



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“DISEÑO DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS  
DE ORO-COBRE PARA CATÁLISIS”**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**STEPHAN MARIO LÓPEZ LÓPEZ**

**TUTOR PRINCIPAL:**

**DR. RUBÉN MENDOZA CRUZ**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR**

**DR. RAÚL HERRERA BECERRA**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

**DRA. ROXANA MITZAYÉ DEL CASTILLO VÁZQUEZ**

**FACULTAD DE CIENCIAS**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO**

**A AGOSTO DE 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.

## Dedicatoria

*Así hoy con mucha ternura*

*Contigo estoy, con tu mirada,*

*Que ya ostenta alegría,*

*Pues juntos estaremos cada día*

*Mi mano disponible estará*

*Siempre que te quieras levantar*

*Ya que desde siempre eres mi mamá*

*Y por siempre tu hijo estará*

***A mi mamá, Dra. Josefina López Gutiérrez***

*Bien sabemos que somos tus regalos,*

*de Quien está en lo alto.*

*Difícil este papel interpretarlo,*

*Sabes bien que te amamos.*

***A mi papá, Mario Stefan López Olivares***

# Agradecimientos

Gracias a Dios por darme la oportunidad de haber hecho más y seguir alcanzando mis metas, para en este presente y en el futuro, ayudar al crecimiento de la humanidad.

Agradezco enormemente a mi mamá por creer en mí y haber hecho que yo mismo vea lo que ella vio en mí; a mi papá por su gran apoyo e interés en mí y mi trabajo de maestría, enseñándome siempre aunque ninguno de los dos nos demos cuenta, a mi hermano por darle humor a mi vida, no dejándome olvidar sonreír.

Agradezco a Sharon, con mi corazón, por su valor e interés para que pueda esforzarme en presentar mi trabajo de maestría, también por brindarme su amor y cariño que me inspiraron a ser mejor. Gracias por estar en mi vida.

Un agradecimiento muy grande a mi tutor, el Dr. Rubén Mendoza Cruz, por haberme aceptado como su alumno de manera imprevista, dándome la oportunidad de estudiar los materiales que son de mi interés, por su asesoramiento a lo largo de este trabajo y en la maestría.

También agradezco a los miembros del comité tutor, Dr. Raúl Herrera Becerra y Dra. Roxana Mitzayé del Castillo Vázquez, por darme consejos a lo largo de la maestría.

Extiendo mis agradecimientos al Fis. Josué Esau Romero Ibarra, al Dr. Omar Novelo Peralta, a la Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz, a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz y a la M. en C. Ana Bobadilla por su apoyo técnico en métodos de caracterización dentro del Instituto de Investigaciones de Materiales de la UNAM.

Así mismo, mi agradecimiento al Dr. Naveen Kumar Reddy Bogireddy por su apoyo y conocimiento en catálisis de degradación.

A la Ing. María Cristina Zorrilla Cangas por su apoyo técnico en el Laboratorio de Materiales Avanzados del Instituto de Física de la UNAM para mediciones espectroscópicas.

Por último, pero igual de importante, agradezco a todas las personas que me acompañaron y apoyaron en la maestría, amigos, compañeros en especial del laboratorio A-102 del Instituto de Investigaciones en Materiales, en especial a Verónica Hernández Zempoaltecatl por haber hecho su servicio social conmigo ayudándome a ser mejor maestro.

Además agradezco el apoyo por parte del posgrado PAEP-PCeIM-UNAM, también a DGAPA-UNAM por el apoyo a través del proyecto PAPIIT-IA-106623, y así mismo a CONAHCYT por la beca con número 787073 otorgada por estudios de maestría.

## Resumen

Este trabajo de tesis se centra en el diseño de nanopartículas de metales nobles, pues tienen propiedades especiales con potenciales aplicaciones en diversos campos de la industria, salud pública y electrónica; el diseño de nanopartículas anisotrópicas de los mismos metales nobles se toma de gran interés en este trabajo debido que la anisotropía en nanopartículas metálicas ha presentado mejoría en las propiedades especiales de las nanopartículas, por lo que el seguimiento de los parámetros de síntesis son de vital importancia ya que se puede controlar la forma, tamaño y estructura resultante de las nanopartículas anisotrópicas para sus aplicaciones. En este trabajo se presentan nanopartículas anisotrópicas bimetalicas de oro-cobre, las cuales se sintetizaron en método mojado químico, por reducción de sales metálicas y crecimiento mediado por semillas de oro, utilizando como precursores metálicos el ácido cloroáurico y cloruro de cobre, y utilizando oleilamina como solvente, agente reductor y agente estabilizador de las nanopartículas.

El objetivo de este trabajo fue determinar los parámetros de síntesis y la influencia de éstos en el crecimiento anisotrópico de las nanopartículas bimetalicas, variando la temperatura de síntesis, la relación de precursores metálicos, la concentración total de éstos y la cantidad de semillas de oro utilizadas en la síntesis. Para la caracterización de las nanopartículas, fue necesario la utilización del microscopio electrónico de transmisión (TEM), espectrofotometría de luz ultravioleta y visible (UV-Vis) así como las actividades catalíticas en la degradación de 4-Nitrofenol, en el que se hace un seguimiento del pico de absorción de la molécula con respecto al tiempo, y así determinar las constantes de velocidad de actividad de cada sistema de nanopartículas AuCu.

Los resultados combinados de TEM y espectrofotometría UV-Vis mostraron que el incremento de temperatura de síntesis conlleva a una disminución en la anisotropía, el incremento de concentración de precursores metálicos implica un aumento en la anisotropía, el incremento de semillas de oro conduce a la disminución de la anisotropía y el incremento de relación de iones metálicos Cu/Au implica una disminución en la anisotropía de las nanopartículas AuCu.

# Abstract

This thesis work focuses on the design of noble metal nanoparticles, as they have special properties with potential applications in various fields of industry, public health, and electronics. The design of anisotropic nanoparticles of these noble metals is of great interest in this work because the anisotropy in metallic nanoparticles has shown improvement in their special properties. Therefore, monitoring the synthesis parameters is of vital importance as it allows for the control of the shape, size, and resulting structure of the anisotropic nanoparticles for their applications. This work presents anisotropic bimetallic gold-copper nanoparticles, which were synthesized using the wet chemical method, through the reduction of metal salts and seed-mediated growth of gold, using chloroauric acid and copper chloride as the metal precursors, and oleylamine as the solvent, reducing agent, and nanoparticle stabilizer.

The objective of this work was to determine the synthesis parameters and their influence on the anisotropic growth of bimetallic nanoparticles by varying the synthesis temperature, the ratio of metal precursors, the total concentration of precursors, and the amount of gold seeds used in the synthesis. For the characterization of the nanoparticles, transmission electron microscopy (TEM), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), and catalytic activities in the degradation of 4-Nitrophenol were performed. The absorption peak of the molecule over time was monitored to determine the rate constants of activity for each AuCu nanoparticle system.

The combined results from TEM and UV-Vis spectroscopy showed that increasing the synthesis temperature leads to a decrease in anisotropy, increasing the concentration of metal precursors leads to an increase in anisotropy, increasing the amount of gold seeds leads to a decrease in anisotropy, and increasing the Cu/Au metal ion ratio leads to a decrease in the anisotropy of AuCu nanoparticles.

