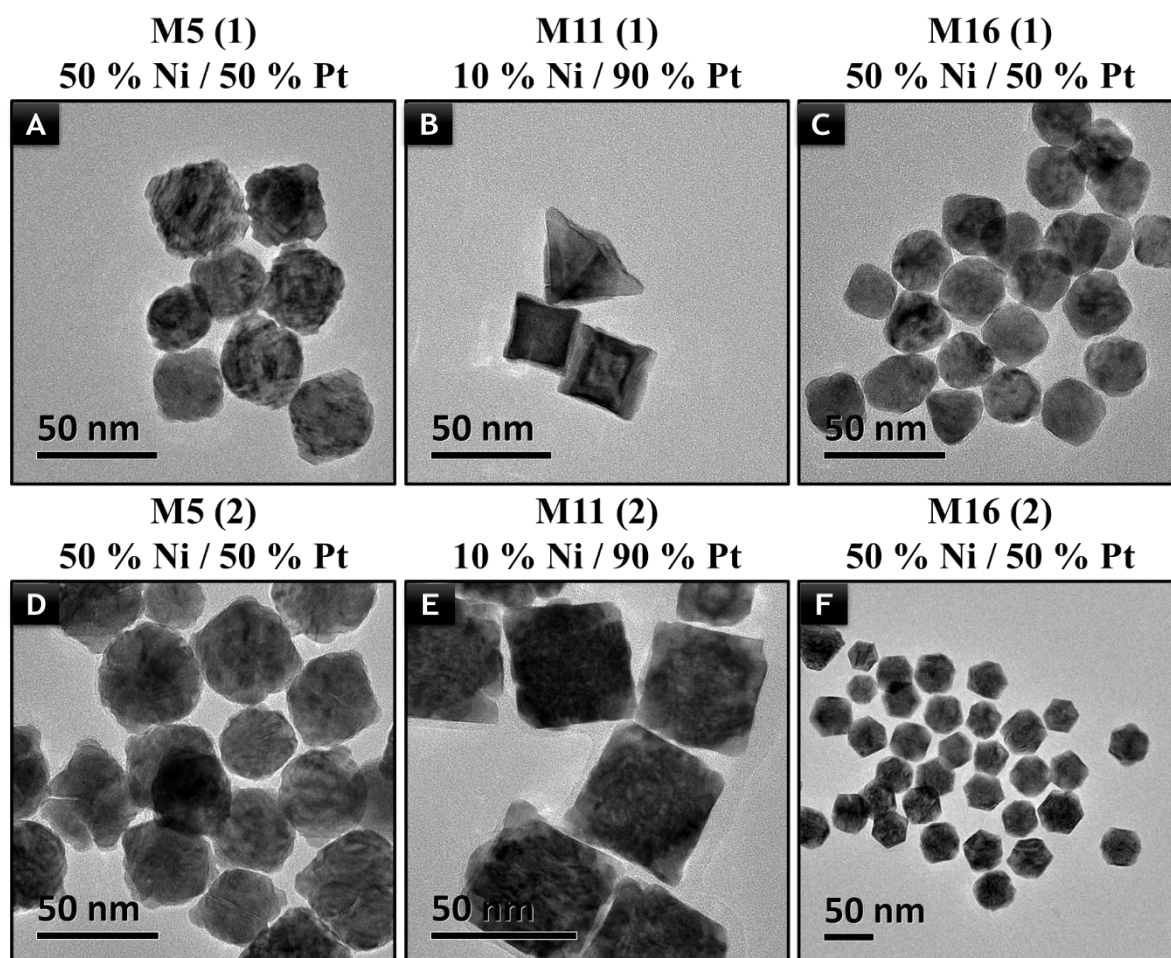


**Figura 51.** A) Anillos de difracción correspondiente al sistema M18-01. B) Espectro EDS para el mismo sistema.

### 5.2.3.3 Efecto de la pureza del solvente (MEG): sistemas M5-02, M11-02 y M16-02

Finalmente, otro parámetro que se modificó fue la pureza del solvente. Sorprendentemente, se encontró que la morfología de las Ni-Pt BNPs también es sensible a un cambio de este tipo. Si bien fue posible generar las mismas series de modificaciones con un monoetilenglicol

de mayor pureza, es decir, se repitieron las 15 síntesis iniciales, sólo se mostrarán en la **Figura 53** algunas de estas a modo de compararlas con sus similares del monoetilenglicol de menor pureza. Las muestras realizadas con el monoetilenglicol de mayor pureza se denotan como “02”. Las matrices completas se podrán ver con mayor claridad en el [Anexo I](#).

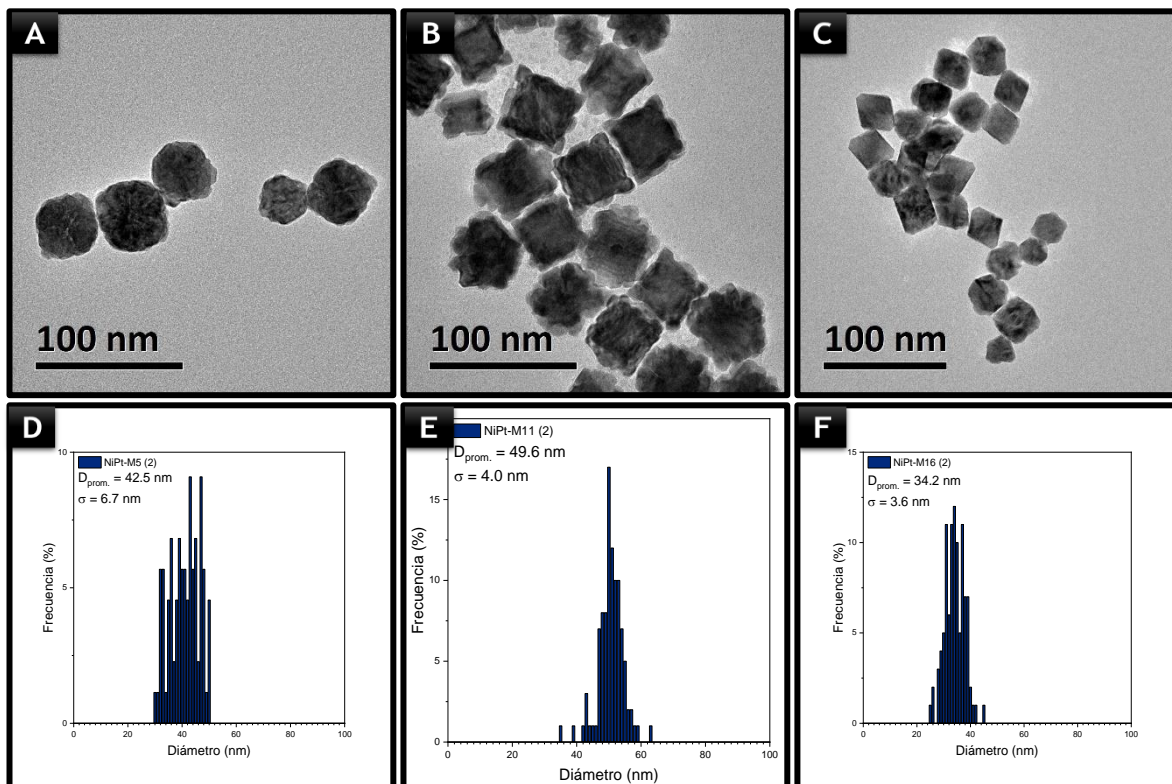


**Figura 52.** Ni-Pt BNPs sintetizadas con los mismos parámetros de síntesis a excepción de la pureza del solvente (MEG).

Para todas las microscopías anteriores los cambios son discutidos a continuación. En las muestras M5 (**Figuras 53A y 5D**), se aprecia que en ambas se mantiene la estructura escalonada que generan la forma piramidal de base cuadrada, aunque la M5-02 muestra tener formas más irregulares. En el caso de las muestras M11 (**Figuras 53B y 53E**), ambas variaciones poseen NPs cúbicas; sin embargo, la 01 posee algunas otras formas en menor proporción como partículas triangulares, mientras que la 02 los cubos formados poseen protuberancias en sus vértices. En lo que respecta a la M16 (**Figuras 53C y F**), se observan

en la muestra 01 las nanopartículas están más facetadas pero a su vez redondeadas, mientras que la 02 tiene formas octaédricas truncadas más regulares. Debido a que los últimos tres sistemas forman parte del bloque de síntesis que fueron producidas con el MEG de mayor pureza y con el propósito de mantener el impacto necesario en la presente sección, los resultados de estas NPs son presentados de manera conjunta.

Iniciando con el sistema M5-02 (**Figuras 54A y 54D**), se obtuvieron nanopartículas de morfología escalonada piramidal con un diámetro promedio de  $42.5 \pm 6.7$  nm. El sistema M11-02 (**Figura 54B y 54E**) posee formas cúbicas sobrecrecidas, resultando en un diámetro de  $49.6 \pm 4.0$  nm. Por último, una distribución de tamaño más estrecha se presentó en los tamaños de la síntesis M16-02 (**Figura 54C y 54F**) con un promedio de  $34.2 \pm 3.6$  nm.



**Figura 53.** A), B) y C) Imágenes de microscopía a gran escala para las síntesis M5-02, M11-02 y M16-02. D), E) y F) Diámetros promedio obtenidos de los histogramas correspondientes.

En la **Figura 55** se puede visualizar de mejor manera cada una de las morfologías de los tres sistemas, siendo bastante similares entre las distintas nanopartículas (principalmente para el sistema M11-02).



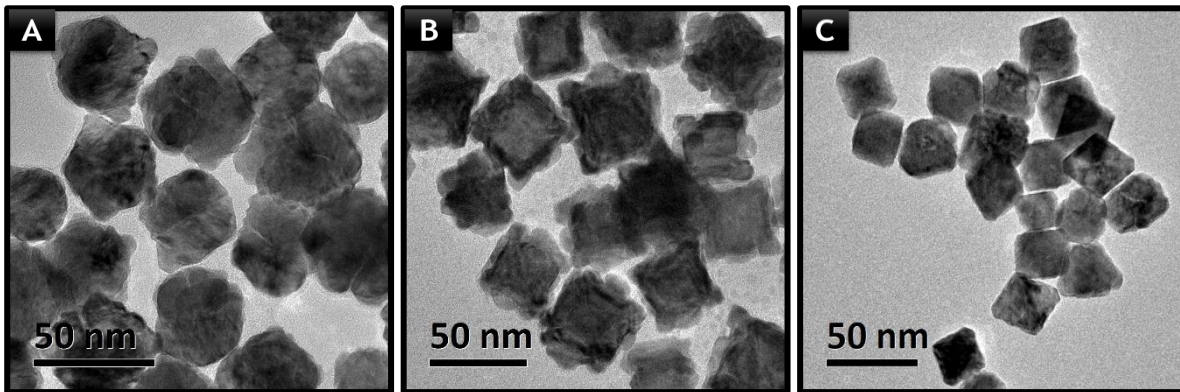
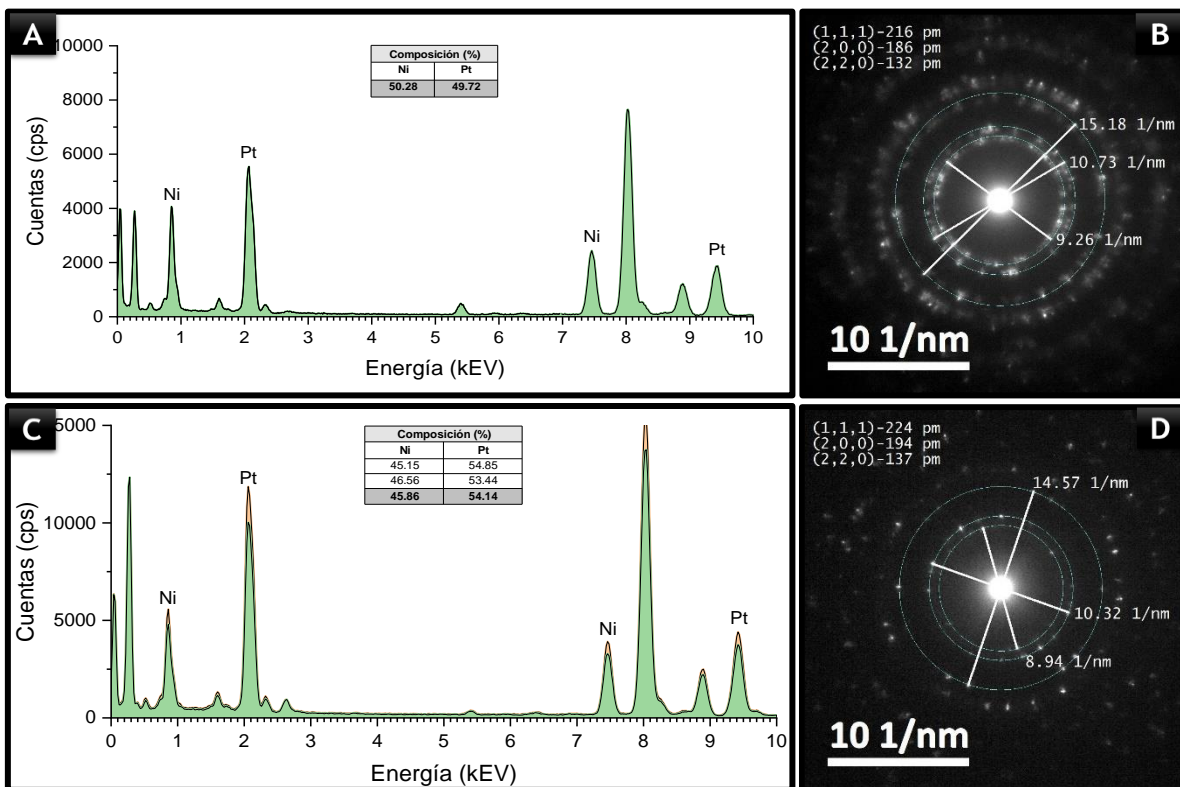
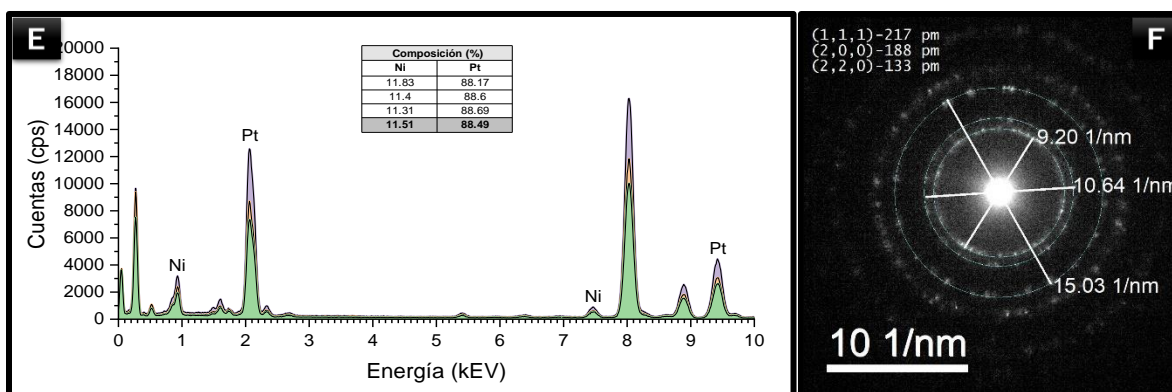


Figura 54. Imágenes de TEM para los sistemas M5-02, M11-02 y M16-02 a menor escala.

Finalmente, de acuerdo con las imágenes de la **Figura 56**, el sistema M5-02 por análisis de EDS posee un 50.28 % Ni / 49.72 % Pt y de 50.35 % Ni / 49.65 % Pt por análisis de difracción con un porcentaje de error relativo de 1.27 %. El sistema M11-02, una composición de 11.51 % Ni / 88.49 % Pt por EDS y de 11.20 % Ni / 88.80 % Pt, arrojando un error de 2.70 %. En cuanto al sistema M16-02 en el mismo orden, posee una composición de 45.86 % Ni / 54.14 % Pt y 44.69 % Ni / 55.31 % Pt resultando en un error de 2.56 %. Los patrones de difracción confirmaron la estructura cúbica centrada en las caras de las nanoaleaciones producidas.





**Figura 55.** A), C) y E) Espectros EDS para los sistemas Ni-Pt M5-02, M11-02 y M16-02. B), D), F) Patrones de difracción correspondientes.

La **Tabla 12** muestra un resumen con los datos más relevantes de cada uno de los sistemas utilizados anteriormente para complementar el análisis de cada variación.

Síntesis	Forma	Diámetro prom. [nm]	Comp. Nominal Ni / Pt [%]	Comp. real EDS Ni / Pt [%]	Comp. real PD Ni / Pt [%]	* Error relativo [%]
M4-01	Cúbica escalonada	52.9 ± 8.6	50.00 / 50.00	47.90 / 52.10	45.59 / 54.41	4.83
M5-01	Escalonada-piramidal	47.0 ± 4.6	50.00 / 50.00	49.53 / 50.47	50.65 / 49.35	2.26
M13-01	Cúbica-sobrecreciente	50.1 ± 3.2	10.00 / 90.00	11.22 / 88.78	11.69 / 88.31	4.20
M14-01	Cuasi-esférica	36.9 ± 3.9	90.00 / 10.00	64.23 / 35.77	64.25 / 35.75	0.03
M18-01	Irregular-protuberante	73.5 ± 8.6	50.00 / 50.00	66.70 / 33.30	65.37 / 34.63	4.00
M5-02	Cuasi-esférica	42.5 ± 6.7	50.00 / 50.00	50.28 / 49.72	50.35 / 49.65	1.27
M11-02	Cúbica-sobrecreciente	49.6 ± 4.0	10.00 / 90.00	11.51 / 88.49	11.20 / 88.80	2.70
M16-02	Octaédrica-truncada	34.2 ± 3.6	50.00 / 50.00	45.86 / 54.14	44.69 / 55.31	2.56

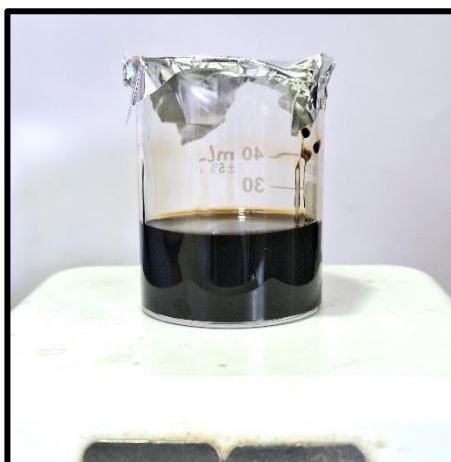
**Tabla 12.** Resultados de morfología, composición química y diámetro obtenidos de los análisis de microscopía electrónica de transmisión. \*El error relativo es la diferencia porcentual entre la composición por EDS y la composición por PD.

### 5.3 Análisis de actividad catalítica

Los cambios morfológicos y composicionales de las nanopartículas producidas son de gran interés para mejorar sus propiedades, en particular las catalíticas. Con el objetivo de enriquecer los análisis de las Ni-Pt BNPs anteriormente presentados, así como de comparar

el potencial de estos sistemas con otros similares, la actividad catalítica de estas nanopartículas fue determinada en la reacción de reducción de 4-nitrofenol, la cual, como se explicó en el capítulo 2, es una reacción modelo que permite determinar el potencial de un sistema catalítico y así definir las aplicaciones que se le pueden dar a este de acuerdo con sus resultados y demás propiedades. Los sistemas con mayor diferencia morfológica fueron seleccionados para probarse en dicha reacción.

La cantidad de cada materia prima se quintuplicó, por lo cual se tuvo que cambiar evidentemente la unidad de reacción como se muestra en la **Figura 57**, seguida de la **Tabla 13** que incluye las nuevas cantidades utilizadas para cada sistema, así también las cantidades teóricas que se debían obtener de nanopartículas y, por supuesto, las cantidades reales, obteniendo consecuentemente los rendimientos porcentuales correspondientes.