# Índice

<b>RESUMEN</b> .....	<b>III</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>IV</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>V</b>
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>- 1 -</b>
I – I OBJETIVO.....	- 3 -
I – II HIPÓTESIS.....	- 3 -
<b>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>- 4 -</b>
II – I MARCO TEÓRICO .....	- 4 -
<i>Nanociencia y nanotecnología</i> .....	- 4 -
<i>Nanomateriales y la nanopartícula</i> .....	- 4 -
<i>Nanopartículas metálicas anisotrópicas y su síntesis.</i> .....	- 6 -
Síntesis de nanopartículas metálicas .....	- 6 -
Nanopartículas metálicas anisotrópicas.....	- 6 -
<i>Resonancia plasmónica de superficie localizada</i> .....	- 7 -
<i>Degradación catalítica de nitrofenoles por nanopartículas metálicas</i> .....	- 9 -
<i>Métodos de caracterización de nanopartículas y seguimiento de reacción catalítica</i> .....	- 11 -
Microscopía Electrónica de Transmisión .....	- 11 -
Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X .....	- 13 -
Espectroscopía de absorción de luz ultravioleta y visible .....	- 15 -
II – II ANTECEDENTES .....	- 17 -
<b>CAPÍTULO III. METODOLOGÍA</b> .....	<b>- 19 -</b>
III – I SÍNTESIS DE SEMILLAS DE ORO .....	- 19 -
III – II SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE ORO-COBRE.....	- 21 -
<i>Método por crecimiento de semillas</i> .....	- 21 -
<i>Método de un solo paso</i> .....	- 23 -
III – III INTERCAMBIO DE LIGANTE. DE OLEILAMINA (OLA) A CLORURO DE POLIDIALILDIMETILAMONIO (PDDA).....	- 24 -
III – IV CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	- 25 -
III – V EXPERIMENTOS DE DEGRADACIÓN DE 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL .....	- 26 -
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS</b> .....	<b>- 27 -</b>
IV – I NANOPARTÍCULAS DE AU – SEMILLAS DE ORO.....	- 27 -
IV-II NANOPARTÍCULAS AU-CU SINTETIZADAS POR MÉTODO DE SEMILLAS DE CRECIMIENTO. ....	- 30 -

<i>Nanopartículas anisotrópicas de oro-cobre sobrecrecimiento de semillas – S17-S</i> .....	- 30 -
Variación de parámetros en la síntesis de nanopartículas Au-Cu sobrecrecimiento por el método de semillas de crecimiento.....	- 35 -
Efectos morfológicos debido a la variación de concentración de precursores.....	- 37 -
Efectos morfológicos debido a la variación de la razón Cu/Au.....	- 40 -
Efectos morfológicos debido a la variación de cantidad de semillas de oro.....	- 44 -
Efectos morfológicos debido a la variación de temperatura.....	- 47 -
Nanopartículas de Au-Cu Trípode (T).....	- 51 -
<b>IV-III NANOPARTÍCULAS AU-CU SINTETIZADAS POR MÉTODO DE UN SOLO PASO</b> .....	- 55 -
<i>Nanopartículas anisotrópicas de oro-cobre ES – estrella estándar</i> .....	- 55 -
Efectos de variación de parámetros.....	- 59 -
Efectos debido a la variación de temperatura.....	- 60 -
Efectos debido a razón entre el oro y cobre .....	- 62 -
<b>IV – IV DEGRADACIÓN DE 4-NITROFENOL UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS ANISOTRÓPICAS DE AU-CU</b> ..	- 65 -
<b>CAPÍTULO V. DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES</b> .....	- 67 -
V – I DISCUSIONES.....	- 67 -
V – II CONCLUSIONES .....	- 71 -
V – III PERSPECTIVAS .....	- 72 -
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	- 73 -

# Capítulo I. Introducción

Los nanomateriales han incrementado en estudio, innovación y aplicación tecnológica, derivado de las altas expectativas que se tienen sobre estas nuevas tecnologías, consecuencias de sus propiedades físicas, químicas o electrónicas únicas, que difieren de sus análogos en bulto. Su importancia ha crecido de tal forma que hay productos que utilizan algún nanomaterial como lo son: protectores de pantalla para celulares, bloqueadores solares para la piel, en industria automotriz, etc. Los nanomateriales han tomado gran importancia que incluso la cultura popular, sobre todo en películas de ciencia ficción, usan indiscriminadamente la palabra nanopartículas o nanomateriales. Sin embargo, la nanociencia y nanotecnología cada día aprovechan estas propiedades únicas para la solución de problemas que hoy en día son de vital importancia, como lo es la degradación de contaminantes en nuestro ambiente. Debido al tamaño de los nanomateriales (1 – 100 nm), estos suelen ser muy reactivos, por lo que se han empleado para la detección y degradación de contaminantes en el aire, agua y tierra [1].

Existen nanopartículas de distintos materiales, como los nanomateriales orgánicos, semiconductores, cerámicos, metálicos, avanzados (que se componen de la unión de varios materiales), etc. lo que lleva a probar diferentes métodos de síntesis para lograr que tengan las características deseadas. Existen 2 aproximaciones generales para llevar a cabo su síntesis, y dentro de estas 2 aproximaciones hay cabida para métodos físicos y químicos que logren la síntesis de estos nanomateriales [2].

Las nanopartículas metálicas toman gran interés debido a la alta polarización de radiación electromagnética incidente, sobre todo en el espectro de la luz visible, esto debido al tamaño de las nanoestructuras, que a diferencia de los metales en bulto, sólo se traduce en conductores de electricidad y calor, mientras que nanoestructurados logran tener diversas aplicaciones, sobre todo en los campos de biomedicina, cuidado ambiental, transferencia de energía, catálisis, electrónica, entre otras [3]. Dentro del campo de las nanopartículas metálicas, las nanopartículas de metales nobles toman gran interés en materia de respuesta óptica, ésta da cavidad a las aplicaciones mencionadas. Los metales nobles son el cobre, la plata y el oro, y se les denominan así debido a sus propiedades electrónicas.

Últimamente, la síntesis y aplicación de nanopartículas plasmónicas no se reserva a nanopartículas esféricas, sino también a nanopartículas con formas variadas, por lo que el crecimiento anisotrópico, es decir que la estructura de la nanopartícula no obedece a funciones de simetría, ha sido estudiado [4]. Se ha tomado gran interés en las nanopartículas múltiplemente macladas, pues es la morfología “semilla” para producir diversas formas subsecuentes en la síntesis de nanopartículas de metales nobles, además de ser teóricamente fuera de equilibrio. Sin embargo, los resultados de su síntesis demuestran ser estables en estructura delegando las energías de enlaces en los defectos al sintetizar estas nanopartículas anisotrópicas, cuyas aplicaciones pueden ser de suma importancia [5], [6].

Actualmente, debido a la pandemia que sufre el mundo por la enfermedad SARS-CoV-2, causada por el coronavirus COVID – 19 y que no tiene un medicamento específico que trate a la enfermedad, los tratamientos se dirigen principalmente para aliviar los síntomas causados por éste, uno de los cuales es el malestar general por fiebre que se trata con paracetamol [7], lo que conllevó a una gran demanda de este medicamento y la alta producción de este medicamento. Sin embargo, la producción y el consumo del paracetamol incrementa un contaminante en el agua, una molécula precursora de este medicamento llamado 4-Nitrofenol, el cual se utiliza además en la industria farmacéutica, insecticidas, fungicidas y explosivos. El 4-Nitrofenol es una molécula intermediaria en la síntesis del paracetamol, además de que representa un problema ambiental el hecho de que se encuentre en aguas residuales tanto debido a la actividad industrial como al consumo humano. Es por esto que su degradación ha tomado gran interés, por lo que se puede reducir este contaminante a uno menos tóxico, el 4-Aminofenol [8]. La degradación del 4-Nitrofenol suele ser más difícil comparada con otras moléculas contaminantes, por lo que su conversión usualmente se asiste con catalizadores que facilitan su reducción. En este contexto, las nanopartículas metálicas son excelentes catalizadores de esta reacción, permitiendo una alta eficiencia y estabilidad.

En el presente trabajo se sintetizaron nanopartículas bimetálicas anisotrópicas de oro-cobre buscando catalizar eficientemente la degradación de moléculas contaminantes, aprovechando sus características y capacidad para llevar a cabo reacciones catalíticas. Para la producción de nanopartículas, se utilizó un método de química húmeda para la reducción de sales metálicas asistida por oleilamina, una sustancia que permite utilizarla como solvente, agente reductor y agente estabilizador, logrando así un mejor control de la forma y tamaño de las nanopartículas. Así mismo, se sintetizaron nanopartículas anisotrópicas por medio del crecimiento de semillas [9]. Se realizó un análisis de la influencia de estos parámetros para determinar distintas morfologías, las cuales se caracterizaron utilizando microscopia electrónica de transmisión que permitió observar la estructura de las nanopartículas, espectroscopía de dispersión de energía de rayos X para conocer la composición de las nanopartículas bimetálicas y por espectroscopía de luz ultravioleta y visible para observar sus propiedades ópticas. La actividad catalítica de las distintas nanopartículas producidas fue determinada usando 4-Nitrofenol como molécula y reacción modelo, ya que su conversión a 4-Aminofenol puede monitorearse fácilmente a través de espectroscopia UV-Vis.

Para darle seguimiento a este trabajo, el escrito se divide en 5 capítulos. En este Capítulo I se menciona la importancia y características de los nanomateriales y cómo pueden ser utilizados, así mismo se plantea el objetivo del trabajo y cómo se llevará a cabo. En el Capítulo II se presenta el marco teórico por el cual el trabajo se dirige, tomando los conceptos de nanociencia y nanotecnología para poder conocer el método por el cual se sintetizan las nanopartículas bimetálicas anisotrópicas, así como su

caracterización, mencionando así los trabajos por el cual este trabajo se inspiró. En el Capítulo III se desarrolla la experimentación y observación de las nanopartículas para que en el Capítulo IV se presenten los resultados obtenidos. Finalmente, en el Capítulo V se exponen los análisis correspondientes a los resultados y las conclusiones de este trabajo, así mismo las visiones a futuro sobre este proyecto. La bibliografía se enlista al finalizar el Capítulo V.

## **I – I Objetivo**

El objetivo de esta tesis es sintetizar nanopartículas anisotrópicas bimetalicas de oro-cobre con diferentes morfologías para determinar el efecto de su forma final en su actividad catalítica en la degradación de compuestos contaminantes.

Para el cumplimiento del objetivo de esta tesis, se plantean los siguientes objetivos específicos

- Sintetizar semillas de oro a través del método asistido con oleilamina
- Sintetizar nanopartículas de oro-cobre con alta simetría
- Sintetizar nanopartículas de oro-cobre anisotrópicas
- Determinar parámetros de crecimiento anisotrópicos en la síntesis de nanopartículas de oro-cobre
- Caracterización de la estructura por microscopía electrónica de transmisión
- Caracterización de sus propiedades ópticas por espectroscopía de absorción UV-Vis
- Caracterizar actividad catalítica en la degradación de 4-Nitrofenol

## **I – II Hipótesis**

Al modificar la forma y tamaño de las nanopartículas de AuCu generando morfologías que presentan puntas (anisotropía), la reducción catalítica de la molécula modelo 4-nitrofenol se verá aumentada en comparación con partículas más simétricas o con facetas regulares de bajo índice de Miller. Esto a su vez reducirá la cantidad de metal noble utilizado, optimizando su uso.

## Capítulo II. Marco teórico

### II – I Marco teórico

#### **Nanociencia y nanotecnología**

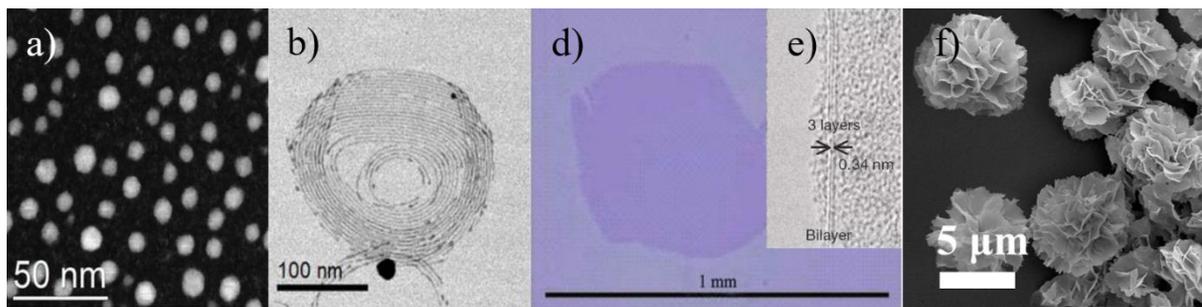
La **nanociencia** abarca el estudio de los objetos y sus propiedades físicas, químicas e incluso biológicas en la escala nanométrica para poder llevarla a la aplicación en sectores industriales y sociales [10]. Sea que el término *nano*, viene del griego *nanos* cuyo significado es la billonésima parte de una unidad, donde la unidad es el metro, y la nanociencia abarca de 1 [nm] hasta los 100 [nm] [11]. A pesar de que la nanociencia sea un objeto de estudio relativamente nuevo, se han hecho numerosos estudios y avances en el área, y se centra en las propiedades exhibidas de nanoestructuras, propiedades que hacen interesantes para su estudio. Por esta misma razón, la nanociencia es multidisciplinaria, ya que cada día se hacen más investigaciones en la nanociencia en las áreas de la física, química, biología, tecnología, biomedicina e ingeniería [12]. Y aunque la nanociencia esté ligada al estudio de materiales con dimensiones nano, cabe resaltar que ésta vincula a la **nanotecnología**, la cual controla, manipula e integra átomos y moléculas para la formación de nuevos materiales, nanoestructuras, nanosistemas especializados, contribuyendo en estudios teóricos y experimentales para un fin benéfico a la sociedad [13], [14]. Por tales motivos, el crecimiento de la nanotecnología continuará creciendo, y cada vez se reducirá el tamaño de los nanodispositivos, lo cual confirma la “ley Moore”, cada vez más los circuitos electrónicos integrados serán más pequeños por lo menos en esta década [15].