**Figura 56.** Sistema de reacción a escala para la síntesis M5-01.

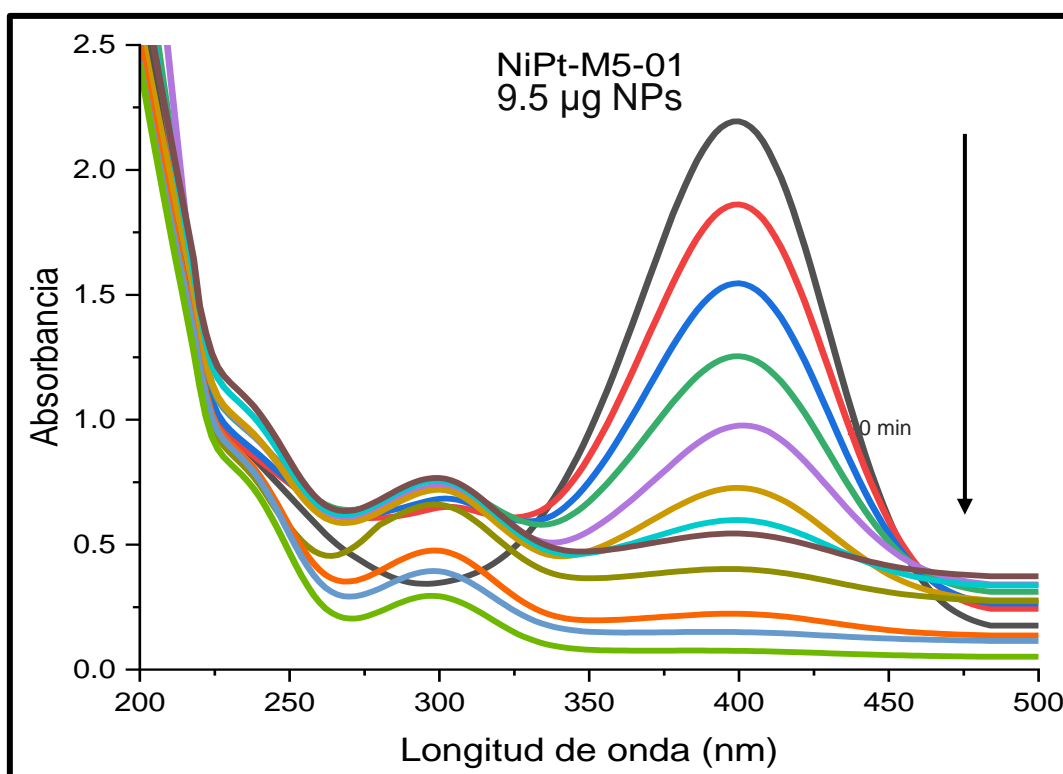
Síntesis	MEG [mL]	PDDA [μL]	NiCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O 0.1 M [μL]	Pt(acac) <sub>2</sub> 0.1 M [μL]	Masa esperada [mg]	Masa real [mg]	H <sub>2</sub> O [mL]	Rend. [%]
M4-01	20	2000	100	100	2.54	2.31	1.216	90.94
M5-01	20	1000	100	100	2.54	1.90	1.000	74.80
M13-01	20	1000	20	180	3.63	2.13	1.121	58.68
M18-01	20	4000	100	100	2.54	2.50	1.316	98.42
M5-02	20	1000	100	100	2.54	1.24	0.653	48.82
M11-02	20	2000	20	180	3.63	2.42	1.274	66.67
M16-02	20	500	100	100	2.54	1.92	1.010	75.59

**Tabla 13.** Cantidades teóricas y reales asociadas a la síntesis a escala de los diferentes sistemas de Ni-Pt BNPs.

A causa de que el sistema base fue analizado a una concentración 1.9 mg/mL, todos los demás sistemas se prepararon de la misma manera, por lo cual fue necesario agregar cantidades diferentes de agua dependiendo de la cantidad real de nanopartículas obtenidas.

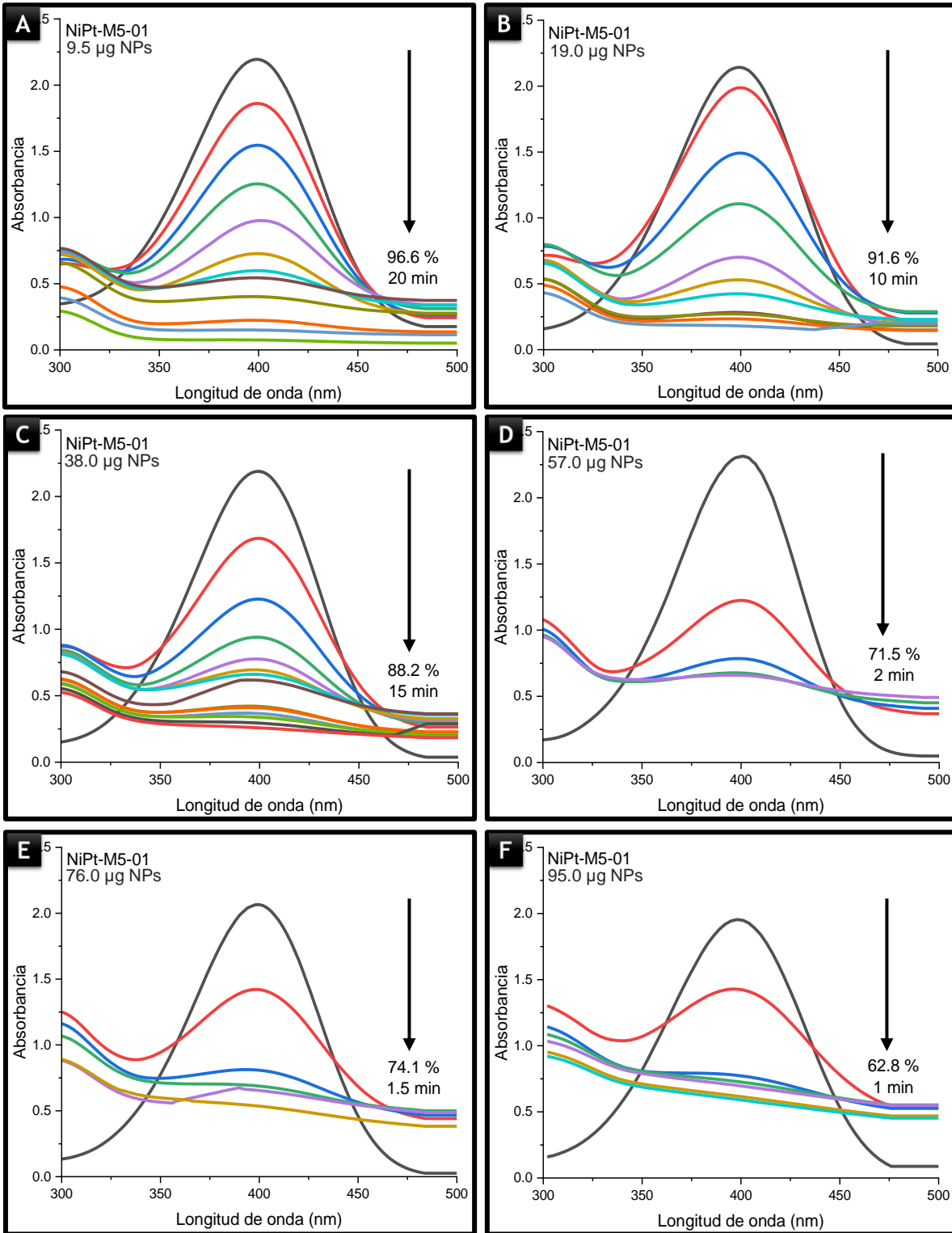
Una vez preparados todos los sistemas, se procedió realizar los análisis en el espectrofotómetro, siendo importante mencionar que también se analizaron las nanopartículas monometálicas de níquel y platino con el propósito de corroborar que la actividad catalítica resulta ser mejor para los sistemas de aleaciones.

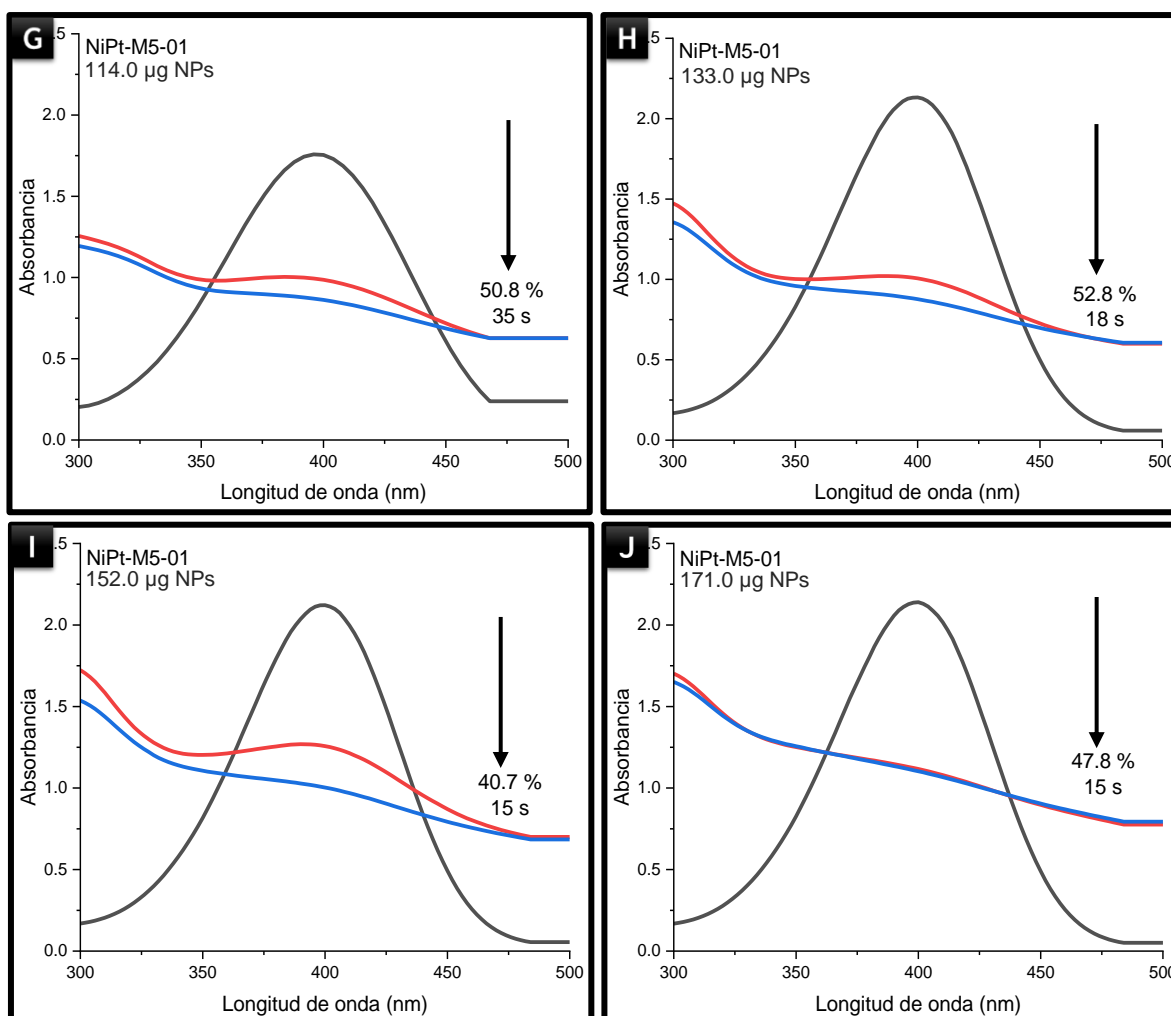
Primeramente se analizó el sistema M5-01 con el fin de visualizar no sólo el pico de absorbancia del 4-nitrofenolato situado a 400 nm, sino también el del 4-aminofenol situado aproximadamente a 295 nm y coincidiendo con la literatura con un valor de 294 nm (ver **Figura 58**). [145]



**Figura 57.** Espectro UV-Vis para la degradación de 4-nitrofenol utilizando como catalizador el sistema M5-01.

Para este mismo sistema se realizaron diez análisis a distintas cantidades de NPs agregadas desde 5 hasta 90 µL, disminuyendo el tiempo de degradación conforme aumenta la cantidad de catalizador agregada tal y como se muestra en las siguientes gráficas de la **Figura 59**.

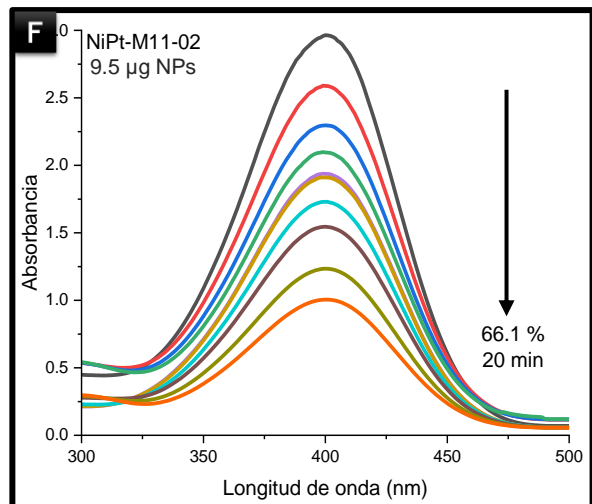
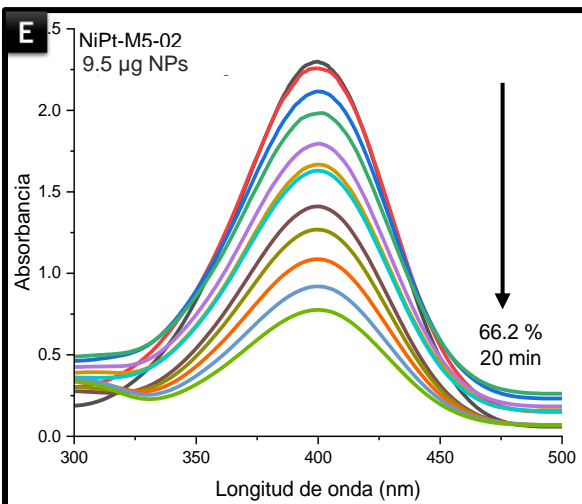
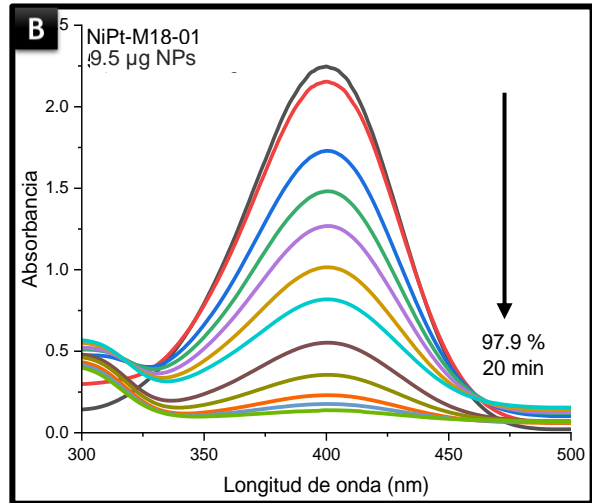
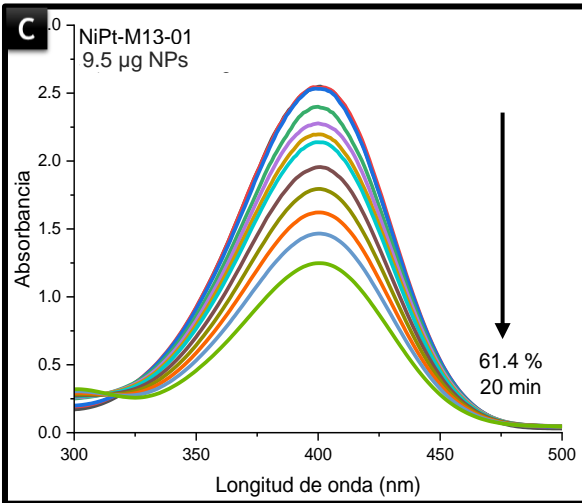
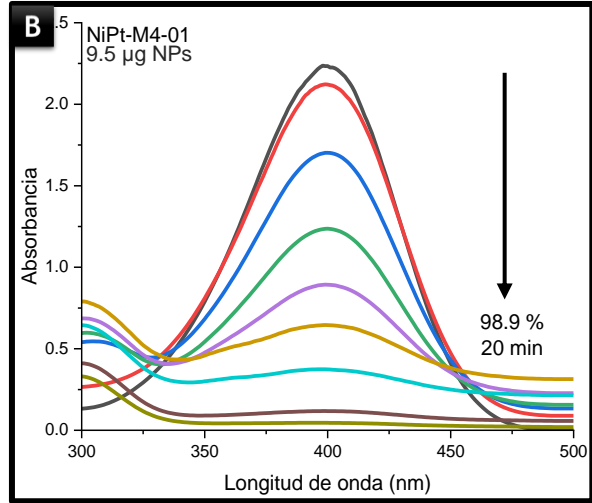
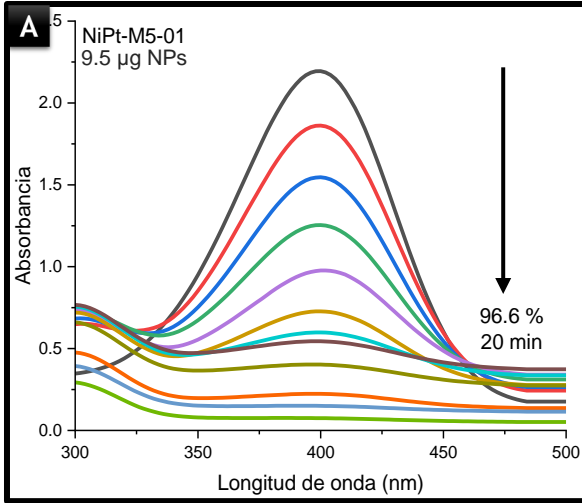


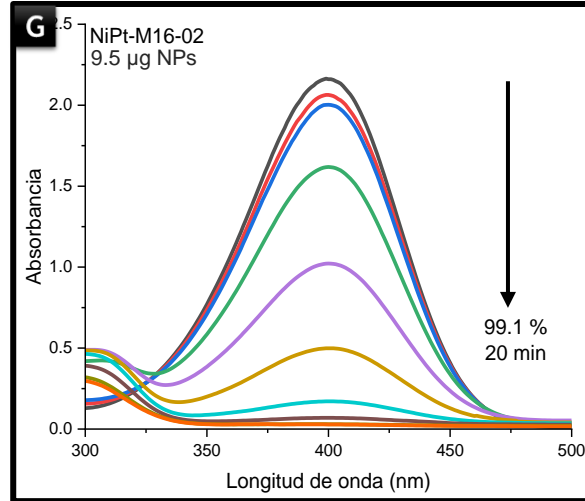


**Figura 58.** Espectros UV-Vis para la degradación de 4-nitrofenol utilizando diferentes cantidades del sistema M5-01.

Algo importante de mencionar es que debido a que la cantidad de nanopartículas aumenta, la absorbancia también lo hace debido a su presencia, por lo cual cada vez es más difícil determinar la conversión real de 4-nitrofenol. Debido a esto y para los análisis de los demás sistemas sólo se tomarán en cuenta las cantidades de 5 y 10  $\mu\text{L}$ .

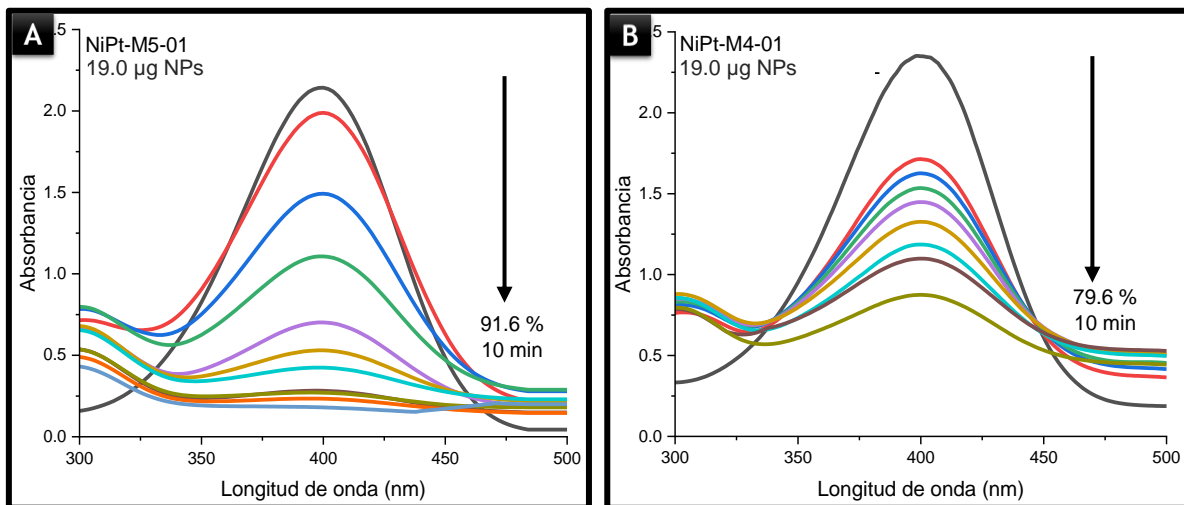
El siguiente conjunto de imágenes (**Figura 60**) muestra los gráficos de degradación de 4-NP para los sistemas de seleccionados, todos con una cantidad de 5  $\mu\text{L}$ . A esta cantidad los sistemas que presentaron mejores resultados tanto en su conversión como en su tiempo de degradación fueron el M4-01 y M16-02, mientras que la M13-01 y M11-02 presentaron la menor actividad catalítica, respectivamente.