La nanociencia conlleva a la producción de estudios complejos que sirven en la física, química, biología, biomedicina e ingeniería, de tal modo que hoy en día hay productos comerciales y de investigación nanotecnológicos, que a su vez contribuyen en la nanociencia diversa y multidisciplinaria.

#### **Nanomateriales y la nanopartícula**

En el campo que estudia la nanociencia, se encuentran los nanomateriales, los cuales pueden ser clasificados como nanomateriales de 3 dimensiones, 2 dimensiones, 1 dimensión y 0 dimensión, se denominan así, porque en los nanomateriales de 3 dimensiones presentan dimensiones de bulto en largo, ancho y profundidad, pero que se componen por una red de nanoestructuras que se repiten a lo largo del espacio llegando en conjunto a dimensiones por encima de los 100 nm. Los nanomateriales de 2 dimensiones tienen largo y ancho, pero no tienen espesor, los nanomateriales de 1 dimensión tienen largo, pero no tienen espesor ni ancho, y los nanomateriales de 0 dimensión son aquellos que carecen de alguna dimensión que supere los 100 nm. Ejemplo de nanomateriales de 3 dimensiones son los policristales o nanoflores [16]. Los nanomateriales de 2 dimensiones, el cual puede ser sólo el grosor del material es el grafeno [17], cuyas investigaciones han tratado de sintetizar películas grandes de este nanomaterial, ya

que se pretende obtener películas hablando de  $m^2$  y tener el grosor de la molécula en sí, es decir carecer de espesor. Así mismo, los nanoalambres se clasifican en los nanomateriales de 1 dimensión, puesto que pueden llegar a tener de largo los mm, pero su diámetro (que sería ortogonal a lo largo del material, y ocupa los espacios de ancho y espesor) está por debajo de los 100 nm, como los nanoalambres de Au-Cu de Mendoza Cruz [18]. Los nanomateriales de 0 dimensión se caracterizan por el confinamiento cuántico en el espacio, como lo son los puntos cuánticos; los puntos cuánticos se caracterizan también por tener dimensiones en  $x, y$  y  $z$ , menores a 100 nm, y cuyos avances tecnológicos han hecho que lleguen diámetros menores a los 10 nm [14], [19]. En la **figura II.1** se muestran nanomateriales sintetizados de 0D, 1D, 2D y 3D, de izquierda a derecha, siendo la **figura II.1d** y e) el mismo nanomaterial, pero con diferente vista para explicar que el grosor del nanomaterial tiene confinamiento cuántico.



**Figura II.1** Micrografías de nanomateriales sintetizados de a) 0D – nanopartículas de  $Bi_2O_3$  [20], b) 1D – nanoalambres de AuCu [18], d) 2D – grafeno, un nanomaterial cuyo espesor es de e) 0.34 nm [21], y f) 3D – microflores de quitosano nanoestructuradas, cuya dimensión en conjunto supera los 100 nm pero está conformado por nanoestructuras [22].

La nanopartícula es un nanomaterial cuyos átomos que lo conforman delimitan la nanopartícula en dimensiones dentro del rango de estudio de la nanociencia (1-100 nm), además de presentar morfologías y composiciones variadas, pues hay nanopartículas cerámicas, metálicas, poliméricas e inclusive combinación de éstas. Ya lo decía Feynman en su famosa plática “*There’s plenty room at the bottom*”, citándolo, hablando acerca de las posibilidades de sintetizar materiales avanzados:

“*What would happen if we could arrange the atoms one by one the way we want them?*” [23]

Cada día hacemos avances en la nanociencia y nanotecnología, la síntesis de nanopartículas, y como veremos en la siguiente sección, la morfología de nanopartículas dando lugar a diversas aplicaciones que pueden llegar a tener uso en la vida diaria de la humanidad.

### **Nanopartículas metálicas anisotrópicas y su síntesis.**

Como ya se ha mencionado, los nanomateriales tienen diferentes características, y las nanopartículas igualmente pueden ser sintetizadas de distintos materiales. Ahora, no solo se mencionarán las nanopartículas metálicas, sino también la morfología de éstas y por qué son asimétricas. Como se menciona en el nombre, las nanopartículas metálicas son aquellas cuya su composición sólo hay uno o varios metales. Para comprender mejor las nanopartículas metálicas, hablemos de la síntesis de estas.

#### *Síntesis de nanopartículas metálicas*

Hay 2 aproximaciones en las cuales se sintetizan nanopartículas metálicas, la aproximación llamada “Top-down”, la cual consiste en degradar materiales en bulto, destruirlos por diferentes vías, como físicas, químicas o mecánicas, hasta obtener partículas diminutas, en este caso dentro del rango de la nanociencia. Y la aproximación “Bottom-up”, la cual consiste en armar átomo por átomo, por métodos químicos o físicos para formar una nanopartícula. En este trabajo de tesis se empleó esta última aproximación para la síntesis de nanopartículas anisotrópicas de oro-cobre [2], [24].

Sin embargo, dentro de la aproximación “Bottom-up” existen diferentes métodos de síntesis de nanopartículas metálicas, que incluso se dividen en 3 grandes categorías que dependen del estado de la materia de los *precursores*, en este trabajo utilizamos por la vía en estado líquido, por *reducción de sales metálicas*, el cual es un método coloidal el cual para formar las nanopartículas se lleva a cabo una reacción química, en la que participan varios compuestos para poder llevar a cabo la síntesis de nanopartículas metálicas coloidales. Para que se lleve a cabo la síntesis de nanopartículas metálicas por la *reducción de sales metálicas*, es necesario contar con los siguientes componentes [25]:

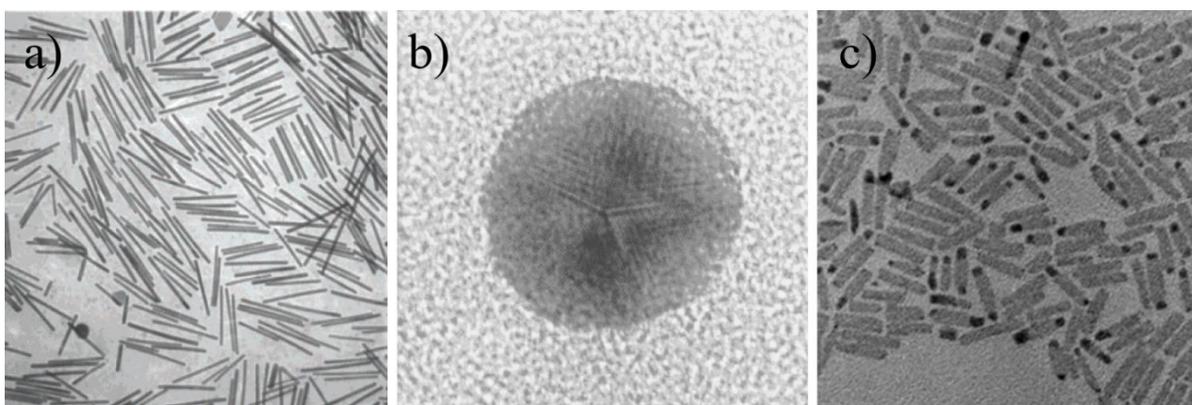
- Solvente: el medio donde se llevará a cabo la reacción de nucleación
- Precursor: agente que dona los átomos requeridos para la nucleación
- Reductor: compuesto donador de electrones, el cual reducirá al precursor, ya que para fomentar la nucleación es necesario cambiar la valencia del metal precursor:  $M^{+x} \rightarrow M^0$
- Estabilizador: molécula que recubrirá la superficie metálica de la nanopartícula, que le brindará estabilidad a la forma y tamaño a lo largo del tiempo.