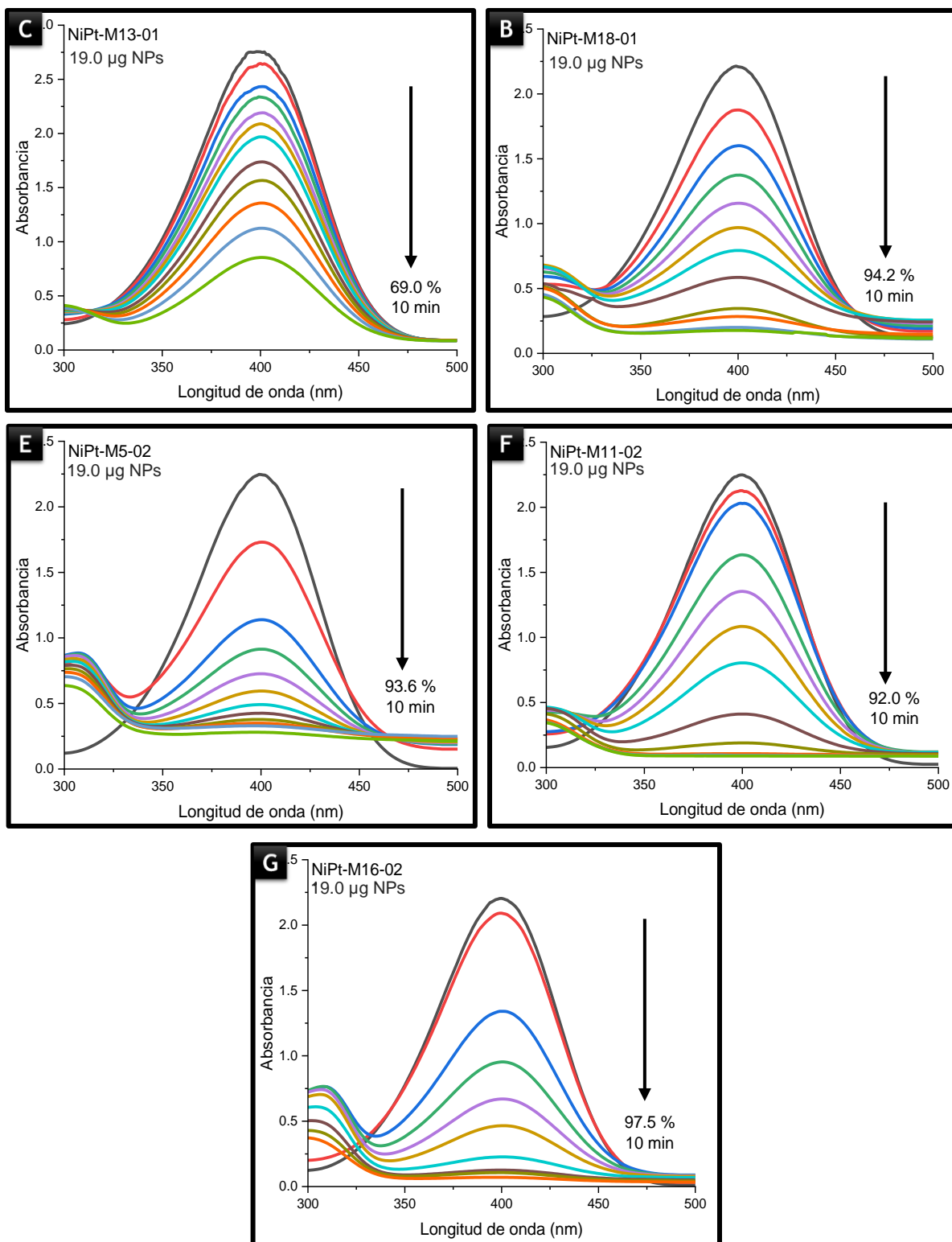


**Figura 59.** Espectros UV-Vis para la degradación de 4-nitrofenol utilizando 5 µL de diferentes sistemas de Ni-Pt BNPs.

Con el doble de cantidad de catalizador, como era de esperarse, los tiempos de degradación disminuyeron, obteniéndose en general conversiones superiores al 90 % en menos tiempo que con 5 µL de NPs. Para este caso, los sistemas con los mejores resultados fueron el M18-01 y M16-02, mientras que los sistemas M4-01 y M13-01 fueron los menos favorecidos (ver **Figura 61**).

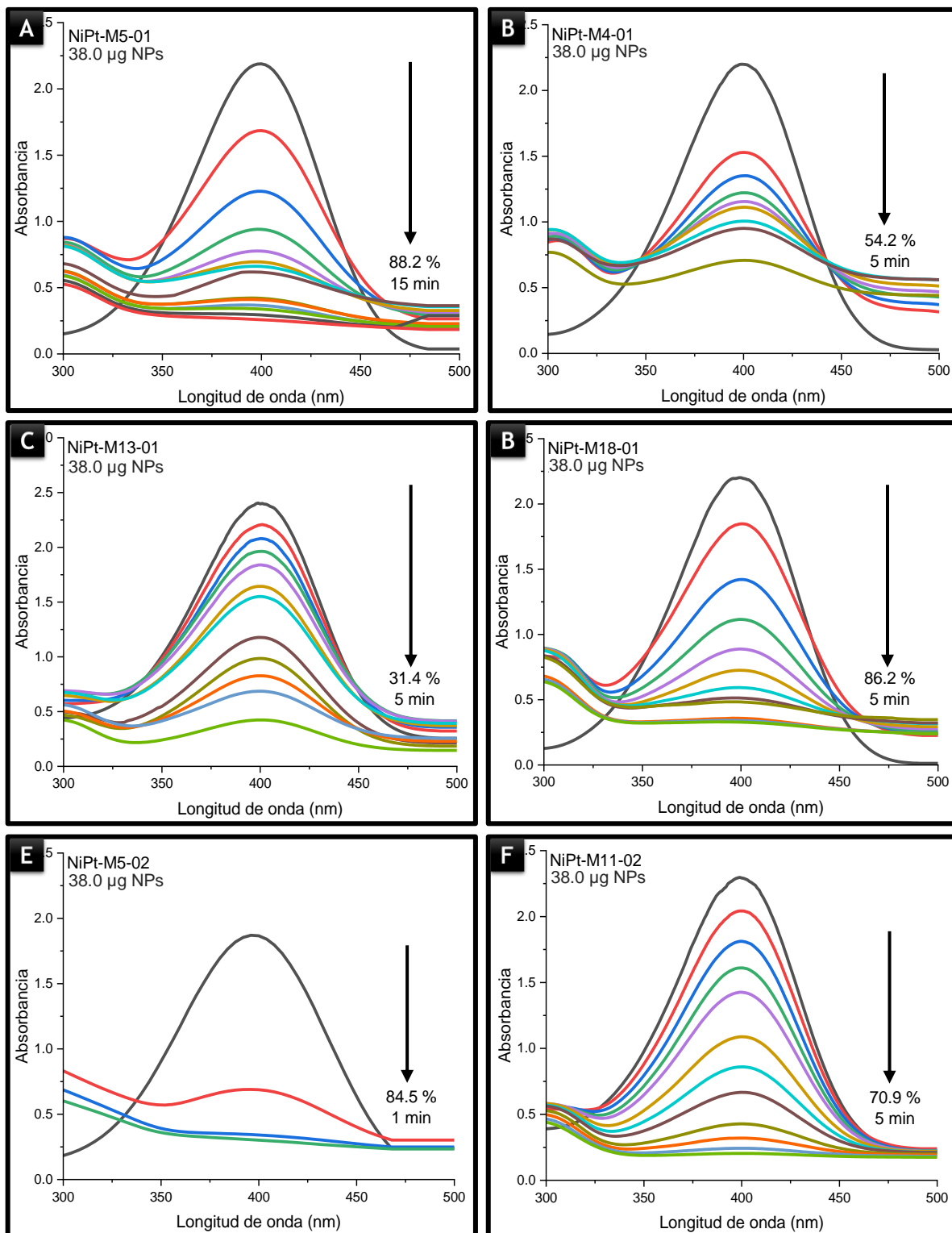


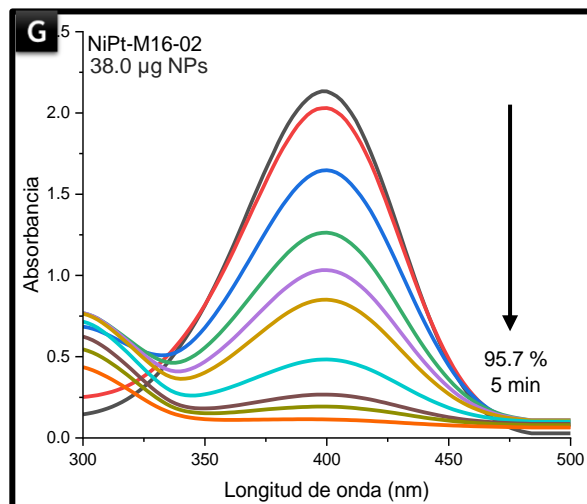




**Figura 60.** Espectros UV-Vis para la degradación de 4-nitrofenol utilizando 10  $\mu\text{L}$  de diferentes sistemas de Ni-Pt BNPs.

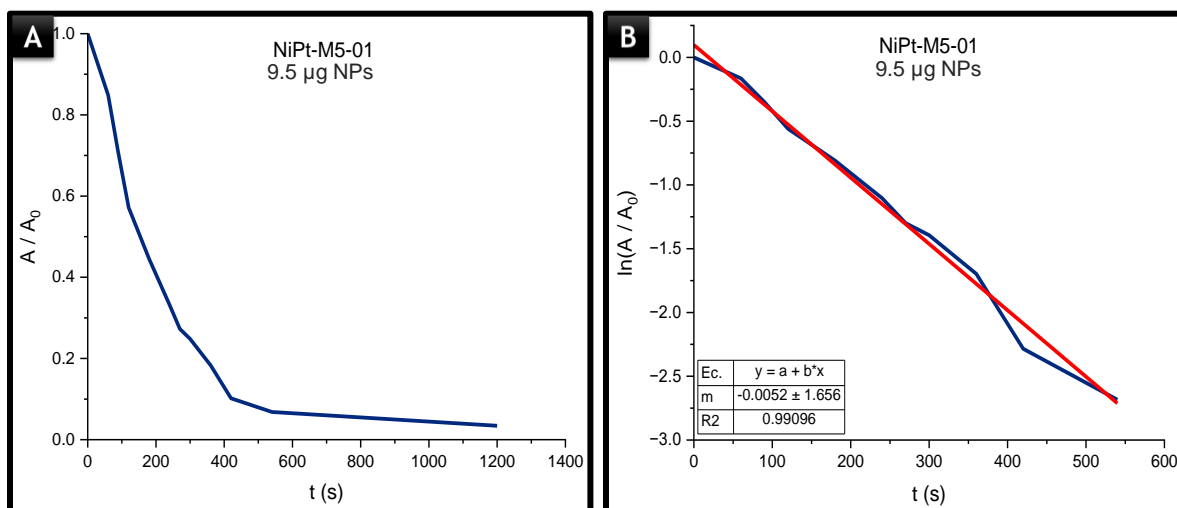
Por último, cuando se agregaron 20  $\mu\text{L}$  de Ni-Pt BNPs, los sistemas que resultaron con la mejor actividad catalítica fueron el M18-01 y M16-02. Por otro lado, los que presentaron la menor actividad fueron el M13-01 y M4-01 (ver **Figura 62**).





**Figura 61.** Espectros UV-Vis para la degradación de 4-nitrofenol utilizando 20 µL de diferentes sistemas de Ni-Pt BNPs.

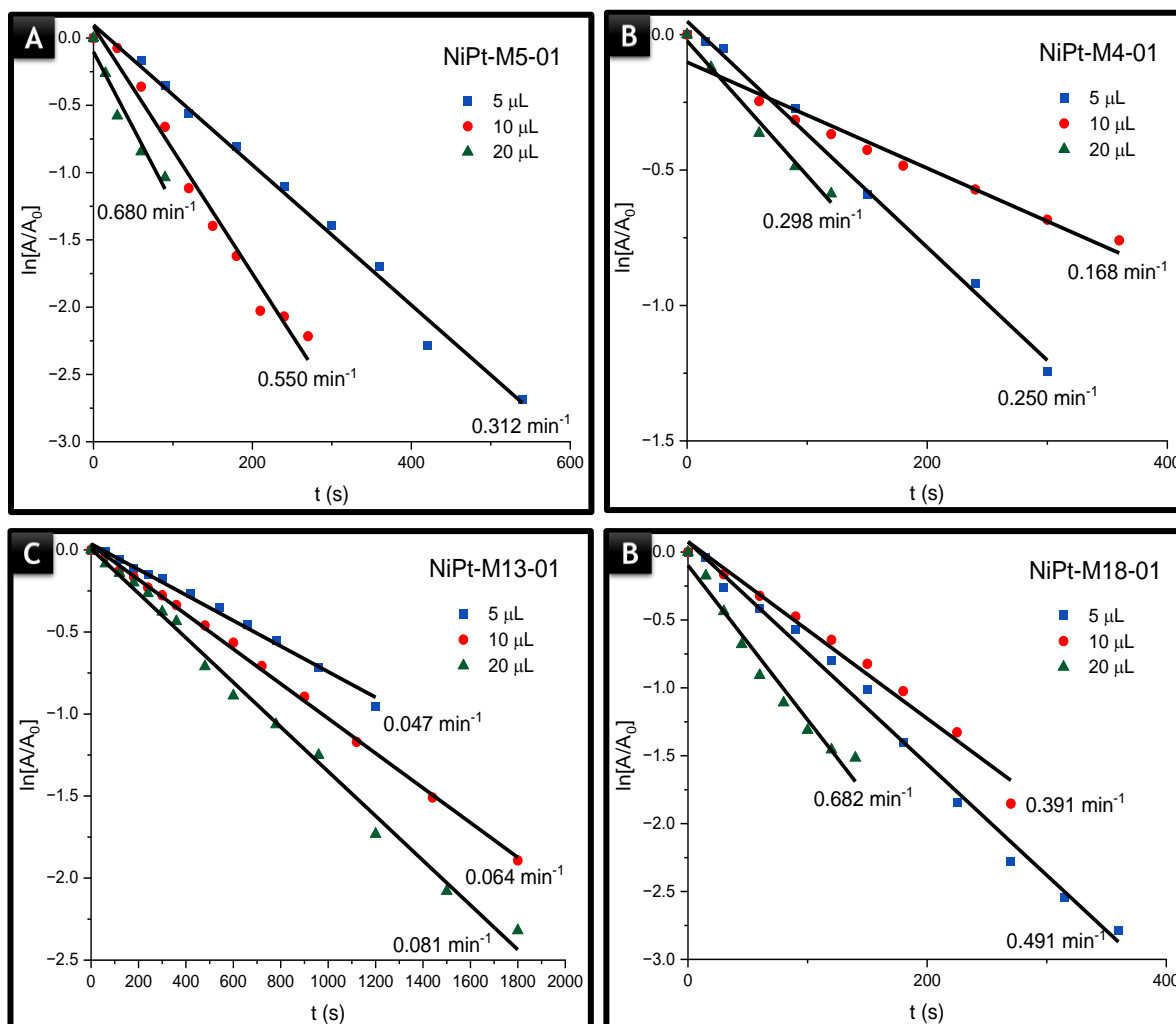
Para todas las gráficas de las figuras anteriores (60-62), se llevó a cabo la determinación del orden de reacción (ejemplo que se mostrará en la **Figura 63** para la síntesis M5-01 con 5µL de NPs), así como de las constantes cinéticas y constantes másicas para determinar los sistemas con mejor actividad catalítica. Cabe mencionar que dichas constantes también consideraron las tres cantidades de NPs mostradas previamente.

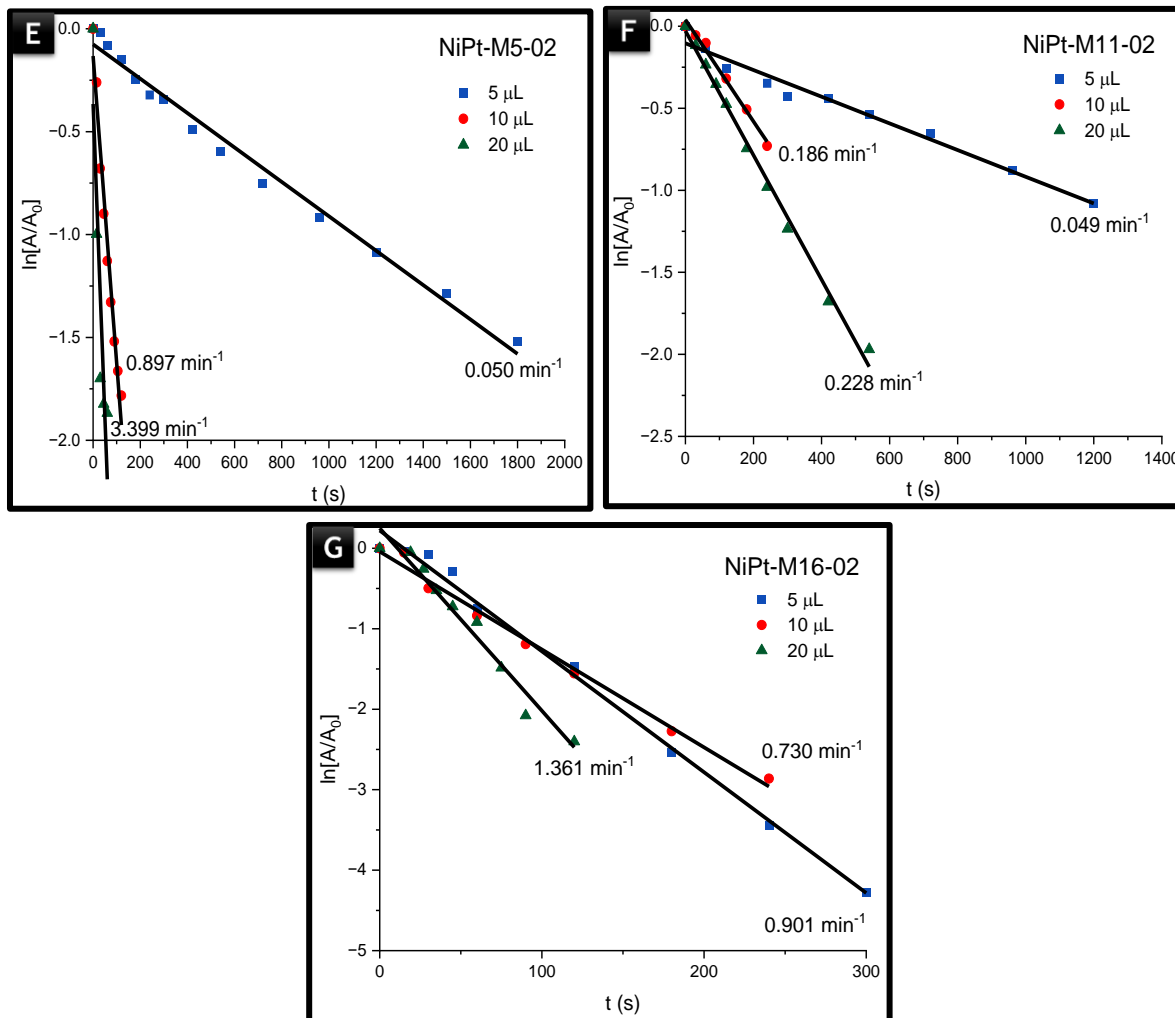


**Figura 62.** Curvas de absorbancia vs tiempo para la determinación del orden de reacción donde A) es una curva tratando los datos como una reacción de orden cero y B) como una reacción de primer orden la cual coincide con la cinética de la degradación de 4-NP.

En los gráficos de la **Figura 64** se puede apreciar con claridad para la mayoría de los sistemas el aumento en las constantes de rapidez de reacción propiciado por una mayor cantidad de nanopartículas agregadas, siendo importante destacar a los sistemas M5-02 y M16-02, ya que

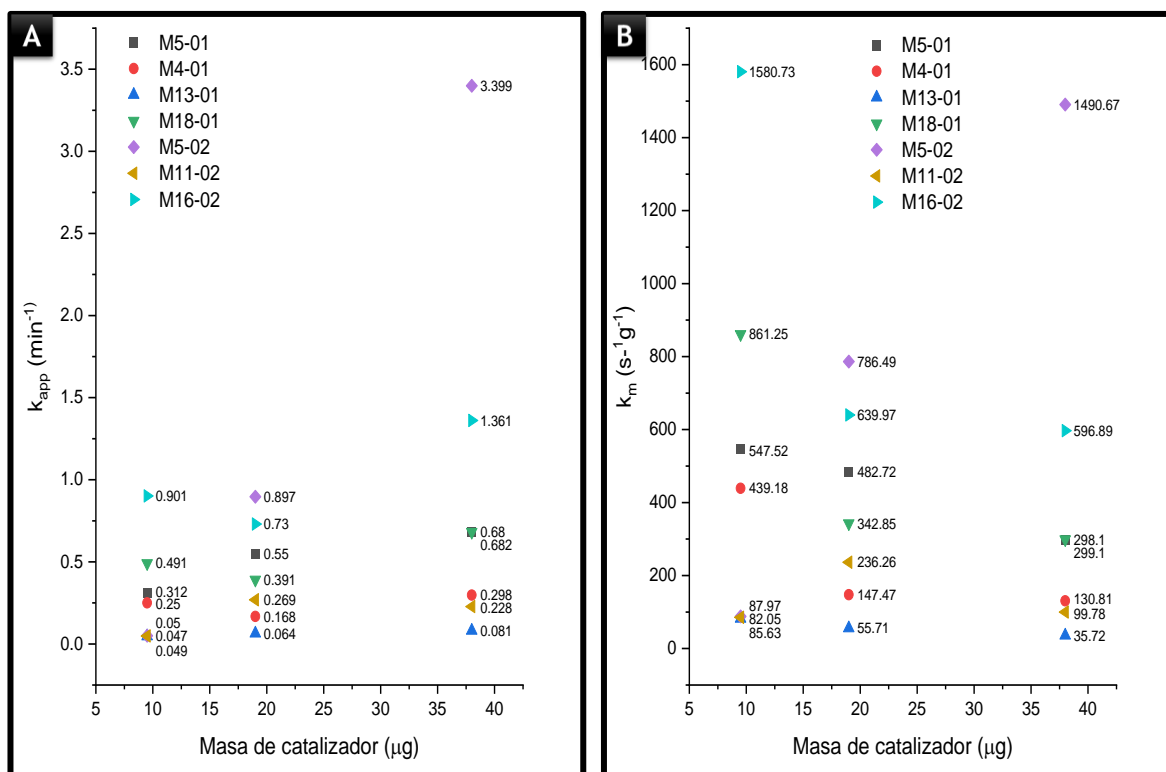
presentaron los valores más altos de todos los sistemas con valores de hasta  $3.399 \text{ min}^{-1}$  y  $1.361 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente, además de que ambos tienen una composición muy similar de ambos metales. Por otro lado y de forma análoga a los gráficos de degradación de 4-NP, los sistemas M13-01 y M11-02 que tienen mayor composición de platino (10 % Ni / 90 % Pt) son los que arrojaron los valores más pequeños.





**Figura 63.** Cambio de las constantes de reacción influenciados por el aumento de la cantidad de estabilizador para los sistemas Ni-Pt.

A pesar de que los valores de las constantes de rapidez aparentes son de gran relevancia para poder comparar las Ni-Pt BNPs con otro tipo de sistemas con los mismos u otros elementos, las constantes másicas (las cuales se presentan a continuación) tienen un mayor impacto, ya que estas consideran la cantidad de catalizador que fue utilizada en una determinada reacción. En las **Figura 65** se muestran los gráficos correspondientes de las constantes aparentes y másicas a manera de resumen, así como una tabla que contiene todos los resultados obtenidos de la degradación de 4-nitrofenol.



**Figura 64.** Constantes aparentes y másicas de los sistemas Ni-Pt para las cantidades agregadas de 5, 10 y 20  $\mu\text{L}$  de NPs.

La **Tabla 14** presenta un resumen de las gráficas mostradas previamente correspondientes a la determinación de la actividad catalítica tanto para los sistemas monometálicos como para los sistemas bimetalicos de Ni-Pt.

Síntesis	Volumen NPs [ $\mu\text{L}$ ]	Masa NPs [ $\mu\text{g}$ ]	Conversión máxima	$k_{\text{app}}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$k_{\text{app}}$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	$k_m$ [ $\text{s}^{-1}\text{g}^{-1}$ ]
Ni	50	95	87.80 %	0.0019	0.114	19.80
Pt	5	9.5	95.42 %	0.0027	0.162	288.67
M4-01	5	9.5	98.18 %	0.0042	0.250	439.18
	10	19	89.80 %	0.0028	0.168	147.47
	20	38	86.29 %	0.0050	0.298	130.81
M5-01	5	9.5	96.58 %	0.0052	0.312	547.52
	10	19	91.60 %	0.0092	0.550	482.72
	20	38	88.19 %	0.0113	0.680	298.10
M13-01	5	9.5	81.69 %	0.0008	0.047	82.05
	10	19	84.93 %	0.0011	0.064	55.71

	20	38	90.17 %	0.0014	0.081	35.72
M18-01	5	9.5	97.93 %	0.0082	0.491	861.25
	10	19	95.04 %	0.0065	0.391	342.85
	20	38	86.18 %	0.0114	0.682	299.10
M5-02	5	9.5	78.15 %	0.0008	0.050	87.97
	10	19	93.58 %	0.0149	0.897	786.49
	20	38	84.55 %	0.0566	3.399	1490.67
M11-02	5	9.5	66.09 %	0.0008	0.049	85.63
	10	19	96.04 %	0.0045	0.269	236.26
	20	38	92.00 %	0.0038	0.228	99.78
M16-02	5	9.5	99.12 %	0.0150	0.901	1580.73
	10	19	97.83 %	0.0122	0.730	639.97
	20	38	95.71 %	0.0227	1.361	596.89

**Tabla 14.** Resumen de resultados obtenidos de las pruebas analíticas de la reacción de degradación de 4-nitrofenol para los sistemas Ni, Pt y Ni-Pt.

Como era de esperarse, la mayoría de los sistemas bimetálicos presentaron constantes con valores mayores a los de los sistemas puros a excepción de los sistemas M13-01 y M11-02; sin embargo, es importante considerar que estos sistemas poseen una cantidad 1.13 veces menor de platino en comparación con el sistema de Pt puro. Por otra parte, los sistemas M5-01, M18-01 y M16-02 fueron los sistemas con las mejores actividades llegando a una conversión de hasta un 99.12 % y un valor de 1580.73 s<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>.

## 5.4 Discusión

Uno de los aspectos más importantes en la producción de las Ni-Pt BNPs por este método y que en general ha sido característico de los métodos de síntesis basados en el uso de algún poliol, es su gran capacidad en el control morfológico, y es que en las series de síntesis de las **Figuras 41, 42 y 49** se puede observar que aunque haya cambios debido a la variación de los parámetros, la diferencia morfológica mantiene congruencia con dichos cambios. [14]

En cuanto a la función que cumple el PDDA en este método, se ha demostrado en publicaciones previas sobre síntesis de coloides de oro y plata [146] [147], que el uso de este polímero resulta en la formación de nanopartículas con una distribución de tamaño estrecha y una gran variedad de morfologías que pueden ser inusuales y que dependen de la cantidad agregada y de otras condiciones de síntesis. Esto se debe a la interacción de cargas positivas y negativas entre los metales y el polímero, dando como resultado una buena estabilidad coloidal, por lo cual se puede deducir que el uso del PDDA es el responsable de la creación de Ni-Pt BNPs con formas tan peculiares y con estabilidad coloidal aun después de permanecer varias semanas en solución. Estas interacciones también podrían explicar la formación de Ni-Pt BNPs con mayor cantidad de protuberancias, generándose nanopartículas más irregulares a medida que se aumenta la cantidad de estabilizador. [146] [148] [147]

Si bien el método utilizado en este trabajo resulta ser eficaz en el control de forma y tamaño, aún hay un reto cuando se buscan composiciones ricas en níquel, como se mostró en la **Tabla 12** para el sistema M14-01, observando el mismo efecto para otros sistemas de composición similar en el **Anexo I**. A medida que aumenta la composición nominal por encima del 60 % de níquel, la diferencia con la composición real va aumentando. La explicación a este fenómeno recae en su potencial de reducción el cual es muy pequeño comparado con el del platino y por lo tanto presenta una mayor resistencia a la reducción. [14] [124] Posibles soluciones a este problema son el cambio de solvente a uno de mayor temperatura de ebullición como el DEG, TEG o TTEG, los cuales por el aumento de suministro de energía favorecerían la reducción del níquel, o bien, la adición de un reductor más potente como el  $\text{NaBH}_4$  que se ha utilizado para la síntesis de Ni NPs. [140]



Otro punto a resaltar es que la pureza del MEG influye en gran manera tanto en la morfología como en el tamaño de las Ni-Pt BNPs, algo que en primera instancia fue totalmente inesperado; sin embargo, realizando un análisis composicional de la síntesis base (M5) para ambos solventes el cual podrá observarse a continuación, se determinó que el porcentaje de agua aumentó de 7.8 % a 11.9 %, lo que equivale a aproximadamente 200  $\mu$ L más de agua para la síntesis con el MEG de grado reactivo (Meyer, 99.5 %) . Recordando lo mencionado sobre las interacciones entre las cargas de los metales y el PDDA, y tomando en cuenta la naturaleza dipolar del agua, es muy probable que esa cantidad favorezca dichas interacciones, generando nanopartículas con formas más protuberantes y de mayor tamaño. [149]

Componente	Composición Meyer (95.0 %)		Composición SA (99.8 %)	
	Masa (g)	%	Masa (g)	%
MEG	4.2180	87.23	4.4311	91.39
H <sub>2</sub> O	0.5762	11.92	0.3762	7.76
PDDA	0.0400	0.83	0.0400	0.83
NiCl <sub>2</sub>	0.0003	0.01	0.0003	0.01
Pt(acac.) <sub>2</sub>	0.0008	0.02	0.0008	0.02

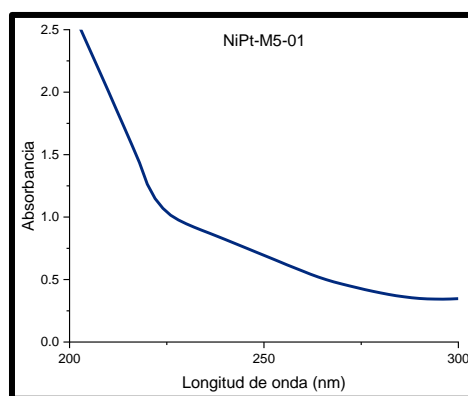
**Tabla 15.** Determinación de la composición química para la síntesis base con los dos tipos de etilenglicol.

Como se demostró en la sección 5.1.2 para la determinación de la composición química, las técnicas de EDS y SAED arrojaron valores muy similares para las ocho muestras, resultando en errores relativos por debajo del 5 %; mientras que los picos resultantes de los análisis EDS corresponden a los valores de energía asociados al níquel y platino. Las distancias interplanares obtenidas de los patrones de difracción para los planos (111), (200) y (220) se sitúan entre las distancias presentes en la literatura para los elementos constituyentes, lo que indica que efectivamente las nanopartículas forman una aleación con estructura cristalina cúbica centrada en las caras, característica de estos elementos. [141] [142] [116]

Debido a la diferencia composicional entre las diversas muestras, es de esperarse que las masas reales también resulten ser distintas dependiendo de las cantidades agregadas de cada sal precursora. Si bien el proceso de lavado de las Ni-Pt BNPs es el paso determinante en el rendimiento de la reacción, es decir, que de no llevarse a cabo de manera cautelosa podría afectar en gran medida la cantidad final obtenida de nanopartículas, la [Tabla 13](#) muestra una

relación importante entre el rendimiento de cada reacción y sus respectivos parámetros de síntesis, pues las síntesis M4-01 y M18-01 que requieren el doble y el cuádruple, respectivamente de cantidad de PDDA que la síntesis base, tienen rendimientos por encima del 90 %. Por otro lado, la M14-01 que en teoría debería generar la menor cantidad de NPs (1.45 mg), produce una cantidad mucho menor, resultado que se puede explicar por la resistencia que tiene el níquel a su reducción. Finalmente, la influencia de la pureza entre solventes también se sustenta con estos resultados, ya que efectivamente el rendimiento es mayor con el etilenglicol de menor pureza, o bien, con mayor cantidad de agua, sustentando su favorecimiento de las interacciones metal-estabilizador.

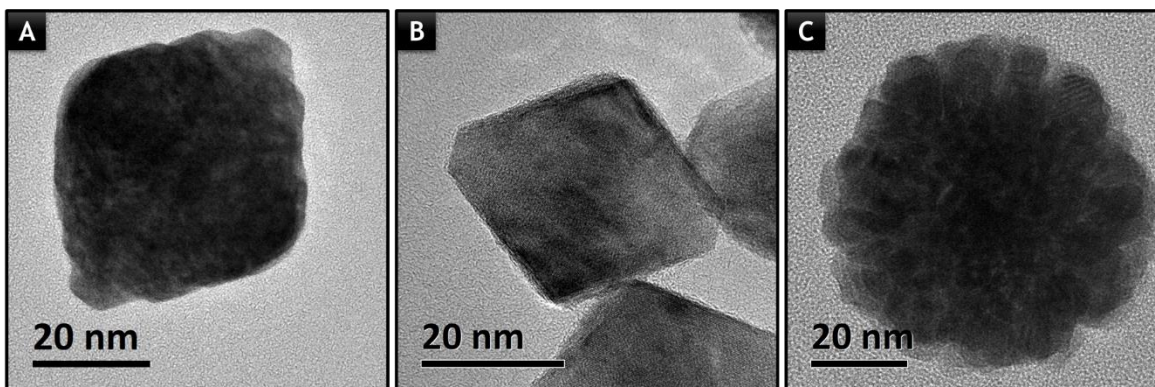
En lo que respecta a los análisis de espectroscopía UV-Vis para la reducción de 4-NP, se comprobó en la [Figura 58](#) la conversión de 4-NP a 4-AP mediante la desaparición y aparición de los picos a 400 nm (ion 4-nitrofenolato) y 295 nm (4-AP), respectivamente. Un reciente estudio sobre esta reacción en presencia de Ag-Au BNPs reportó que después de un tiempo no especificado, además del 4-AP se producen otros compuestos como la 1,4-benzoquinona (BQ) y 1,4-hidroquinona (HQ) en presencia de productos intermedios de  $\text{NaBH}_4$ , aunque estas reacciones dependen de factores como la concentración de  $\text{NaBH}_4$ , la temperatura ambiente e incluso las dimensiones de la cubeta de reacción. [150] En este trabajo, no se identifican dichos subproductos en las reacciones involucradas. Por otro lado, las curvas decadentes entre el rango aproximado de 200-250 nm corresponden a las Ni-Pt BNPs como se comprueba en la [Figura 66](#) antes de iniciar la reacción de reducción de 4-NP.



*Figura 65. Curva de absorción para la síntesis M5-01.*

Morfológicamente hablando, se ha demostrado en diversos estudios que la actividad catalítica de las nanopartículas se ve favorecida cuando presentan protuberancias, poros, superficies de alto índice de Miller, defectos, etc., ya que estas promueven la interacción

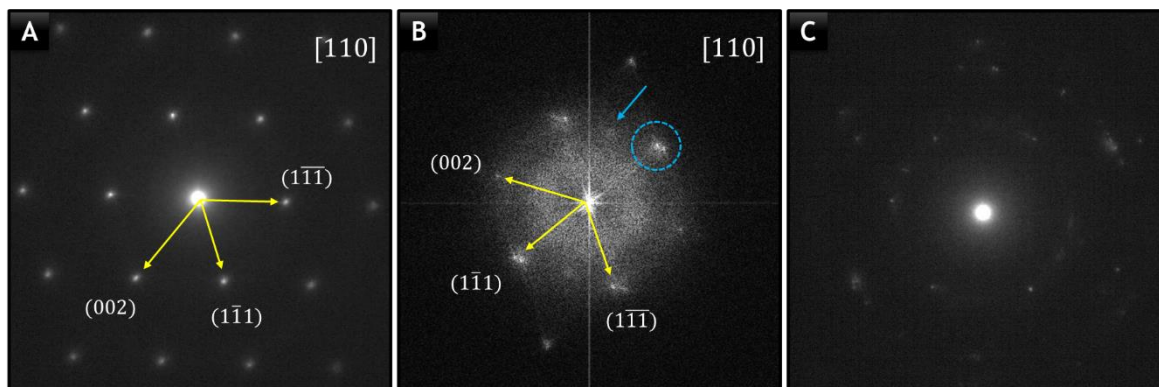
entre los reactivos y el catalizador mediante la aceleración de su adsorción, además de tener un mayor número de sitios activos. [151] [152] Estas características parecen no ser la excepción para las nanopartículas de este trabajo. Para resaltar estas características, se estudiaron a mayor detalle las muestras M5-01, M18-01 y M16-02, que poseen las mejores actividades catalíticas de acuerdo con lo mostrado en las gráficas de las constantes aparente y másica de la [Figura 65](#). En la [Figura 67](#), se presentan imágenes TEM de mayor resolución donde puede apreciarse que hay cambios morfológicos evidentes en cada una de las muestras, variando la geometría de cada una de ellas. El sistema M5-01 presentó el crecimiento piramidal escalonado reportado por Bazán-Díaz y colaboradores, presentando excelente actividad a concentraciones mayores a 15  $\mu\text{g}$ . Por su parte, el M16-02 presentó una morfología totalmente diferente correspondiendo a octaedros truncados con superficies aparentemente más regulares. En cuanto al M18-01, este presentó una geometría que se compone de una estructura policristalina, es decir, parece estar formada por la aglomeración de pequeños cristales.



**Figura 66.** Imágenes de TEM para los sistemas con mayor actividad catalítica. A) M5-01, B) M16-02 y C) M18-01.

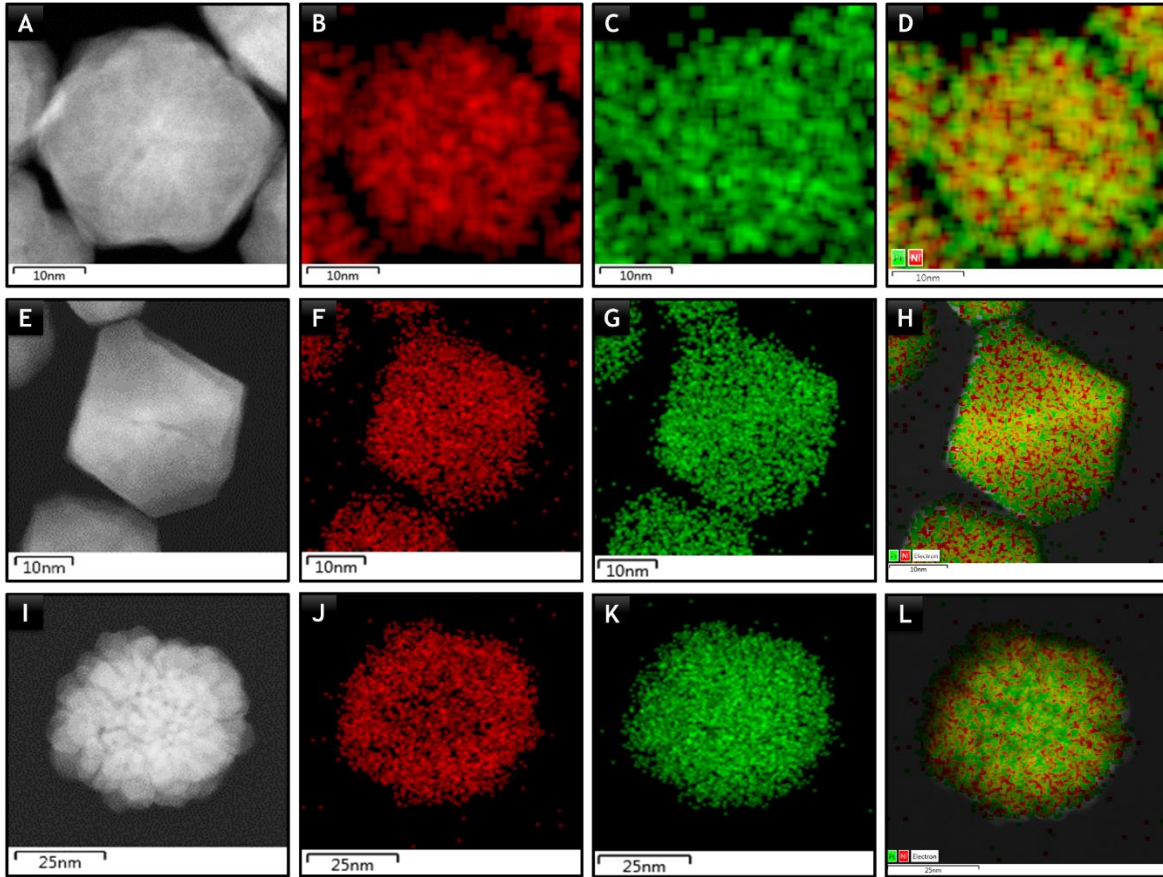
Los patrones SAED pertenecientes a la [Figura 68](#) nos permiten obtener más detalles de la estructura de estas partículas. La NP del sistema M5-01, orientada en el eje de zona [110], refleja la naturaleza monocristalina de las NPs. La NP de la muestra M16-02, también presenta una estructura monocristalina. Sin embargo, se puede apreciar que existe una separación de los planos {111} (indicado por el círculo azul), lo cual indica que hay una separación de fases. De acuerdo con la literatura, la aleación Ni-Pt puede llegar a presentar segregación de Pt hacia la superficie de la NP. [64] Se aprecia también, que existe una reflexión difusa indicada por la flecha azul, lo cual indica que podría haber un ordenamiento

parcial de la estructura. Finalmente, el sistema M18-01 muestra aunque incompletos o no totalmente definidos, anillos de difracción, por lo que se trata de un sistema con NPs policristalinas.