Así mismo, este proyecto se basó en los métodos coloidales conocidos como “*método de un solo paso*” [26], [27] y por “*crecimiento de semillas*” [28], [29] para dar lugar a la síntesis de nanopartículas anisotrópicas bimetalicas como se verá a continuación.

#### *Nanopartículas metálicas anisotrópicas*

Las nanopartículas metálicas coloidales isotrópicas (esferas) tienen propiedades fisicoquímicas interesantes que han sido estudiadas y aplicadas, y recientemente se han observado otro tipo de nanopartículas metálicas coloidales, las que rompen con la simetría, obteniendo ejes asimétricos,

mostrando diferentes morfologías en las nanopartículas metálicas, lo cual añade propiedades sobre las partículas isotrópicas, como lo es la respuesta óptica de estas; un claro ejemplo son los nanotubos, que presenta 2 picos de absorción en un ensayo de espectroscopía UV-Vis, debido a que presenta 2 ejes asimétricos, que está relacionado con el confinamiento cuántico dependiente de la morfología de las partículas [30], [31]. Otras de las propiedades de las nanopartículas anisotrópicas es el comportamiento de semiconductor [24], o con propiedades electrónicas, como lo es el transporte de carga y energía como dispositivos optoelectrónicos [32], así mismo con propiedades magnéticas, capaces de almacenar información a altas temperaturas con incidencia de radiación electromagnética [33]. No solo la anisotropía contiene ejes antisimétricos en la nanoestructura, sino también al romper la homogeneidad en composición química de las nanopartículas, es decir que, al tener distinta composición química, de superficie logrando así propiedades catalíticas [34]. Las nanopartículas anisotrópicas no solo muestran diferencias en morfología, las diferentes morfologías y composiciones químicas conllevan a un diferente comportamiento electrónico y en consecuencia las respuestas ópticas que repercuten como se discutirá en el siguiente subcapítulo. En la **figura II.2** se muestra distintas nanopartículas anisotrópicas.

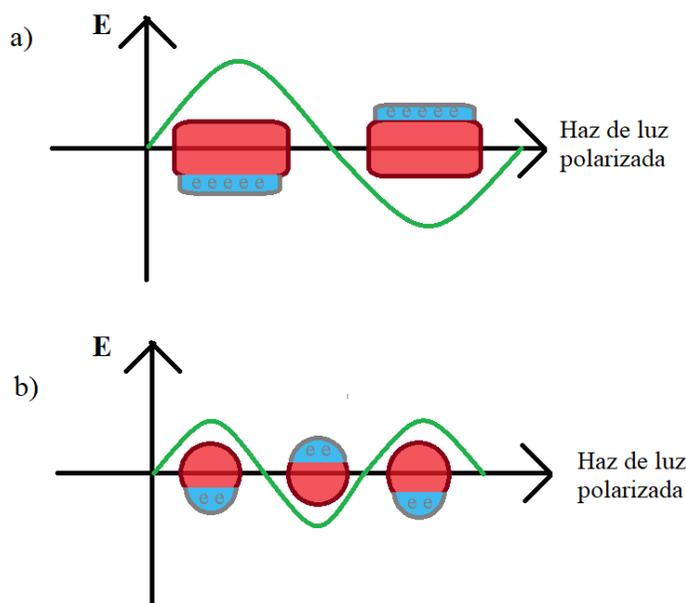


**Figura II.2** Micrografías de a) nanotubos de oro con alta razón de aspecto cuya longitud es de 500 nm en promedio [28], b) decaedro de plata con tamaño de 20 nm [27], nanopartículas de CdPd de 31 nm de longitud [35].

### **Resonancia plasmónica de superficie localizada**

Las nanopartículas de metales nobles (cobre, plata y oro) tienen una respuesta óptica única cuando al absorber en el espectro visible se trata, y esto se debe a un efecto cuántico: la resonancia plasmónica de superficie localizada (LSPR, por sus siglas en inglés). Al hablar de la resonancia plasmónica, se debe definir qué es un plasmón: es un cuanto de oscilación de un gas electrónico, es decir, de un plasma. Existen 2 tipos de resonancia plasmónica: la resonancia plasmónica de superficie (SPR, por sus siglas en inglés), la cual se debe a las oscilaciones de los electrones del gas o mar electrónico entre las superficies

metálicas y un medio dieléctrico, y las LSPR, la cual se debe principalmente a la excitación de superficies metálicas de nanopartículas o nanoestructuras metálicas, y conlleva a una amplificación de campo eléctrico en la región de campo cercano [36], y se ha observado que la LSPR depende de la forma y tamaño de las nanopartículas [37]. Recordando que la energía de una onda electromagnética es inversamente proporcional a la longitud de onda, la LSPR es producto de la absorción energética de la luz por parte de los electrones “libres” para transiciones interbanda (pasar de la banda de valencia a la banda de conducción del material), y debido a que el tamaño de partícula es mucho menos que la longitud de onda con la que se produce LSPR, no hay efectos de dispersión, sólo de absorción [38]. En la **figura II.3** una representación de la polarización de la nube electrónica de la superficie de la nanopartícula, dicha representación gráfica quiere dar a entender que la forma y tamaño hará que cierta longitud de onda polarice la superficie plasmónica, por tal motivo es que una forma de caracterizar nanopartículas metálicas se hace con espectroscopía de absorción UV-Vis-NIR, donde la amplitud y ancho de los picos de absorción ayudan a caracterizar las nanopartículas, aunque también dependerá de qué metal está hecha, así como del ambiente en donde se hace la medición de absorción [39]. De la misma manera, se han propuesto modelos matemáticos para estudiar la LSPR, de entre estos modelos el primero fue la teoría de Mie y de Maxwell-Garnett [38], cuyos cálculos son adecuados para estudiar nanopartículas esféricas, sin embargo, se ha estudiado que la forma de la nanopartícula también influye la LSPR debido a que los cálculos de confinamientos cuánticos se basan principalmente en la geometría de la nanopartícula, la composición de ésta, además de otros factores como el medio en donde están dispersas y qué tan concentrada estaría la prueba de ensayo de nanopartículas que les incide una onda electromagnética plana [38], [40].