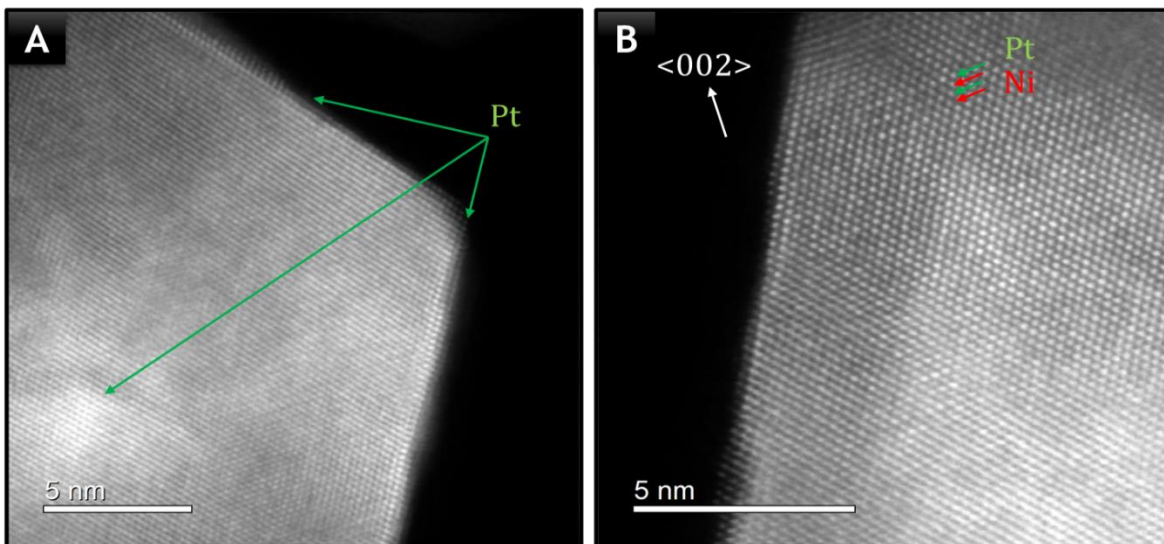
**Figura 67.** Imágenes de SAED para los sistemas con mayor actividad catalítica. A) M5-01, B) M16-02 y C) M18-01.

Los análisis elementales por EDS mostraron que el Ni (color rojo) y el Pt (color verde) forman efectivamente una aleación. La muestra M5-01 (**Figuras 69A, B, C y D**), es consistente con el reporte de Bazán-Díaz, [133] con una composición cercana al Ni<sub>50</sub>-Pt<sub>50</sub>. Por otra parte, la muestra M16-02 (**Figuras 69E, F, G y H**), presentó un ligero incremento en el contenido de Pt (54 %) respecto a la concentración inicial de precursores (50 % cada uno), indicando que el PDDA facilitó la reducción del Ni por lo que al reducir su concentración, menos Ni pudo participar en la formación de las NPs. Para la muestra M18-01 (**Figuras 69I, J, K y L**), los mapas elementales muestran que el centro de la NP se encuentra rica en Pt con una total aleación hacia zonas más superficiales de la NP. La composición promedio fue de 66.7 % Pt-33.3 % Ni. Esta diferencia podría sugerir que al incrementar la concentración de PDDA, la creación de núcleos de Pt es más rápida que la de Ni, facilitando posteriormente la reducción e incorporación de Ni en esos núcleos y la subsecuente aleación y crecimiento de la NP.



**Figura 68.** Imágenes de EDS para los sistemas con mayor actividad catalítica. A) M5-01, B) M16-02 y C) M18-01.

Lo mencionado previamente en los patrones de difracción y análisis EDS se puede sustentar con las imágenes de campo oscuro anular de alto ángulo (HAADF, por sus siglas en inglés) de alta resolución mostradas en la **Figura 70**.



**Figura 69.** Imágenes de TEM de alta resolución (HAADF) para el sistema M16-02.

Se pudo comprobar la segregación de platino hacia la superficie en las imágenes en modo HAADF (contraste Z), debido a que los elementos más pesados son los que brillan más. En la **Figura 70A** las dos capas atómicas más superficiales se componen principalmente de platino. La zona central correspondiente a una faceta {100} (debido a su forma de octaedro truncado) también muestra ser rica en Pt, señaladas con las flechas verdes. En la **Figura 70B** también se puede apreciar la formación parcial de la estructura intermetálica L1<sub>0</sub>, mostrando líneas de columnas atómicas ricas en Pt (indicadas por las flechas verdes) o Ni (indicadas por flechas rojas), intercaladas perpendicularmente a la dirección 002. [153] Este ordenamiento rompe la simetría FCC formando una aleación intermetálica de Ni-Pt (grupo espacial P4/mmm) en este rango de composición. Por otro lado, se ha reportado que la formación de fases intermetálicas puede incrementar la actividad catalítica comparadas con la soluciones sólidas. [57] Esta formación intermetálica parcial, en conjunto con la segregación de Pt hacia la superficie, puede crear una deformación de la red cristalina de las NPs, lo que podría explicar el incremento de su actividad catalítica reflejada en el excelente valor de la constante aparente ( $k_{app}$ ) aun cuando la forma es más regular comparada con las muestras M5-01 y M18-01.

Con respecto a la variación en composición, los sistemas M13-01 y M11-02 con una mínima composición de níquel fueron los que presentaron las menores actividades frente a la reacción estudiada. Sin embargo, la importancia del trabajo sobre estas nanoaleaciones radica en que en comparación con las Ni-Pt BNPs, las similares monometálicas presentaron valores de constantes mucho menores, siendo 27.6 y 1.9 veces menores que el sistema base (níquel y platino, respectivamente), lo cual resulta de suma importancia debido a que sustenta todo el esfuerzo realizado previo y durante la elaboración de la presente.

De igual manera, a pesar de que para efectos de este proyecto se llevó a cabo la degradación de 4-nitrofenol desde 5  $\mu$ L hasta 50  $\mu$ L para los ocho sistemas, únicamente se consideraron las cantidades de 5, 10 y 20  $\mu$ L, ya que incluso a estas bajas concentraciones presentan una muy buena eficiencia de reducción, además de que a causa de que mayores cantidades de Ni-Pt BNPs dificulta el análisis de las constantes de rapidez tanto por el aumento en la absorbancia como por la sumamente rápida reducción del 4-NP que requirió de pocos segundos.

Finalmente, se llevó a cabo una exhaustiva investigación sobre la actividad catalítica de sistemas mono y bimetálicos de níquel y platino de otros trabajos con el propósito de comparar sus propiedades y resultados con las de este trabajo, considerando además catalizadores soportados y no soportados. Dicha información se encuentra disponible en la

**Tabla 16.**

#	Muestra	Forma	Tamaño prom.[nm]	Masa de cat. [µg]	Kapp. [s <sup>-1</sup> ]	Km [s <sup>1</sup> g <sup>-1</sup> ]	Tiempo de reacción [s]	Conv. máx.*	# Ciclos 4-NP	Ref.
<b>Nanopartículas involucradas en este trabajo</b>										
1	Ni-Pt M5-01	Escalonada-Piramidal 1	32.5 ± 4.4 nm	9.5	0.0052	547.52	1200	96.58 %	-	ET*
2	Ni-Pt M4-01	Cúbica	39.3 ± 4.5 nm	9.5	0.0042	439.18	600	98.18 %	-	ET*
3	Ni-Pt M13-01	Escalonada-Piramidal 2	34.2 ± 2.6 nm	9.5	0.0008	82.05	1200	61.39 %	-	ET*
4	Ni-Pt M18-01	Irregular-protuberante	36.7 ± 4.3 nm	9.5	0.0082	861.25	1200	97.93 %	-	ET*
5	Ni-Pt M5-02	Hexagonal	27.7 ± 3.1 nm	9.5	0.0008	87.97	1200	66.24 %	-	ET*
6	Ni-Pt M11-02	Cúbica-redondeada	24.8 ± 2.0 nm	9.5	0.0008	85.63	1200	66.09 %	-	ET*
7	Ni-Pt M16-02	Hexagonal	21.2 ± 1.5 nm	9.5	0.0150	1580.73	1200	99.12 %	-	ET*
8	Ni NPs	Esférica	9.9 ± 4.6 nm	95	0.0019	19.80	1800	87.80 %	-	[140]
9	Pt NPs	Esférica	5.2 ± 0.8 nm	9.5	0.0027	288.67	1200	95.42 %	-	ET*
<b>Nanopartículas de níquel no soportadas</b>										
10	Ni-C NPs	Nanovara	NR*	1000	0.0174	17.41	60	93.00 %	5	[154]
11	CTAB Ni NPs	Esférica-irregular	150.0 nm	3000	0.0010	0.33	960	NR*	3	[155]
12	PEG Ni NPs	Cuasi-esférica	125.0 nm	3000	0.0013	0.43	960	NR*	NR*	[155]
13	Gelatin Ni NPs	Copo de nieve	100.0 nm	3000	0.0018	0.60	960	NR*	NR*	[155]
14	CTAB + PEG Ni NPs	Esférica	75.0 nm	3000	0.0027	0.90	960	NR*	NR*	[155]
15	CTAB + Gelatin Ni NPs	Nanovara	20.0 nm	3000	0.0024	0.80	960	NR*	NR*	[155]
16	Ni-SiO <sub>2</sub>	Esférica-irregular	50.0 nm	1000	0.0011	1.133	960	NR*	5	[156]
17	Ni NPs	Esférica	193.0 nm	1800	0.0014	0.78	180	97.00 %	NR*	[157]
18	Ni NPs	Esférica	8.0 nm	500	0.0007	1.40	480	53.80 %	NR*	[158]
19	Ni NPs	Esférica	60.0 ± 9.3 nm	90000	0.0001	0.002	7200	80.10 %	NR*	[159]
<b>Nanopartículas de níquel soportadas</b>										
20	Ni/SNT	Nanotubular	≈ 6.5 nm	920	0.0840	91.30	60	≈ 100.00 %	10	[160]
21	Ni/p (AMPS)	Esférica	50.0-100.0 nm	5920	0.0009	0.16	3600	100.00 %	5	[161]
22	RGO/Ni	Esférica-irregular	2.0-4.0 nm	6500	0.0002	0.04	8400	NR*	NR*	[162]
23	Ni-AG-sponge	Irregular-porosa	< 100.0 nm	638	0.0026	4.12	480	95.00 %	5	[163]
24	Ni/ZnO	Nanocable	57.0 nm	1000	0.0017	1.68	1800	> 90.00 %	5	[164]

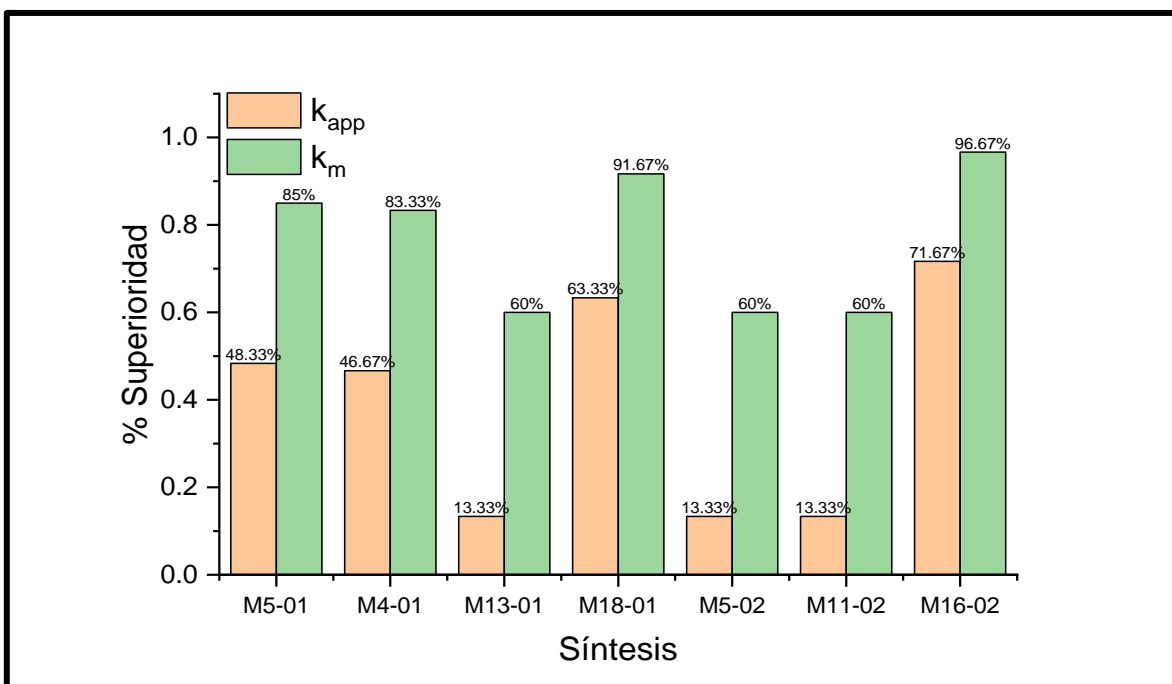
25	DE/Ni/N-C-800	Amorfa	20.3 nm	654.6	0.0350	53.47	90	100.00 %	10	[165]
26	Ni/NCMTs	Microtubular	≈ 20.0 nm	41	0.0057	139.0	480	≈ 100.00 %	5	[166]
27	Ni/SiO <sub>2</sub> -C	Esférica	10.0 nm	140	0.0052	37.1	600	≈ 100.00 %	6	[167]
28	Ni/MnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -C	Hojuela	≈ 7.0 nm	39.4	0.0054	13.7	600	100.00 %	8	[168]
29	Ni/C	Esférica	≈ 10.0 nm	249	0.0075	30.12	360	≈ 100.00 %	6	[169]
<b>Nanopartículas de platino no soportadas</b>										
30	SA-Pt NPs	Cuadrada / Esférica	2.0 ± 0.1 nm	80	0.0600	750.00	240	100.00 %	5	[170]
31	C-Pt NPs	Esférica	6.0 ± 1.0 nm	71	0.0005	7.00	3600	> 90.00 %	NR*	[171]
32	P-Pt NPs	Esférica	6.0 ± 1.0 nm	286	0.0300	105.00	60	> 90.00 %	NR*	[171]
33	Pt NPs	Floral	21.0 nm	100	0.0007	7.00	≈ 6000	100.00 %	5	[172]
34	GG-s-Pt NPs	Esférica	6.2 nm	48	0.0083	170.18	240	97.00 %	NR*	[96]
35	Pt NPs	Esférica	5.0 nm	5000	0.0021	0.41	960	NR*	NR*	[173]
36	Pt NPs	Nanotubo	≈ 49.0 nm	15	0.0033	222.22	600	≈ 99.00 %	6	[174]
37	Pt NPs	Nanoclúster	< 10.0 nm	1000	0.0004	0.41	2700	NR*	NR*	[175]
38	Pt NPs	NR*	5.2 nm	50000	0.0350	0.70	180	100.00 %	NR*	[176]
39	Pt NPs	NR*	20 ± 2.5 nm	4	0.0001	31.25	1800	< 20.00 %	NR*	[177]
<b>Nanopartículas de platino soportadas</b>										
40	meso-CeO <sub>2</sub> /Pt NPs	Esférica	4.0 nm	300	0.0060	20.00	480	> 90.00 %	5	[178]
41	nano-CeO <sub>2</sub> /Pt NPs	Hojuela	10.0 nm	300	0.0041	13.67	720	> 90.00 %	-	[178]
42	Pt/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Floral	1.5 nm	5000	0.0040	0.80	720	100.00 %	10	[179]
43	Pt/BBSiO <sub>x</sub>	Esférica	≈ 2.25 nm	240	0.0120	50.00	180	100.00 %	8	[180]
44	Pt/EMSiO <sub>x</sub>	Esférica	≈ 2.25 nm	240	0.0240	100.00	80	100.00 %	8	[180]
45	Pt/HRSiO <sub>x</sub>	Esférica	≈ 2.25 nm	240	0.0290	120.00	105	100.00 %	8	[180]
46	Pt/SnO <sub>2</sub>	Nanoclúster	< 1.5 nm	53.32	0.0297	557.00	120	100.00 %	7	[181]
47	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -PDA-Pt	Esférica	50.0 nm	5.6	0.0023	410.71	840	93.00 %	12	[182]
48	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pt-DSL-Pt	Elipsoidal	2.0 nm	500	0.0063	12.60	480	100.00 %	6	[183]
49	Pt/C	Esférica	1.7 nm	28.5	0.0032	111.11	1080	> 95.00 %	5	[184]
<b>Nanopartículas bimetalicas Ni-X o X-Pt no soportadas</b>										
50	Pd-Pt	Nanotubo	≈ 57.0 nm	15	0.0083	555.56	420	≈ 100.00 %	6	[174]
51	Ni-Cu	Esférica	15.2 nm	2000	0.0220	11.00	180	100.00 %	6	[185]
52	Ni <sub>25</sub> -Cu <sub>75</sub>	Esférica	102.0 nm	2000	0.0049	2.45	780	100.00 %	6	[186]
53	Au-Pt	Esférica	3.9 ± 1.3 nm	50000	0.1087	2.17	120	100.00 %	NR*	[176]
54	Ni <sub>96</sub> -Pt <sub>4</sub>	NR*	19.0 ± 3.0 nm	4	0.0019	483.33	1800	100.00 %	NR*	[177]
55	Pd-Pt	Copo de nieve	3.8 nm	4	0.0005	131.00	6600	100.00 %	6	[187]
56	Ni-Cu-GP	Esférica	68.0 nm	10000	0.0061	610.00	420	97.00 %	5	[188]
57	Ag-Pt	Ramificada	185.47 nm	50	0.0059	118.33	480	> 90.00 %	5	[189]
58	Ag-Pt	Esférica	≈ 4 nm	4.53	0.0590	13600	1200	100.00 %	NR*	[190]
59	Au-Pt	NR*	NR*	14.7	0.0016	108.83	2400	≈ 95.00 %	NR*	[190]
<b>Nanopartículas bimetalicas Ni-X o X-Pt soportadas</b>										
60	Cu-Pt/Y	Cuasi-esférica	6.0 nm	20000	0.0022	0.11	1200	NR*	NR*	[191]
61	Ni-Cu-NWs/G	Nanocable	80.0 nm	200	0.0193	96.83	180	98.25 %	6	[192]
62	Ag-Pt/CeO <sub>2</sub>	NR*	15.0-18.0 nm	513	0.0240	46.78	180	100.00 %	NR*	[193]



63	Co-Pt/CNF	Nanofibra	20.0 nm	1000	0.0286	28.60	98	100.00 %	5	[194]
64	Ag-Pt/MWCNTs	Esférica	2.9 nm	5000	0.0108	2.16	1800	≈ 100.00 %	3	[195]
65	Co-Pt NDs/N-rGO	Nanodentrita	26.3 nm	15	0.0012	1890	540	≈ 100.00 %	7	[196]
66	Cu-Pt-HNT	Nanotubo	3.0 ± 0.6 nm	25	0.0062	247	500	≈ 100.00 %	NR*	[197]
67	Cu <sub>3</sub> -Pt-HNT	Nanotubo	3.1 ± 0.6 nm	20	0.0210	1068	250	≈ 100.00 %	5	[197]
68	Cu <sub>3</sub> -Pt-HNT-200	Nanotubo	2.8 ± 0.4 nm	9.2	0.0110	1190	> 400	≈ 100.00 %	NR*	[197]
69	Cu <sub>3</sub> -Pt-HNT-400	Nanotubo	2.7 ± 0.6 nm	1.9	0.0228	1222	250	≈ 100.00 %	NR*	[197]

**Tabla 16.** Tabla resumen comparativa de las propiedades de catalizadores entre sistemas Ni, Pt y Ni-Pt.

Finalmente, con base en la información previa, se realizó una gráfica adicional (**Figura 71**), la cual se desarrolló comparando las actividades catalíticas, esto es constantes aparentes y másicas de cada sistema de este trabajo con otros ya reportados previamente, los cuales que pueden ser monometálicos de níquel o platino tanto soportados como no soportados, así como bimetálicos de distintos metales igualmente soportados y sin soporte. El porcentaje asociado a cada sistema de Ni-Pt BNPs representa la cantidad de sistemas ya reportados que tienen una constante aparente o másica menor sobre el total de los sistemas investigados, por ejemplo, el sistema M18-01 es catalíticamente más activo en la degradación de 4-nitrofenol que el 96.67 % del total de los sistemas ya presentes en publicaciones previas.



**Figura 70.** Superioridad porcentual de los valores de las constantes aparentes y másicas de los sistemas de Ni-Pt BNPs con respecto a los de la literatura.

## Capítulo 6: Conclusiones y perspectivas

### 6.1 Conclusiones

Se sintetizaron nanopartículas bimetálicas de níquel-platino tomando como base el sistema reportado por Bazán y colaboradores el cual fue producido mediante una ligera variación del método del poliol utilizando dos tipos de monoetilenglicol de diferente pureza como solventes y el polímero conocido como PDDA que fungió como agente protector y estabilizador de las nanopartículas, llevándose a cabo una amplia exploración de configuraciones y generándose nanopartículas con formas cuasi esféricas, cúbicas, escalonadas-piramidales, irregulares-protuberantes y octaédricas truncadas con estabilidad coloidal y un rango de diámetros entre  $27.1 \pm 4.8$  nm y  $73.5 \pm 8.6$  nm, resultados que fueron determinados mediante el análisis de imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.

A partir de la técnica de espectroscopía de dispersión de energía y de la manipulación de las imágenes de difracción de electrones de área seleccionada, y haciendo uso de la ley de Vegard, se determinaron las composiciones elementales de los sistemas monometálicos sintetizados, los cuales fungieron como controles para poner en evidencia la correcta determinación de la composición de los similares bimetálicos utilizando los respectivos valores de las distancias interplanares, obteniéndose valores de composición de níquel entre 11.20 % y 66.70 %.

Debido a la resistencia que presenta el níquel a la reducción, la diferencia entre la composición nominal y la real fue cada vez mayor a medida que se aumentó la composición nominal de níquel. Por su parte, la variación de la cantidad de PDDA influyó en la morfología y cantidad obtenida de Ni-Pt BNPs de tal manera que entre mayor fue la cantidad del estabilizador, mayor fue la cantidad de nanopartículas obtenidas, obteniendo consecuentemente una solución coloidal cada vez más oscura y reflejándose dicho resultado en el rendimiento de cada reacción. Con respecto a la pureza del solvente, entre mayor fue la pureza del monoetilenglicol, menor cantidad de protuberancias se formaron debido a la falta de interacciones de cargas entre el metal y el polímero.

En cuanto a los análisis por espectroscopía UV-Vis, se determinó que los sistemas con mayor actividad catalítica en la reducción de 4-NP tienen una estrecha relación con propiedades como un gran número de protuberancias, naturaleza porosa, formación de fases intermetálicas y segregación del platino hacia la superficie, siendo los sistemas M5-01, M18-01 y M16-02 aquellos sistemas con las mayores actividades catalíticas con porcentajes de degradación de 96.58 %, 97.93 % y 99.12 %, respectivamente, presentando constantes de rapidez mayores que el 85.00 % de todos los sistemas pertenecientes a otras publicaciones sobre nanopartículas monometálicas y bimetálicas de níquel y platino.

## 6.2 Perspectivas

Si bien es conocido que el estudio de las nanoaleaciones ha seguido incrementando en los últimos años, en lo que respecta al sistema de níquel-platino, a pesar de que se tiene información desde hace más de una década, aún existe toda una serie de posibilidades que se pueden explorar en cuanto a los parámetros de reacción con el fin de obtener Ni-Pt BNPs con propiedades diferentes.

Además de la reducción de 4-nitrofenol, los sistemas de este trabajo también podrían ser objeto de estudio para la degradación de otros contaminantes como el azul de metileno, rodamina B y violeta cristal o inclusive mezclas de estos como se ha reportado en trabajos previos para sistemas en los que tanto el níquel como el platino han formado parte de dichos sistemas. [163][170] Otra aplicación potencial para la cual el equipo de trabajo de esta línea de investigación tiene destinado el sistema Ni-Pt es su uso como catalizadores en las celdas de combustible tipo PEM, más específicamente como propiciadores de la semirreacción de oxidación de hidrógeno.

Por último, durante el desarrollo de este proyecto se sintetizaron Ni-Pt BNPs con otros solventes como dietilenglicol y trietilenglicol los cuales poseen puntos de ebullición más altos y para los cuales aún se continuarán realizando experimentaciones con el propósito de aumentar el número de exploraciones a este sistema bimetálico y determinar posteriormente alguna aplicación potencial para estos sistemas.

# Referencias

- [1] J. E. Hulla, S. C. Sahu and A. W. Hayes, "Nanotechnology: History and future," *Human and Experimental Toxicology*, vol. 34, no. 12, pp. 1318-1321, 2015.
- [2] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani and F. Rizzolio, "The History of Nanoscience and Nanotechnology: From Chemical–Physical Applications to Nanomedicine," *Molecules*, vol. 25, no. 1, p. 112, 2019.
- [3] S. A. Afolalu, O. M. Ikumapayi, O. R. Oloyede, T. S. Ogedengbe and A. T. Ogundipe, "Advances in Nanotechnology and Nanoparticles in the 21st Century – An Overview," in *Industrial Engineering and Operations Management African Conference Proceedings*, Nsukka, 2022.
- [4] J. Jeevanandam, A. Barhoum, Y. S. Chan, A. Dufresne and M. K. Danquah, "Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, no. 9, pp. 1050-1074, 2018.
- [5] N. Venkatesh, H. K. Kumar, H. Bhowmik and A. Kuila, "Metallic Nanoparticle: A Review," *Biomedical Journal of Scientific & Technical Research*, vol. 4, no. 2, pp. 3765-3775, 2018.
- [6] G. Sharma, D. Kumar, A. Kumar, A. H. Al-Muhtaseb, D. Pathania, M. Naushad and G. T. Mola, "Revolution from monometallic to trimetallic nanoparticle composites, various synthesis methods and their applications: A review," *Materials Science and Engineering*, vol. 71, no. 1, pp. 1216-1230, 2017.
- [7] R. Mendoza-Cruz, L. Bazán-Díaz, J. J. Velázquez-Salazar, J. E. Samaniego-Benitez, F. M. Ascencio-Aguirre, R. Herrera-Becerra, M. José-Yacamán and G. Guisbiers, "Order-Disorder Phase Transitions in Au-Cu Nanocubes From Nano-Thermodynamics to Synthesis," *Nanoscale*, vol. 9, no. 1, pp. 9267-9274, 2017.
- [8] G. Sharma, A. Kumar, S. Sharma, M. Naushad, D. R. Prakash, Z. A. Allothman and G. T. Mola, "Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review," *Journal of King Saud University - Science*, vol. 31, no. 2, pp. 257-269, 2019.
- [9] R. Hassan, F. Yasmin, F. N. Khayrun, S. Rahman, S. Uddin and S. Bhowmik, "Synthesis and Applications of Nickel Nanoparticles (NiNPs)- Comprehensive Review," *Journal of Ultra Chemistry*, vol. 19, no. 1, pp. 9-37, 2023.
- [10] H. Ma, H. Wang and C. Na, "Microwave-assisted optimization of platinum-nickel nanoalloys for catalytic water treatment," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 163, pp. 198-204, 2015.
- [11] O. G. Rosado, B. Escobar, M. A. M. Valenzuela, R. Barbosa and G. Y. Verde, "Síntesis de nanopartículas Pt-Ni soportadas sobre nanotubos de carbono multicapa para la electro-oxidación del metanol," *Química Hoy*, vol. 5, no. 4, pp. 1-5, 2015.
- [12] G. Somasundaram, S. Balasubramanian, T. Vaiyapuri, S. Muthiah, S. J. Ramalingam, N. Nesakumar, S. Shanmugam and G. B. Mahendran, "Electrochemical Detection of 4-Nitrophenol Using A Screen-Printed Carbon Electrode Modified by Rod-Shaped Nickel Oxide Nanoparticles," *ChemistrySelect*, vol. 8, no. 9, pp. 1-17, 2023.
- [13] Y. R. Mejía and B. N. K. Reddy, "Reduction of 4-nitrophenol using green-fabricated metal nanoparticles," *RSC Advances*, vol. 12, no. 29, pp. 18661-18675, 2022.
- [14] F. Fiévet, S. Ammar-Merah, R. Brayner, F. Chau, M. Giraud, F. Mammeri, J. Peron, J. Y. Piquemal, L. Sicard and G. Viau, "The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions," *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 14, pp. 5187-5233, 2018.
- [15] F. C. Adams and C. Barbante, "Nanoscience, nanotechnology and spectrometry," *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 86, pp. 3-13, 2013.
- [16] V. Balzani, "Nanoscience and Nanotechnology: A Personal View of a Chemist," *Small*, vol. 1, no. 3, pp. 278-283, 2005.
- [17] G. F. Aguayo, R. E. Zarzuela and R. J. R. Lama, "Nanotecnología y nanoquímica," *Sevilla Técnica*, vol. 36, pp. 28-37, 2011.
- [18] J. Behari, "Principles of nanoscience: An overview," *Indian Journal of Experimental Biology*, vol. 48, no. 10, pp. 1008-1019, 2010.
- [19] E. G. Barrillon, *Comptes Rendus des Séances de la Onzième Conférence Générale des Poids et Mesures*, Paris, 1960.
- [20] R. J. C. Brown, "A further short history of the SI prefixes," *Metrologia*, vol. 60, no. 1, p. 013001, 2023.
- [21] D. B. Newell and E. Tiesinga, *The International System of Units (SI)*, National Institute of Standards and Technology, 2019.
- [22] Y. Al-Douri, *Nanomaterials*, Singapore: Springer, 2022.
- [23] S. B. Prasad, *Nanostructured Materials and Their Applications*, Singapore: Springer, 2021.
- [24] I. Voskos, E. Vika and E. Mantzourani, "Strontium isotopes and human mobility in Ceramic Neolithic-Middle Chalcolithic Cyprus (ca. 5200/5000–3000/2800 BC): a pilot study," *AURA*, vol. 4, pp. 207-224, 2021.
- [25] G. Rytwo, "Clay Minerals as an Ancient Nanotechnology: Historical Uses of Clay Organic Interactions, and Future Possible Perspectives," *N/D*, pp. 15-17, 2008.
- [26] F. J. Heiligtag and M. Niederberger, "The fascinating world of nanoparticle research," *Materials Today*, vol. 16, no. 7-8, pp. 262-271, 2013.
- [27] P. Walter, E. Welcomme, P. Hallégot, N. J. Zaluzec, C. Deeb, J. Castaing, P. Veyssièrre, R. Brèniaux, J. Lévêque and G. Tsoucaris, "Early Use of PbS Nanotechnology for an Ancient Hair Dyeing Formula," *Nano Letters*, vol. 6, no. 1, pp. 2215-2219, 2006.
- [28] D. Schaming and H. Remita, "Nanotechnology: from the ancient time to nowadays," *Found Chem*, vol. 17, pp. 187-205, 2015.

- [29] I. Angelini, "Archaeometry of Bronze Age and Early Iron Age Italian Vitreous Materials: A Review," in *Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry*, Siena, 2008.
- [30] N. Brun, L. Mazerolles and M. Pernot, "Microstructure of opaque red glass containing copper," *Journal of Materials Science Letters*, vol. 10, pp. 1418-1420, 1991.
- [31] R. Guttula, L. P. Kishore and V. N. Lakshmi, "Review on History and Evolution of Nanoparticles and Applications in Various Fields," *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET)*, vol. 8, no. 12, 2020.
- [32] T. Pradell, A. Climent-Font, J. Molera, A. Zucchiatti, M. D. Ynsa, P. Roura and D. Crespo, "Metallic and nonmetallic shine in luster: An elastic ion backscattering study," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 101, p. 103518, 2007.
- [33] C. P. Poole and F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*, Hoboken: Wiley-Interscience, 2003.
- [34] M. Reibold, P. Paufler, A. A. Levin, W. Kochmann, N. Pätzke and D. C. Meyer, "Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre," *Nature*, vol. 444, p. 286, 2006.
- [35] G. Palazzo, G. Valenza, M. Dell'Aglio and A. De Giacomo, "On the stability of gold nanoparticles synthesized by Laser Ablation in Liquids," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 489, pp. 47-56, 2017.
- [36] M. Yafout, A. Ousaid, Y. Khayati and I. S. E. Otmami, "Gold nanoparticles as a drug delivery system for standard chemotherapeutics: A new lead for targeted pharmacological cancer treatments," *Scientific African*, vol. 11, p. e00685, 2021.
- [37] M. Daniel and D. Astruc, "Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology," *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 293-346, 2004.
- [38] L. B. Hunt, "The True Story of Purple of Cassius," *Gold Bulletin*, vol. 9, no. 4, pp. 134-139, 1976.
- [39] E. A. Hauser, "The historical background of colloid chemistry," *Journal of Chemical Education*, vol. 27, no. 5, pp. 264-266, 1950.
- [40] E. A. Hauser, "Aurum Potabile," *Journal of Chemical Education*, vol. 27, no. 5, pp. 456-458, 1950.
- [41] F. Habashi, "Purple of Cassius: Nano Gold or Colloidal Gold?," *European Chemical Bulletin*, vol. 5, no. 10, pp. 416-419, 2016.
- [42] M. Faraday, "Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 147, pp. 145-181, 1857.
- [43] B. R. Masters, *Superresolution Optical Microscopy*, Springer, 2020.
- [44] K. Winkelmann and B. Bhushan, *Global Perspectives of Nanoscience*, Springer, 2016.
- [45] R. G. Fonseca, J. Thaler, L. B. P. Rodrigues, M. R. Geraldo, E. S. Silveira, J. F. Meis, P. L. Aparecido, J. A. G. Bezerra and V. V. Aparecida, "Nanotechnology on agent identification, diseases diagnosis and therapeutic approaches," *Biotechnology Research and Innovation*, vol. 5, no. 2, pp. 1-14, 2021.
- [46] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, "C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, no. 14, pp. 162-163, 1985.
- [47] D. Fanfair, S. Desai and C. Kelty, "The early history of nanotechnology," pp. 1-15, 2007.
- [48] S. Lijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [49] S. J. Tutor, R. V. Velasco and D. J. M. Martínez, "Una Tecnología del Presente y del Futuro: Nanotecnología," *Journal Boliviano de Ciencias*, vol. 8, no. 23, pp. 7-13, 2011.
- [50] A. E. Sobolev, V. I. Lutsik, T. A. Gorbunova and N. N. Raklistova, "School/University Collaboration for the Study of Nanotechnology: Russian Experience," in *New Perspectives in Science Education*, Russia.
- [51] A. Hullmann, *European activities in the field of ethical, legal and social aspects (ELSA) and governance of nanotechnology*, 2008.
- [52] J. R. Lead, S. H. Doak and M. J. D. Clift, *Nanotoxicology in Humans and the Environment*, Springer, 2021.
- [53] M. E. Vance, T. Kuiken, E. P. Vejerano, S. P. McGinnis, M. F. Hochella, D. Rejeski and M. S. Hull, "Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 5, pp. 1769-1780, 2015.
- [54] The Nanodatabase, "The Nanodatabase," 2023. [Online]. Available: <https://nanodb.dk/en/analysis/consumer-products/#chartHashsection>. [Accessed 19 07 2023].
- [55] StatNano, "Nanotechnology Products Database," 2023. [Online]. Available: <https://product.statnano.com/>. [Accessed 19 07 2023].
- [56] T. Saleh, "Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 20, p. 101067, 2020.
- [57] J. T. L. Gamler, H. M. Ashberry, S. E. Skrabalak and K. M. Koczkur, "Random Alloyed versus Intermetallic Nanoparticles: Comparison of Electrocatalytic Performance," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 40, pp. 1-19, 2018.
- [58] J. Zhang, M. R. Langille and C. A. Mirkin, "Synthesis of Silver Nanorods by Low Energy Excitation of Spherical Plasmonic Seeds," *Nanoletter*, vol. 11, pp. 2495-2498, 2011.
- [59] C. Ye, F. Zhanxi, Z. Zhicheng, N. Wenxin, L. Cuiling, Y. Nailiang, C. Bo and Z. Hua, "Two-Dimensional Metal Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications," *Chemical Reviews*, vol. 118, pp. 6409-6455, 2018.
- [60] D. Fattakhova-Rohlfing, A. Zaleska and T. Bein, "Three-Dimensional Titanium Dioxide Nanomaterials," *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 9487-9558, 2023.
- [61] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya and A. Janke, "Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion," *European Polymer Journal*, vol. 40, pp. 137-148, 2004.
- [62] C. I. E. Mejías, C. M. Santos, X. Wei and D. F. Rodrigues, "Toxicity of a polymer-graphene oxide composite against bacterial planktonic cells, biofilms, and mammalian cells," *Nanoscale*, vol. 4, pp. 4746-4756, 2012.

- [63] T. Yu, D. Y. Kim, H. Zhang and Y. Xia, "Platinum Concave Nanocubes with High-Index Facets and Their Enhanced Activity for Oxygen Reduction Reaction," *Angewandte Chemie*, vol. 50, pp. 2773-2777, 2011.
- [64] G. Guisbiers, R. Mendoza-Pérez, L. Bazán-Díaz, R. Mendoza-Cruz, J. J. Velázquez-Salazar and M. José-Yacamán, "Size and Shape Effects on the Phase Diagrams of Nickel-Based Bimetallic Nanoalloys," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 12, p. 6930-6939, 2017.
- [65] V. V. Mody, R. Siwale, A. Singh and H. R. Mody, "Introduction to metallic nanoparticles," *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, vol. 2, no. 4, p. 282, 2010.
- [66] T. M. Hakami, A. M. Davarpanah, A. Rahdar and S. D. Barrett, "Structural and magnetic study and cytotoxicity evaluation of tetrametallic nanoparticles of Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> prepared by coprecipitation".
- [67] L. Mengfan, H. Chenming, Y. Hao, W. Yu, S. Xiangcong, C. Tao, J. Jietao, L. Yangfan, L. Maochang, Y. Quan, Y. Zhizhen, H. Zheng and H. Hongwen, "Programmable Synthesis of High-Entropy Nanoalloys for Efficient Ethanol Oxidation Reaction," *ACS Nano*, vol. 17, no. 14, p. 13659-13671, 2023.
- [68] G. B. Rodríguez, A. Burrows, M. Watanabe, C. J. Kiely and M. L. M. Liz, "Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: synthesis, structure and optical properties," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, pp. 1755-1759, 2005.
- [69] N. V. Long, T. D. Hien, T. Asaka, M. Ohtaki and M. Nogami, "Synthesis and characterization of PtPd alloy and core-shell bimetallic nanoparticles for direct methanol fuel cells (DMFCs): Enhanced electrocatalytic properties of well-shaped core-shell morphologies and nanostructures," *Hydrogen Energy Publications*, vol. 36, pp. 8478-8491, 2011.
- [70] X. Weiping, L. Wen, G. Mingxing, L. X. Huolin and W. Deli, "Recent Advances of Structurally Ordered Intermetallic Nanoparticles for Electrocatalysis," *ACS Catalysis*, vol. 8, pp. 3237-3256, 2018.
- [71] A. Berrichi, R. Bachir, S. Bedrane, N. Choukchou-Braham and K. Belkacemi, "Heterogeneous bimetallic Au-Co nanoparticles as new efficient catalysts for the three-component coupling reactions of amines, alkynes and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 45, pp. 3481-3495, 2019.
- [72] D. C. Mello, *Nanoparticles*, London: Springer, 2014.
- [73] M. Peggy, "Lingotes de Oro," Pixabay.com, 2015.
- [74] A. G. Calderón, "Oro Molido," Ser Concertista de Piano, 2013.
- [75] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño," *Mundo Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 1-13, 2012.
- [76] I. Khan, K. Saeed and I. Khan, "Nanoparticles: Properties, applications and toxicities," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, pp. 908-931, 2019.
- [77] W. Qiong, M. Wei-shou, Z. Yi-du, G. Han-jun and D. Hui, "Mechanical properties of nanomaterials: A review," *Nanotechnology Reviews*, vol. 9, pp. 259-273, 2020.
- [78] S. Xiang-Cheng, "Microstructure characterization and magnetic properties of nanomaterials," *Molecular Physics*, vol. 100, no. 19, pp. 3059-3063, 2002.
- [79] M. F. Din., I. Ahmad, M. Ahmad, M. T. Farid, M. A. Iqbal, G. Murtaza, M. N. Akhtar, I. Shakir, M. F. Warsi and M. A. Khan, "Influence of Cd substitution on structural, electrical and magnetic properties of M-type barium hexaferrites co-precipitated nanomaterials," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 584, pp. 646-651, 2014.
- [80] C. Blasco and Y. Picó, "Determining nanomaterials in food," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 30, no. 1, pp. 84-99, 2011.
- [81] L. Wen-Tso, "Nanoparticles and Their Biological and Environmental Applications," *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 102, no. 1, pp. 1-7, 2006.
- [82] J. Deep, K. S. Vinod, J. L. Lincoln, J. M. Tobin and C. H. Mark, "Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, pp. 2824-2860, 2013.
- [83] F. Hao-peng, T. Lin, Z. Guang-ming, Z. Yaoyu, D. Yao-cheng, R. Xiaoya, S. Biao, L. Chao, W. Meng-yun and Y. Jiang-fang, "Core-shell nanomaterials: Applications in energy storage and conversion," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 267, pp. 26-46, 2019.
- [84] G. Min-Rui, X. Yun-Fei, J. Jun and Y. Shu-Hong, "Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices," *Chemical Society Reviews*, vol. 42, pp. 2986-3017, 2013.
- [85] R. J. B. Peters, H. Bouwmeester, S. Gottardo, V. Armenta, M. Arena, P. Brandhoff, H. J. P. Marvin, A. Mech, F. B. Moniz, L. Q. Pseudo, H. Rauscher, R. Schoonjans, A. K. Undas, M. V. Vettori, S. Weigel and K. Aschberger, "Nanomaterials for products and application in agriculture, feed and food," *Trends in Food Science & Technology*, vol. 54, pp. 155-164, 2016.
- [86] L. R. Khot, S. Sankaran, J. M. Maja, R. Ehsani and E. W. Schuster, "Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: A review," *Crop Protection*, vol. 35, pp. 64-70, 2012.
- [87] K. C. Song, S. M. Lee, T. S. Park and B. S. Lee, "Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method," *Korean Journal Chemistry Engineering*, vol. 26, no. 1, pp. 153-155, 2009.
- [88] J. Nuru-Deen, L. L. Hooi, H. H. Mohd, M. A. Hazizan, R. Z. Muhammad and B. H. O. Muhammad, "Advanced nickel nanoparticles technology: From synthesis to applications," *Nanotechnology Reviews*, vol. 9, pp. 1456-1480, 2020.
- [89] M. J. González, C. T. Hable and M. S. Wrigton, "Electrocatalytic Oxidation of Small Carbohydrate Fuels at Pt-Sn Modified Electrodes," *Journal of Physics Chemistry*, vol. 102, pp. 9881-9891, 1998.
- [90] S. Hemmati, M. T. Harris and D. P. Barkey, "Polyol Silver Nanowire Synthesis and the Outlook for a Green Process," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2020, no. 9341983, pp. 1-25, 2020.