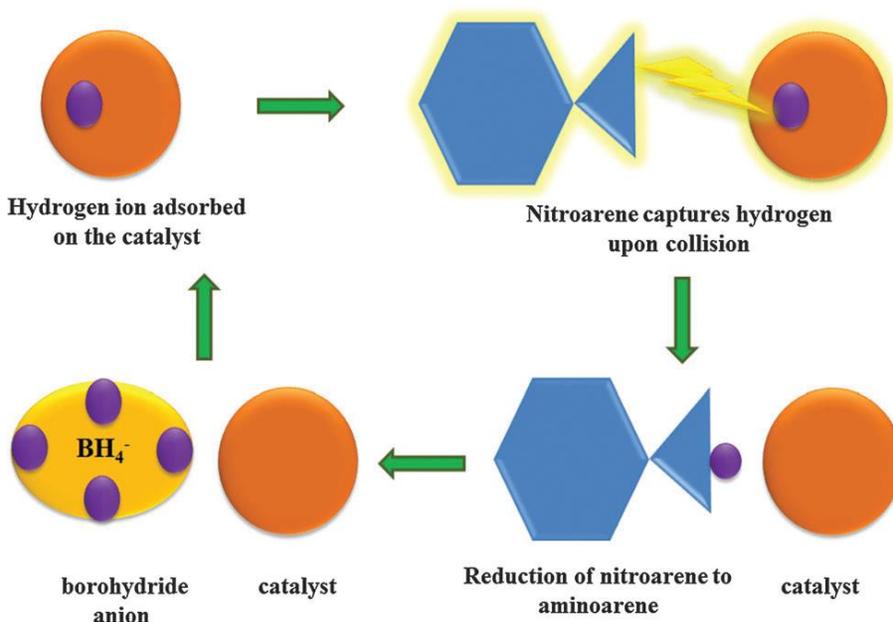


**Figura II.3** Esquema de polarización de la nube electrónica debido a la incidencia de una onda electromagnética, siendo la curva verde la onda de propagación del campo eléctrico  $E$ , el nanotubo metálico de rojo y su nube electrónica en azul. a) vista longitudinal con una longitud de onda del campo eléctrico distinta a la mostrada en b) vista transversal del nanotubo metálico.

La LSPR es responsable de las propiedades interesantes de las nanopartículas de metales nobles, debido a la eficiencia de almacenar energía en sitios localizados, dando lugar a gran variedad de líneas de investigación como en sensores, biosensores, terapia oncológica, propiedades antivirales y antimicrobianas, transferencia de energía en pilas o celdas solares, etc [3].

### Degradación catalítica de nitrofenoles por nanopartículas metálicas

La reducción de nitrofenoles es una reacción catalítica muy empleada para probar la actividad catalítica de nanopartículas metálicas. Sin embargo, la reducción de 4-Nitrofenol ( $C_6H_5NO_3$ ) a 4-aminofenol ( $C_6H_7NO$ ) ha tomado gran importancia debido a que su presencia en el agua potable ha aumentado, convirtiéndose en un contaminante altamente tóxico, debido principalmente a la actividad industrial [41]. El mecanismo principal por el cual se reduce el 4-Nitrofenol se debe a la hidrogenación de la molécula nitrofenol por medio de colisión de moléculas explicado por el método de Eley-Rideal, en el que la adsorción de hidrógeno por parte de una superficie metálica y por impacto de la atmosfera este hidrógeno se desadsorbe [42]; un esquema representativo del mecanismo de reacción catalítica se muestra en la **figura II.4**.



**Figura II.4** Representación esquemática del mecanismo Eley-Rideal [43]

La reducción de 4-Nitrofenol asistida por nanopartículas metálicas, sólo se puede llevar a cabo mediante la participación de  $\text{NaBH}_4$ , de donde se obtienen los hidrógenos que reducen a la molécula de 4-Nitrofenol.

Para poder caracterizar la actividad catalítica de la reducción de 4-Nitrofenol, que normalmente se hace en una solución acuosa, atendiendo a que este contaminante se encuentra en el agua, se realizan ensayos de observación de espectroscopía de luz ultravioleta y visible, en una cubeta que funciona como reactor, en el cual se administra una concentración determinada de 4-Nitrofenol, así mismo una concentración dada de  $\text{NaBH}_4$ , que es el donador de protones para la reducción del 4-Nitrofenol, cabe aclarar que la concentración de  $\text{NaBH}_4$  se puede comparar entre otros ensayos pues este compuesto puede degradar el 4-Nitrofenol, y por último se añade el catalizador para observar su actividad.

Tomando en cuenta la ecuación de Beer-Lambert que se describe a continuación, donde  $\varepsilon$  es el coeficiente de extinción del compuesto,  $l$  es la longitud de la cubeta que atraviesa el haz de luz y  $C$  es la concentración del compuesto:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Y tomando los datos obtenidos de absorción, que para el caso de 4-Nitrofenol y  $\text{NaBH}_4$ , su pico de absorción es de 400 nm, el cual a lo largo del tiempo irá disminuyendo. Para conocer la velocidad de reducción de 4-Nitrofenol, es necesario manejar los datos de la siguiente forma: se construye una recta de la función:

$$\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -k \cdot t$$

Siendo  $t$  el tiempo y  $k$  la pendiente de la recta y la constante de velocidad de actividad catalítica,  $\text{s}^{-1}$ , el signo negativo se debe a que al haber menos concentración de la molécula a degradar, la absorbancia disminuye conforme al tiempo, dando a una pendiente de recta negativa [44]–[46].

En la **figura II.5** se muestra un esquema de la ruta de degradación de 4-Nitrofenol (izquierda), utilizando  $\text{NaBH}_4$  como agente activador de la reacción de degradación y las nanopartículas metálicas como catalizadores en la reacción.

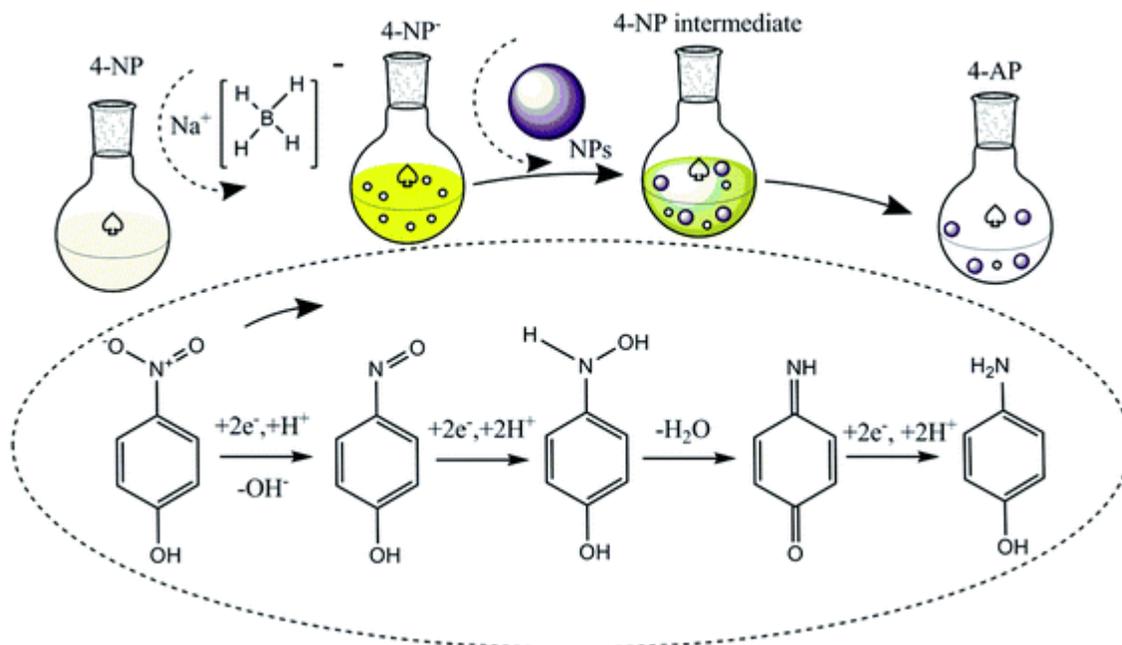


Figura II.5 Esquema representativo de los procesos químicos en la reducción de 4-Nitrofenol [47]

### Métodos de caracterización de nanopartículas y seguimiento de reacción catalítica

Al hacer síntesis de nanopartículas bimetalicas, se pueden hacer desde distintos métodos de caracterización, los cuales se eligen por sus resultados obtenidos y poder caracterizar distintas propiedades, como lo es la estructura, su composición, su respuesta óptica, entre otras propiedades que se desean estudiar. En este trabajo se caracterizaron las nanopartículas con Microscopía Electrónica de Transmisión y observó su morfología, así como también se realizó al análisis de su estructura. Así mismo, se caracterizaron con Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos-X la cual dará información acerca de la composición, debido a que se tienen 2 metales en la misma partícula; y por último con Espectroscopía de Absorción de luz ultravioleta visible para caracterizar su respuesta óptica además de su actividad catalítica al degradar 4-Nitrofenol. Los métodos mencionados se describirán brevemente a continuación.

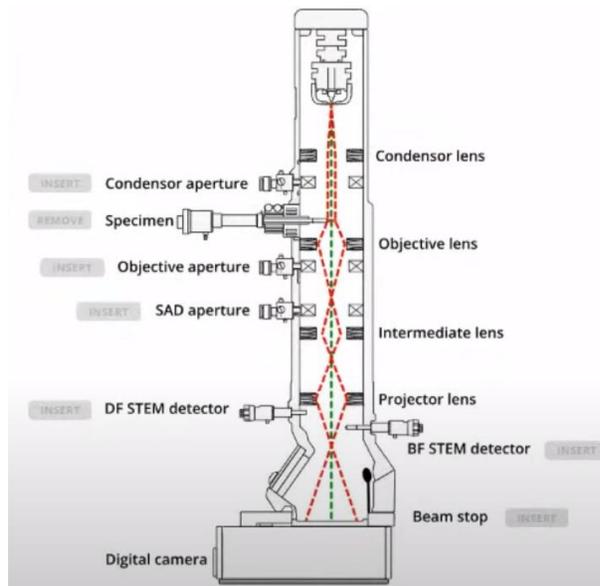
#### *Microscopía Electrónica de Transmisión*

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica poderosa de caracterización de nanomateriales debido a la alta resolución que maneja el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés). El principio básico del TEM es acelerar electrones e impactarlos con una muestra, por lo que los electrones acelerados pueden tener una longitud de onda asociada del orden de los picómetros. De Broglie propone que la longitud de onda de un electrón está dada por la siguiente ecuación:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

Donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.62607015 \times 10^{-34}$  J·s),  $v$  es la velocidad del electrón y  $m$  es la masa del electrón ( $9.0938356 \times 10^{-31}$  kg), si aceleramos un electrón con 20 kV, lo cual haría que viajara a una  $v \approx 7.106 \times 10^6$  m/s, por lo que su longitud de onda asociada sería de 0.103 nm, lo cual hace que se tenga una resolución muy alta. Un microscopio de alta resolución como el JEM-ARM200F puede tener una resolución menor a 0.1 nm.

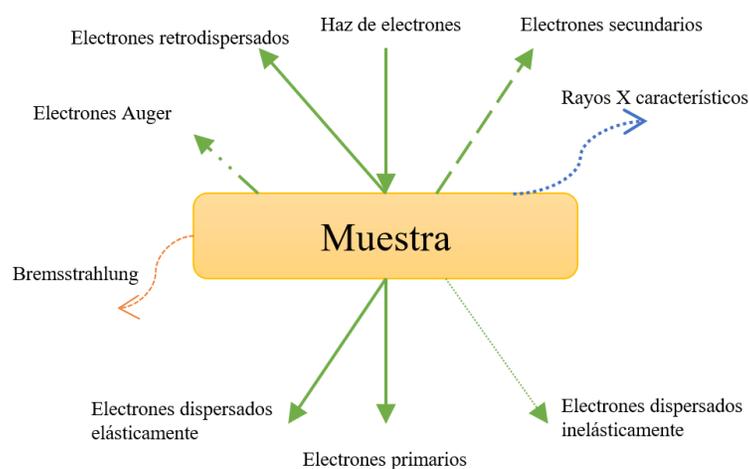
En la **figura II.6** se muestra un esquema donde se muestra la interacción del haz de electrones con la muestra y los componentes esenciales del STEM (siglas del inglés de: Microscopio Electrónico de Transmisión y de Barrido). Se muestra el recorrido del haz de electrones, desde la fuente de electrones (límite inferior de la figura), hasta la obtención de imagen en la cámara (límite superior de la figura), pasando por lentes que ayudan a enfocar el haz de electrones hacia la muestra y hacia la cámara, así como la lente proyectora que magnifica el haz de electrones para poder producir la imagen



**Figura II.6** Esquema del mecanismo de obtención de imagen de una muestra por electrones de transmisión, de en un microscopio electrónico de transmisión y de barrido [48]

Al interactuar un haz de electrones con un material, el haz de electrones se difractará, por lo que el haz de electrones que atraviesa la muestra y los electrones difractados son los que formarán la imagen del material al llegar a la cámara. Se debe tomar en cuenta el espesor de la muestra, ya que debido a que los electrones interactúan con el material existe un límite donde ya no podrían atravesar la muestra [49]. Los posibles efectos que llegara tener los electrones con la muestra se observan en la **figura II.7** donde

se muestran los electrones que atravesaron la muestra o también llamados electrones primarios, los electrones dispersados que lograron atravesar la muestra pero su trayectoria sufrió cambios debido a la interacción con los átomos de la muestra, los cuales pueden ser elásticos (sin pérdida de energía) o inelásticos (electrones que perdieron energía), así mismo están los electrones secundarios, los cuales provienen de la muestra y fueron arrancados de los átomos de la muestra por los electrones del microscopio, los electrones retrodispersados, los cuales son electrones que se dispersan pero no atraviesan la muestra. En la siguiente sección se hablará de los electrones Auger y de los rayos X característicos ya que son consecuencia del impacto de electrones altamente energéticos de la fuente de electrones.