- [91] K. J. Carroll, J. U. Reveles, M. D. Shultz, S. N. Khanna and E. E. Carpenter, "Preparation of Elemental Cu and Ni Nanoparticles by the Polyol Method: An Experimental and Theoretical Approach," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 2656-2664, 2011.
- [92] I. L. Simakova and D. Y. Murzin, "Ruthenium Nanomaterials: An Overview of Recent Developments in Colloidal Synthesis, Properties, and Potential Applications," *Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy*, pp. 99-141, 2019.
- [93] W. Haufee and J. Heitbaum, "The Electrooxidation of Ethylene Glycol at Platinum in Potassium Hydroxide," *Electrochimica Acta*, vol. 23, pp. 299-304, 1978.
- [94] M. Abdollahi and A. Mohammadirad, "Nitrophenol, 4-," *Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)*, pp. 575-577, 2014.
- [95] Clarivate Analytics, "Web of Science," 2023. [Online]. Available: <https://www.webofscience.com/>. [Accessed 2023 07 19].
- [96] S. Pandey and S. B. Mishra, "Catalytic reduction of p-nitrophenol by using platinum nanoparticles stabilised by guar gum," *Carbohydrate Polymers*, vol. 113, pp. 252-531, 2014.
- [97] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, *Toxicological Profile for Nitrophenols*, U.S. Department of Health and Human Services, 2023.
- [98] R. M. Banik, Mayank, R. Prakash and S. N. Upadhyay, "Microbial biosensor based on whole cell of Pseudomonas sp. for online measurement of p-Nitrophenol," *Sensors and Actuators B*, vol. 131, pp. 295-300, 2008.
- [99] P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang and D. Astruc, "Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 287, pp. 114-136, 2015.
- [100] V. Bratan, A. Vasile, P. Chesler and C. Hornoiu, "Insights into the Redox and Structural Properties of CoOx and MnOx: Fundamental Factors Affecting the Catalytic Performance in the Oxidation Process of VOCs," *Catalysts*, vol. 12, p. 1134, 2022.
- [101] E. Menumerov, R. A. Hughes and S. Neretina, "Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol: A Quantitative Assessment of the Role of Dissolved Oxygen in Determining the Induction Time," *Nano Letters*, vol. 16, no. 12, pp. 7791-7797, 2016.
- [102] K. D. Tushar and C. D. Narayan, "Advances on catalytic reduction of 4-nitrophenol by nanostructured materials as benchmark reaction," *International Nano Letters*, vol. 12, pp. 223-242, 2022.
- [103] N. Jadbabaei, R. J. Slobodjian, D. Shuai and H. Zhang, "Catalytic reduction of 4-nitrophenol by palladium-resin composites," *Applied Catalysis A, General*, vol. 543, pp. 209-217, 2017.
- [104] S. Wunder, Y. Lu, M. Albrecht and M. Ballauff, "Catalytic Activity of Faceted Gold Nanoparticles Studied by a Model Reaction: Evidence for Substrate-Induced Surface Restructuring," *ACS Catalysis*, vol. 1, pp. 908-916, 2011.
- [105] R. Chang and K. A. Goldsby, *Química*, 11 ed., McGrawHill, 2013, p. 1099.
- [106] A. Lateef, E. B. Guequim-Kana, N. Dasgupta and S. Ranjan, *Microbial Nanotechnology*, Springer, 2021.
- [107] M. M. Modena, B. Rühle, T. P. Burg and S. Wuttke, "Nanoparticle Characterization: What to Measure?," *Advanced Materials*, p. 1901556, 2019.
- [108] S. Mourdikoudis, R. M. Pallares and N. T. K. Thanh, "Characterization techniques for nanoparticles: comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties," *Nanoscale*, vol. 10, pp. 12871-12934, 2018.
- [109] S. Bradbury, D. C. Joy and B. J. Ford, "Transmission Electron Microscope," *Encyclopedia Britannica*, 2023.
- [110] E. N. Sosa, "Electron Tube," *Encyclopedia Britannica*, 2023.
- [111] A. Nanakoudis, "SEM: Types of electrons and the information they provide," *Advancing Materials*, 2019.
- [112] J. Ibáñez and J. M. Badía, "Interacciones del haz con la muestra," in *Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X*, España, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1996, pp. 47-71.
- [113] Thermofisher, "EDS Analysis | Energy Dispersive Spectroscopy," Thermofisher.
- [114] P. M. V. Raja and A. R. Barron, "Introducción a la espectroscopia de rayos X dispersiva de energía," in *Métodos Físicos en Química y Nano Ciencia*, Rice University, 2022, pp. 1-5.
- [115] Á. Pérez del Pino, "Coloración del titanio mediante el tratamiento superficial de oxidación por láser," *Universitat de Barcelona*, Barcelona, 2003.
- [116] "Interactive Periodic Table," Chicago, 1995.
- [117] Y. Sargam and K. Wang, "Quantifying dispersion of nanosilica in hardened cement matrix using a novel SEM-EDS and image analysis-based methodology," *Cement and Concrete Research*, vol. 147, p. 106524, 2021.
- [118] Z. Chen, H. N. Dinh and E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting*, Stanford: Springer, 2013.
- [119] M. Picollo, M. Acero and T. Vitorino, "UV-Vis spectroscopy," *Physical Sciences Reviews*, vol. 4, no. 4, pp. 1-14, 2019.
- [120] Cruzito, "Espectrofotómetro: definición, usos y partes," *Estudiando*, 2020.
- [121] A. M. S. Hamid and K. Rehman, *Essentials of Pharmaceutical Analysis*, Singapore: Springer, 2022.
- [122] M. Werner and D. Erhan, "UV-VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*, vol. 173, pp. 965-968, 2017.
- [123] Royal Society of Chemistry, "Periodic Table," 2023.
- [124] Y. Chen, F. Yang, Y. Dai, W. Wang and S. Chen, "Ni@Pt Core-Shell Nanoparticles: Synthesis, Structural and Electrochemical Properties," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, pp. 1645-1649, 2008.
- [125] G. Wang, H. Wu, D. Wexler, H. Liu and O. Savadogo, "Ni@Pt core-shell nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 503, pp. 1-4, 2018.

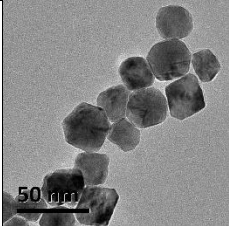
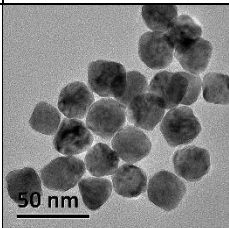
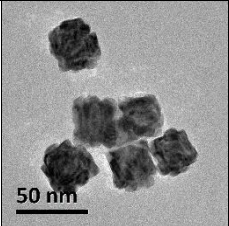
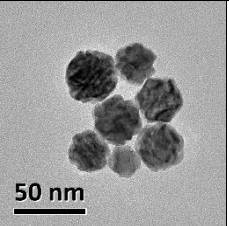
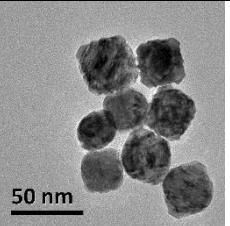
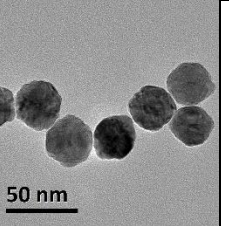
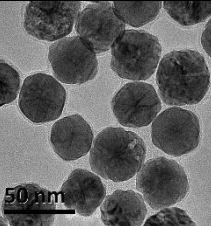
- [126] C. M. A. Domínguez, M. E. Ramírez, H. A. M. Torres, F. V. Garibay and K. Philippot, "Kinetics of hydrogen evolution reaction on stabilized Ni, Pt and NiPt nanoparticles obtained by an organometallic approach," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 4798-4811, 2012.
- [127] E. Lee, J. H. Jang, M. A. Matin and Y. U. Kwon, "One-step sonochemical syntheses of Ni@Pt core-shell nanoparticles with controlled shape and shell thickness for fuel cell electrocatalyst," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 21, pp. 317-323, 2014.
- [128] A. Singhanía, V. V. Krishnan, A. N. Bhaskarwar, B. Bhargava, D. Parvatalu and S. Banerjee, "Catalytic performance of bimetallic Ni-Pt nanoparticles supported on activated carbon, gamma-alumina, zirconia, and ceria for hydrogen production in sulfur-iodine thermochemical cycle," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 10538-10546, 2016.
- [129] A. Larimi and F. Khorasheh, "Renewable hydrogen production by ethylene glycol steam reforming over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni-Pt bimetallic nano-catalysts," *Renewable Energy*, vol. 128, pp. 188-199, 2018.
- [130] G. Singh, S. Sunde and F. Seland, "Synthesis of CO-tolerant Ni-Pt Rhombic Dodecahedra Bimetallic Electrocatalytic Nanoparticles," *Chemical Nanomaterials*, vol. 6, pp. 1220-1228, 2020.
- [131] X. Zheng, W. Kecheng, W. Qingxiao, J. K. Moon, S. Shouheng, V. Fung and X. Xiaohu, "Nickel-Platinum Nanoparticles as Peroxidase Mimics with a Record High Catalytic Efficiency," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 143, pp. 2660-2664, 2021.
- [132] J. L. Ying, D. Kun, K. M. Xiao, S. Jie, W. F. Ji, W. C. Guang, K. Z. Hai and C. S. Bao, "Synthesis of highly efficient Nano- Ni-Pt catalyst in a rotating packed bed for cinnamaldehyde hydrogenation," *Separation and Purification Technology*, vol. 315, p. 123631, 2023.
- [133] L. Bazán-Díaz, A. Pérez, N. K. Reddy-Bogireddy, J. J. Velázquez-Salazar, I. Betancourt, M. J. Yacamán, R. Herrera-Becerra and R. Mendoza-Cruz, "PDDA induced step-pyramidal growth of nickel-platinum (Ni-Pt) nanoparticles for enhanced 4-nitrophenol reduction," *Chemistry Communication*, vol. 59, no. 45, pp. 6845-6848, 2023.
- [134] T. Masaharu, J. Peng, H. Sachie, L. Seongyop, Y. Ryuto, J. Sang-Min, Y. Seong-Ho, I. Naoki, T. Xinling and S. N. K. Khairul, "Toward to branched platinum nanoparticles by polyol reduction: A role of poly(vinylpyrrolidone) molecules," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, vol. 317, pp. 23-31, 2008.
- [135] A. Miyazaki, I. Balint and Y. Nakano, "Morphology control of platinum nanoparticles and their catalytic properties," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 5, no. 1/2, pp. 69-80, 2003.
- [136] A. L. Stepanov, A. N. Golubev, S. I. Nikitin and Y. N. Osin, "A Review on the Fabrication and Properties of Platinum Nanoparticles," *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 38, pp. 160-175, 2014.
- [137] J. Muniyandi, G. Sangiliyandi, Q. Muhammad, K. Min-Hee and K. Jin-Hoi, "A Comprehensive Review on the Synthesis, Characterization, and Biomedical Application of Platinum Nanoparticles," *Nanomaterials*, vol. 9, p. 1719, 2019.
- [138] S. Litster and G. McLean, "PEM fuel cell electrodes," *Journal of Power Sources*, vol. 130, pp. 61-76, 2004.
- [139] M. M. Sánchez, S. A. Vázquez, M. C. García and Z. J. G. Ávila, "Reducción de nitrocompuestos utilizando el sistema Pd/H<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>/Mw," *Educación Química*, vol. 24, no. 3, pp. 347-350, 2013.
- [140] L. Tarpani, E. Mencarelli, M. Nocchetti, L. Fanò, L. Taglieri and L. Latterini, "Spectrophotometric analysis of nickel colloid performances as catalysts for hydrogenation of nitro-phenol: influence of the stabilizing agents.," *Catalysis Communications*, vol. 15, pp. 30132-1, 2015.
- [141] K. Bartelmehs, R. Swaminathan and B. Downs, "Crystal Structures 1 - Nickel," *American Mineralogist*, vol. 78, pp. 1104-1107, 1993.
- [142] B. Downs, R. Swaminathan and K. Bartelmehs, "Crystal Structures 1 - Platinum," *American Mineralogist* 78, vol. 78, pp. 1104-1107, 1993.
- [143] M. E. Ramírez, C. M. A. Domínguez, P. V. Montiel, H. V. H. Chávez, E. Gómez and T. G. Hernández, "Electrochemical characterization of platinum nanoparticles stabilized by amines," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 483, pp. 573-577, 2009.
- [144] M. B. Escobar, S. A. Gamboa, U. Pal, R. Guardián, D. Acosta, C. Magaña and X. Mathew, "Synthesis and characterization of colloidal platinum nanoparticles for electrochemical applications," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, pp. 4215-4221, 2010.
- [145] National Library of Medicine, "4-aminophenol," PubChem, 2021.
- [146] A. B. R. Mayer, S. H. Hausner and J. E. Mark, "Colloidal Silver Nanoparticles Generated in the Presence of Protective Cationic Polyelectrolytes," *Polymer Journal*, vol. 32, no. 1, pp. 15-22, 2000.
- [147] H. Chen, Y. Wang, Y. Wang, S. Dong and E. Wang, "One-step preparation and characterization of PDDA-protected gold nanoparticles," *Polymer*, vol. 47, pp. 763-766, 2006.
- [148] X. Zhou, Y. Ya-Xia, W. Li-Jun and G. Yu-Guo, "Self-Assembled Nanocomposite of Silicon Nanoparticles Encapsulated in Graphene through Electrostatic Attraction for Lithium-Ion Batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 2, pp. 1086-1090, 2012.
- [149] D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford: Oxford University, 1969.
- [150] N. K. Reddy-Bogireddy, Y. Rodríguez-Mejía, T. M. Aminabhavi, V. Barba, R. Herrera-Becerra, A. D. Ariza-Flores and V. Agarwal, "The identification of byproducts from the catalytic reduction reaction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol: A systematic spectroscopic study," *Journal of Environmental Management*, vol. 316, p. 115292, 2022.
- [151] Z. Jie, Z. Qiang, C. Jingyi and X. Younan, "A Comparison Study of the Catalytic Properties of Au-Based Nanocages, Nanoboxes, and Nanoparticles," *Nano Letters*, vol. 10, pp. 30-35, 2010.
- [152] H. Wei, W. Jin and W. Erkang, "Synthesis of porous PdAg nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity," *Electrochemistry Communications*, vol. 40, pp. 63-66, 2014.
- [153] H. Okamoto, "Ni-Pt (Nickel-Platinum)," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 31, no. 322, pp. 1863-7345, 2010.

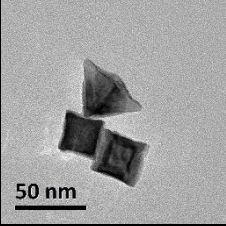
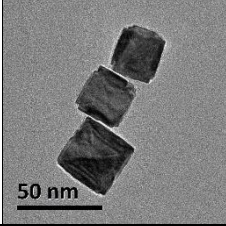
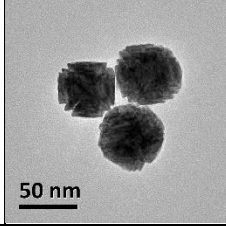
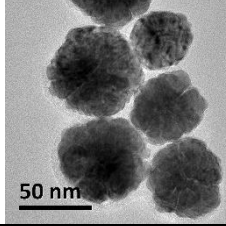
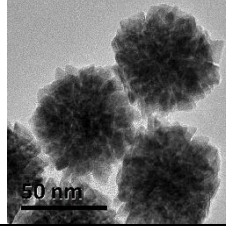
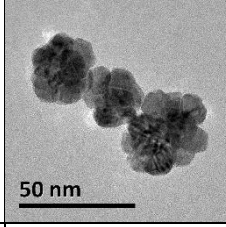
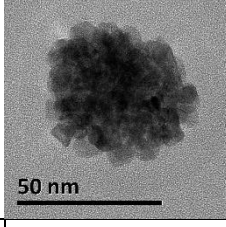
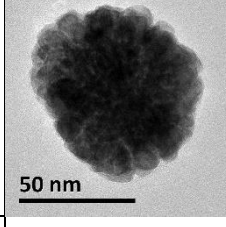


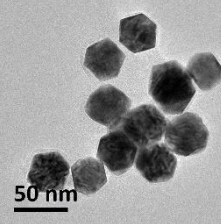
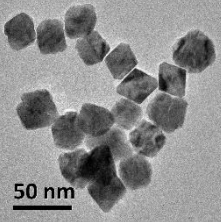
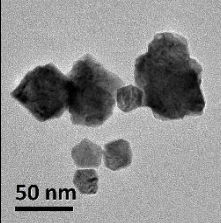
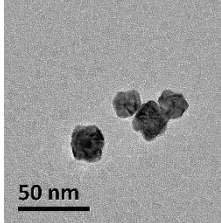
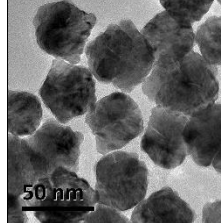
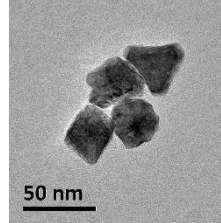
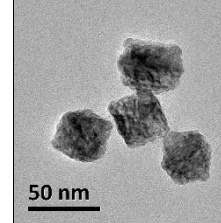
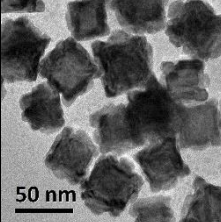
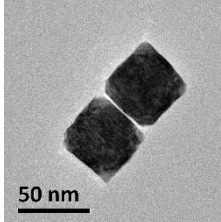
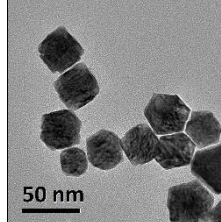
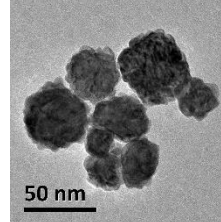
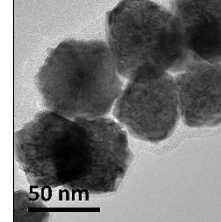
- [154] J. Lina, Z. Xiaoshuang, Y. Jian, Q. Xinye and D. Mindong, "MOF-derived magnetic Ni-carbon submicrorods for the catalytic reduction of 4-nitrophenol," *Catalysis Communications*, vol. 107, pp. 43-47, 2018.
- [155] J. Zhifeng, X. Jimin, J. Deli, W. Xiaojun and C. Min, "Modifiers-assisted formation of nickel nanoparticles and their catalytic application to p-nitrophenol reduction," *CrystEngComm*, vol. 15, pp. 560-569, 2013.
- [156] J. Zhifeng, X. Jimin, J. Deli, J. Junjie and Q. Huiru, "Facile route fabrication of nano-Ni core mesoporous-silica shell particles with high catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction," *CrystEngComm*, vol. 14, pp. 4601-4611, 2012.
- [157] M. Blosi, S. Albonetti, A. L. Costa, N. Sangiorgi and A. Sanson, "Easily scalable synthesis of Ni nanosols suitable for the hydrogenation of 4-nitrophenol to p-aminophenol under mild condition," *Chemical Engineering Journal*, Vols. 215-216, pp. 616-625, 2013.
- [158] T. Ye, L. Yanxia, P. Fu, W. Fengli and Z. Xiao, "Green synthesis of nanostructured Ni-reduced graphene oxide hybrids and their application for catalytic reduction of 4-nitrophenol," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 464, pp. 96-103, 2015.
- [159] W. Aili, Y. Hengbo, R. Min, L. Huihong, X. Jinjuan and J. Tingshun, "Preparation of nickel nanoparticles with different sizes and structures and catalytic activity in the hydrogenation of p-nitrophenol," *New Journal of Chemistry*, vol. 34, pp. 708-713, 2010.
- [160] Z. Shenghuan, G. Shili, H. Fei, D. Shujiang, L. Lei and Y. Piaoping, "In situ assembly of well-dispersed Ni nanoparticles on silica nanotubes and excellent catalytic activity in 4-nitrophenol reduction," *Nanoscale*, vol. 6, p. 11181, 2014.
- [161] S. Nurettin, O. Hava, O. Ozgur and A. Nahit, "New catalytic route: Hydrogels as templates and reactors for in situ Ni nanoparticle synthesis and usage in the reduction of 2- and 4-nitrophenols," *Applied Catalysis A: General*, vol. 385, pp. 201-207, 2010.
- [162] J. Zhenyuan, S. Xiaoping, Z. Guoxing, Z. Hu and Y. Aihua, "Reduced graphene oxide/nickel nanocomposites: facile synthesis, magnetic and catalytic properties," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 2012, pp. 3471-3477, 2012.
- [163] K. Tahseen, M. A. Abdullah and A. Nauman, "Catalytic reduction of 4-nitrophenol and methylene blue pollutants in water by copper and nickel nanoparticles decorated polymer sponges," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 261, pp. 120019-120028, 2021.
- [164] L. Chaoyu, L. Gan, Z. Huiqin, F. Anlin, Z. Li and L. Qingyang, "Ni nanoparticles-loaded ZnO nanowire as an efficient and stable catalyst for reduction of 4-nitrophenol," *EcoMat*, vol. 4, p. 12164, 2022.
- [165] J. De Bin, L. Xiaoying, Y. Yunsong, F. Li, J. Junyi, W. Jinshu, L. Dusan, Y. Hong-Chang and X. Z. Yu, "Biotemplated top-down assembly of hybrid Ni nanoparticles/N doping carbon on diatomite for enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol," *Chemical Engineering Journal*, vol. 383, p. 123156, 2020.
- [166] W. Jianping, Z. Min, M. Teng, L. Yang, W. Qiong, Z. Jing, X. Jingli, H. Tasawar and S. A. Njud, "A facile self-template and carbonization strategy to fabricate nickel nanoparticles supported N-doped carbon microtubes," *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 5, no. 4, pp. 844-852, 2018.
- [167] L. Ding, M. Zhang, Y. Zhang, J. Yang, J. Zheng and J. Xu, "A type of raspberry-like silica composite with tunable nickel nanoparticles coverage towards nanocatalysis and protein adsorption," *Green Chemistry*, vol. 18, no. 23, pp. 6282-6290, 2016.
- [168] N. Wang, Q. Wen, L. Liu, J. Xu, J. Zheng, M. Yue, A. M. Asiri, H. M. Marwani and M. Zhang, "One dimensional hierarchical nanoflakes with nickel-immobilization for high performance catalysis and histidine-rich protein adsorption," *Dalton Transactions*, vol. 48, p. 11308, 2019.
- [169] L. Ding, M. Zhang, J. Zheng, J. Xu, N. S. Alharbi and M. Wakeel, "Fabrication of Ultrafine Nickel Nanoparticles Anchoring Carbon Fabric Composites and Their High Catalytic Performance," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 562, pp. 146-153, 2019.
- [170] R. N. K. Bogireddy, U. Pal, M. K. Kumar, J. M. Domínguez, G. L. Martínez and V. Agarwal, "Green fabrication of 2D platinum superstructures and their high catalytic activity for mitigation of organic pollutants," *Catalysis Today*, vol. 360, pp. 185-193, 2021.
- [171] Y. Jyun-Guo, S. Chandrasekar, L. Yao-Wen, Y. Cheng-Ju and T. Wei-Lung, "Boosting Catalytic Activity of Metal Nanoparticles for 4-Nitrophenol Reduction: Modification of Metal Nanoparticles with Poly(diallyldimethylammonium chloride)," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 324, pp. 420-427, 2017.
- [172] S. Mourdikoudis, T. Altantzis, L. M. Liz-Marzán, S. Bals, I. Pastoriza-Santos and J. Pérez-Juste, "Hydrophilic Pt nanoflowers: synthesis, crystallographic analysis and catalytic performance," *CrystEngComm*, vol. 18, p. 3422, 2016.
- [173] S. Ullah, A. Ahmad, A. Wang, M. Raza, J. A. Ullah, K. Tahir, A. U. Rahman and Y. Qipeng, "Bio-fabrication of catalytic platinum nanoparticles and their in vitro efficacy against lungs cancer cells line (A549)," *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, vol. 173, pp. 368-375, 2017.
- [174] Y. Wang, Q. Li, P. Zhang, D. O'Connor, R. S. Varma, M. Yu and D. Hou, "One-pot Green Synthesis of Bimetallic Hollow Palladium-platinum Nanotubes for Enhanced Catalytic Reduction of p-Nitrophenol," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 539, pp. 161-167, 2019.
- [175] F. Ramírez-Crscencio, R. Redón, A. Herrera-Gómez, G. Gómez-Sosa, M. Bravo-Sánchez and A. L. Fernández-Osorio, "Facile obtaining of Iridium(0), Platinum(0) and Platinum(0)-Iridium(0) alloy nanoparticles and the catalytic reduction of 4-nitrophenol," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 201, pp. 289-296, 2017.
- [176] J. Zhang, G. Chen, D. Guay, M. Chaker and M. Dongling, "Highly active PtAu alloy nanoparticle catalysts for the reduction of 4-nitrophenol," *Nanoscale*, vol. 6, p. 2125, 2014.
- [177] S. K. Ghosh, M. Mandal, S. Kundu, S. Nath and T. Pal, "Bimetallic Pt-Ni nanoparticles can catalyze reduction of aromatic nitro compounds by sodium borohydride in aqueous solution," *Applied Catalysis A: General*, vol. 268, pp. 61-66, 2004.
- [178] W. Qianli, Z. Yiwei, Z. Yuming, Z. Zewu, X. Jinjuan, X. Yuanmei, Z. Chao, S. Xiaoli and K. Naishu, "Nanocasting synthesis of an ordered mesoporous CeO<sub>2</sub>-supported Pt nanocatalyst with enhanced catalytic performance for the reduction of 4-nitrophenol," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 730-739, 2016.

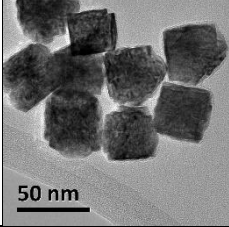
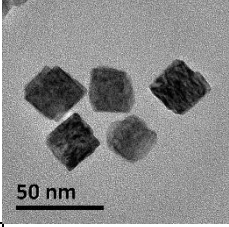
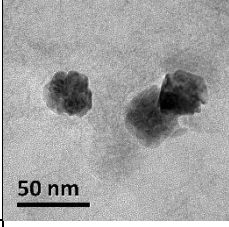
- [179] P. Zhang, X. Yang, H. Peng, D. Liu, H. Lu, J. Wei and J. Gui, "Magnetically Recoverable Hierarchical Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Microflower: Superior Catalytic Activity and Stability for Reduction of 4-Nitrophenol," *Catalysis Communications*, vol. 100, pp. 214-218, 2017.
- [180] B. N. K. Reddy, P. Sahare, U. Pal, M. S. F. Olive, G. L. Martínez and V. Agarwal, "Platinum nanoparticle-assembled porous biogenic silica 3D hybrid structures with outstanding 4-nitrophenol degradation performance," *Chemical Engineering Journal*, vol. 388, p. 124237, 2020.
- [181] W. Shouliang, L. Jun, Y. Yixing, T. Zhenfei, L. Pengfei, C. Yunyu, L. Yue and L. Changhao, "In-situ reactive loading of platinum onto tin oxide nanocrystals with superior catalytic performance for hydrogenation of 4-nitrophenol," *Applied Surface Science*, vol. 471, pp. 469-474, 2019.
- [182] B. Shao-Wei, L. Si and C. Lan, "Synthesis of magnetically recyclable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@polydopamine-Pt composites and their application in hydrogenation reactions," *Journal of Materials Science*, vol. 51, pp. 3643-3649, 2016.
- [183] G. Yan, F. Jiasheng, Z. Yiwei, Z. Chao, Z. Shuo, Z. Yuming, H. Mengqiu and S. Xiaoli, "Novel synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pt ellipsoids coated by double-shelled La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a catalyst for the reduction of 4-nitrophenol," *Applied Organometallic Chemistry*, vol. 32, no. 3, p. 4208, 2018.
- [184] G. Wenjun, L. Siwen, P. Manas, L. Yong, W. Xiaoyue, L. Wei, W. Shuai, W. Changyao, Z. Gengfeng and Z. Dongyuan, "Capping Agent-Free Highly Dispersed Noble Metal Nanoparticles Supported in Ordered Mesoporous Carbon with Short Channels and Their Catalytic Applications," *RSC Advances*, vol. 6, no. 66, pp. 61064-61072, 2016.
- [185] V. Seethapathy, P. Sudarsan, A. K. Pandey, A. Pandiyan, T. H. V. Kumar, K. Sanjeevi, A. K. Sundramoorthy and S. B. K. Moorthy, "Synergistic effect of Bimetallic Cu:Ni nanoparticles for the efficient catalytic conversion of 4-Nitrophenol," *New Journal of Chemistry*, vol. 43, no. 7, pp. 3180-3187, 2019.
- [186] S. Vivek, S. Preethi, K. T. H. Vignesh, A. K. Sundramoorthy and B. K. Suresh, "Oxidation studies on mono (Cu, Ni) and bimetallic (Cu-Ni) nanoparticles and its impact on catalytic activity," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 816, p. 152608, 2020.
- [187] T. Ya, L. Guangfei, B. Dong, Y. Huali, Z. Jiti, W. Jing and J. Ruofei, "Microbial synthesis of bimetallic PdPt nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitrophenol," *Environ Sci Pollut Res*, vol. 24, pp. 5249-5258, 2017.
- [188] M. Ismail, M. I. Khan, S. B. Khan, M. A. Khan, K. Akhtar and A. M. Asiri, "Green synthesis of plant supported Cu/Ag and Cu/Ni bimetallic nanoparticles in the reduction of nitrophenols and organic dyes for water treatment," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 260, pp. 78-91, 2018.
- [189] L. Zhi-Suo, Z. Xiao-Yan, M. Han-Bin, F. Jiu-Ju and W. Ai-Jun, "One-pot synthesis of highly branched Pt@Ag core-shell nanoparticles as a recyclable catalyst with dramatically boosting the catalytic performance for 4-nitrophenol reduction," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 538, pp. 349-356, 2019.
- [190] S. Varshney, R. Bar-Ziv and T. Zidki, "On the Remarkable Performance of Silver-based Alloy Nanoparticles in 4-nitrophenol Catalytic Reduction," *ChemCatChem*, vol. 12, no. 18, pp. 4680-4688, 2020.
- [191] Z. M. El-Bahy, A. I. Hanafy and S. M. El-Bahy, "Preparation of Pt, Pd and Cu nano single and bimetallic systems-supported NaY zeolite and test their activity in p-nitrophenol reduction and as anticancer agents," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, p. 103117, 2019.
- [192] X. Zhiqiang, H. Xianhua, L. Mingwei, S. Lijuan, L. Di, X. Kenan and L. Li, "Catalytic reduction of 4-nitrophenol over graphene supported Cu@Ni bimetallic nanowires," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 227, pp. 64-71, 2019.
- [193] T. S. Kharlamova, M. V. Salina, V. A. Svetlichnyi, M. A. Salaev, A. I. Stadnichenko and G. V. Mamontov, "CeO<sub>2</sub>-supported Pt-Ag bimetallic catalysts for 4-nitrophenol reduction," *Catalysis Today*, Vols. 384-386, pp. 12-24, 2022.
- [194] V. K. Langde, V. S. Hakke, M. Kakunuri, G. U. B. Babu, G. Boczkaj and S. H. Sonawane, "Synthesis of bimetallic Co-Pt/cellulose nanocomposites for catalytic reduction of p-nitrophenol," *Reaction Chemistry & Engineering*, vol. 7, p. 641, 2022.
- [195] V. Esquivel-Peña, J. Bastos-Arrieta, M. Muñoz, L. Mora-Tamez, N. M. Munguía-Acevedo, A. L. Ocampo and J. De Gyves, "Metal nanoparticle-carbon nanotubes hybrid catalysts immobilized in a polymeric membrane for the reduction of 4-nitrophenol," *SN Applied Sciences*, vol. 1, p. 347, 2019.
- [196] Z. Xiao-Fang, Z. Xiao-Yan, F. Jiu-Ju and W. Ai-Jun, "Solvothermal synthesis of N-doped graphene supported PtCo nanodendrites with highly catalytic activity for 4-nitrophenol reduction," *Applied Surface Science*, vol. 428, pp. 798-808, 2018.
- [197] G. Xiaobin, T. Feng and J. Zhaoxia, "Pt-Cu Bimetallic Nanoparticles Loaded in the Lumen of Halloysite Nanotubes," *Langmuir*, vol. 35, pp. 14651-14658, 2019.

# Anexo I: Matrices de síntesis

Meyer									
$V_{PDDA}$ \ % Ni	10 %		30 %		50 %		70 %		90 %
50 $\mu$ L									
					<p><b>NiPt-M15 (1)</b>            % Nominal:            50 % Ni / 50 % Pt            % Real:            41.26 % Ni / 58.74 % Pt            Dprom.: 27.85 nm</p>				
100 $\mu$ L									
					<p><b>NiPt-M16 (1)</b>            % Nominal:            50 % Ni / 50 % Pt            % Real:            48.95 % Ni / 51.05 % Pt            Dprom.: 30.88 nm</p>				
200 $\mu$ L									
	<p><b>NiPt-M13 (1)</b>            % Nominal:            10 % Ni / 90 % Pt            % Real:            11.22 % Ni / 88.78 % Pt            Dprom.: 50.13 nm</p>		<p><b>NiPt-M9 (1)</b>            % Nominal:            30 % Ni / 70 % Pt            % Real:            33.28 % Ni / 66.72 % Pt            Dprom.: 37.85 nm</p>		<p><b>NiPt-M5 (1)</b>            % Nominal:            50 % Ni / 50 % Pt            % Real:            49.53 % Ni / 50.47 % Pt            Dprom.: 46.99 nm</p>		<p><b>NiPt-M10 (1)</b>            % Nominal:            70 % Ni / 30 % Pt            % Real:            57.88 % Ni / 42.12 % Pt            Dprom.: 32.81 nm</p>		<p><b>NiPt-M14 (1)</b>            % Nominal:            90 % Ni / 10 % Pt            % Real:            64.23 % Ni / 35.77 % Pt            Dprom.: 36.91 nm</p>

400 $\mu$ L					
	NiPt-M11 (1) % Nominal: 50 % Ni / 50 % Pt % Real: 10.05 % Ni / 89.95 % Pt Dprom.: 41.40 nm	NiPt-M7 (1) % Nominal: 50 % Ni / 50 % Pt % Real: 42.73 % Ni / 57.27 % Pt Dprom.: 42.06 nm	NiPt-M4 (1) % Nominal: 50 % Ni / 50 % Pt % Real: 47.90 % Ni / 52.10 % Pt Dprom.: 52.91 nm	NiPt-M8 (1) % Nominal: 50 % Ni / 50 % Pt % Real: 62.00 % Ni / 38.00 % Pt Dprom.: 43.53 nm	NiPt-M12 (1) % Nominal: 50 % Ni / 50 % Pt % Real: 30.95 % Ni / 69.05 % Pt Dprom.: 62.85 nm
600 $\mu$ L					
			NiPt-M17 (1) % Nominal: 50 % Ni / 50 % Pt % Real: 42.73 % Ni / 57.27 % Pt Dprom.: 37.24 nm		
800 $\mu$ L					
			NiPt-M18 (1) % Nominal: 50 % Ni / 50 % Pt % Real: 66.70 % Ni / 33.30 % Pt Dprom.: 73.48 nm		
1000 $\mu$ L					
			NiPt-M19 (1) % Nominal: 50 % Ni / 50 % Pt % Real: 24.74 % Ni / 75.26 % Pt Dprom.: 44.85 nm		

Sigma Aldrich												
V <sub>PDDA</sub>	% Ni		10 %		30 %		50 %		70 %		90 %	
	50 $\mu$ L											
							<p><b>NiPt-M15 (2)</b>            % Nominal:            50 % Ni / 50 % Pt            % Real:            22.05 % Ni / 77.95 % Pt            Dprom.: 41.96 nm</p>					
100 $\mu$ L												
							<p><b>NiPt-M16 (2)</b>            % Nominal:            50 % Ni / 50 % Pt            % Real:            45.86 % Ni / 54.14 % Pt            Dprom.: 34.20 nm</p>					
200 $\mu$ L												
	<p><b>NiPt-M13 (2)</b>            % Nominal:            10 % Ni / 90 % Pt            % Real:            23.76 % Ni / 76.24 % Pt            Dprom.: 29.88 nm</p>	<p><b>NiPt-M9 (2)</b>            % Nominal:            30 % Ni / 70 % Pt            % Real:            22.84 % Ni / 77.16 % Pt            Dprom.: 27.14 nm</p>	<p><b>NiPt-M5 (2)</b>            % Nominal:            50 % Ni / 50 % Pt            % Real:            50.28 % Ni / 49.72 % Pt            Dprom.: 42.46 nm</p>	<p><b>NiPt-M10 (2)</b>            % Nominal:            70 % Ni / 30 % Pt            % Real:            64.81 % Ni / 35.19 % Pt            Dprom.: 32.83 nm</p>	<p><b>NiPt-M14 (2)</b>            % Nominal:            90 % Ni / 10 % Pt            % Real:            75.76 % Ni / 24.24 % Pt            Dprom.: 42.40 nm</p>							
400 $\mu$ L												

		<b>NiPt-M11 (2)</b> % Nominal: 10 % Ni / 90 % Pt % Real: 11.51 % Ni / 88.49 % Pt Dprom.: 49.58 nm	<b>NiPt-M7 (2)</b> % Nominal: 30 % Ni / 70 % Pt % Real: 30.11 % Ni / 69.89 % Pt Dprom.: 54.12 nm	<b>NiPt-M4 (2)</b> % Nominal: 50 % Ni / 50 % Pt % Real: 50.10 % Ni / 49.90 % Pt Dprom.: 55.37 nm	<b>NiPt-M8 (2)</b> % Nominal: 70 % Ni / 30 % Pt % Real: 54.71 % Ni / 45.29 % Pt Dprom.: 40.81 nm	<b>NiPt-M12 (2)</b> % Nominal: 90 % Ni / 10 % Pt % Real: 58.75 % Ni / 41.25 % Pt Dprom.: 34.63 nm
<b>600 μL</b>						
				<b>NiPt-M17 (2)</b> % Nominal: 50 % Ni / 50 % Pt % Real: 50.31 % Ni / 49.69 % Pt Dprom.: 47.09 nm		
<b>800 μL</b>						
				<b>NiPt-M18 (2)</b> % Nominal: 50 % Ni / 50 % Pt % Real: 41.80 % Ni / 58.20 % Pt Dprom.: 30.30 nm		
<b>1000 μL</b>						
				<b>NiPt-M19 (2)</b> % Nominal: 50 % Ni / 50 % Pt % Real: 33.72 % Ni / 66.28 % Pt Dprom.: 37.95 nm		