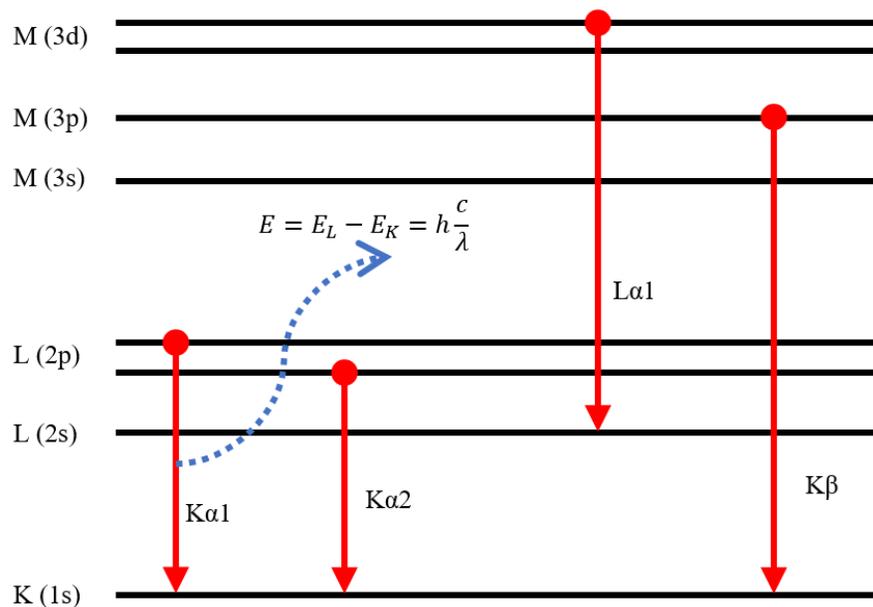


**Figura II.7** Esquema de interacciones del haz de electrones con la muestra

### *Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X*

Otro fenómeno físico que ocurre por la interacción de electrones con un material, como se mostró en la **figura II.7**, es el frenado de éstos debido a los núcleos atómicos que conforman el material. Este frenado provoca emisión de radiación electromagnética debido a la conservación de la energía, a esta radiación se le llama Radiación por frenado o también en alemán Bremsstrahlung [50], esta radiación electromagnética la lee el TEM lo cual dará lugar a la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, debido a que la energía de estos rayos X proviene de la pérdida de energía de los electrones acelerados de la fuente, es decir, que el espectro va desde 0 eV hasta la energía suministrada a la fuente de electrones. Sin embargo, al impactar un electrón acelerado con un electrón interno, es decir, de los niveles más estables (menos energéticos) del átomo, éste dejará una vacancia, la cual será ocupada por un electrón de un nivel energético más alto. Para esto, el electrón debe disipar la energía sobrante, y la hace en forma

de radiación electromagnética y su energía dependerá desde qué nivel proviene el electrón que llena esta vacancia, y la diferencia de energía entre niveles atómicos será la energía del rayo X generado. Cabe resaltar que para cada átomo (elemento) la diferencia de energía entre niveles es único, por lo que son característicos de cada átomo, es por eso que a la emisión de rayos X causados por el salto de niveles energéticos se le denomina rayos X característicos. En 1951, se le adecuó al TEM detectores para observar estos rayos X característicos, y su lectura se le denomina Espectroscopía de Dispersión de energía de Rayos X (EDS) [51]. En la **figura II.8** se muestra un esquema representativo de la radiación característica emitida. En el caso del oro, 3 picos en términos de cuentas de emisión de radiación se pueden observar en EDS, los cuales tienen energías de: 68.804 keV ( $K\alpha$ ), 9.712 keV ( $L\alpha$ ) y 2.12 keV (M), y para el caso del cobre 2 picos se pueden observar en EDS son: 8.04 keV ( $K\alpha$ ) y 0.93 keV ( $L\alpha$ ). El nombramiento de las energías de los rayos X característicos corresponden al modelo atómico de Rutherford-Bohr [52], en el que la letra inicial indica el nivel de la vacancia, la segunda letra griega indica el nivel energético de proveniencia y el número indica la intensidad con la que se lee en el EDS, siendo de mayor orden el número 1.



**Figura II.8** Esquema representativo de los saltos entre niveles energéticos y la producción de rayos X característicos.

Por último, la presencia de electrones que saltaron de nivel pero no disiparon su energía en forma de radiación electromagnética, se verán obligados a salir con el momento que conservan, estos electrones

que salen de la muestra se les denomina electrones Auger y su energía cinética es igual a la energía del nivel de donde provienen.

### *Espectroscopía de absorción de luz ultravioleta y visible*

La espectroscopía de absorción de luz es un método por el cual se puede caracterizar una muestra tomando en cuenta sus propiedades ópticas. Al hacer interactuar radiación electromagnética (luz) con la materia puede presentar los siguientes fenómenos: transmitancia, reflectancia y absorbancia. Como su nombre lo indica, habla de que la luz puede transferirse de un medio a otro atravesando una muestra, también puede ser reflejada como si fuese una pelota al rebotar con el suelo, o puede ser absorbida y alterar el equilibrio atómico de la muestra, se tiene que recordar que la luz es una perturbación electromagnética que viaja en una dirección, y ésta al igual que los electrones acelerados presentan propiedades de onda y de partícula, por lo que podemos escribir la siguiente ecuación:

$$I(\lambda) = T(\lambda) + A(\lambda) + R(\lambda)$$

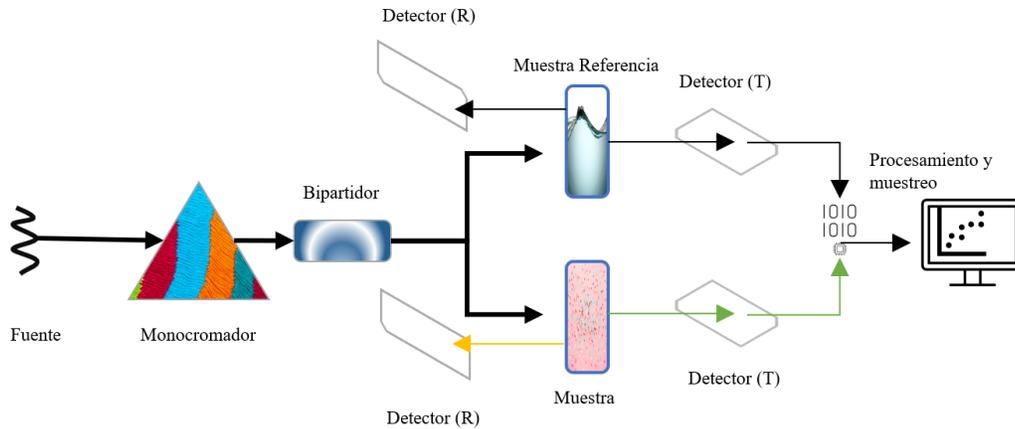
Siendo todas las intensidades funciones de la longitud de onda de luz: incidente (I), transmitida (T), absorbida (A) y reflejada (R). Sin embargo, la física del espectrofotómetro de luz ultravioleta y visible (Espectrofotómetro UV-Vis), toma en consideración a la luz como una onda, y con ayuda de sensores va comparando la intensidad de la luz que incide sobre la muestra en un medio, barriendo un espectro de longitudes de onda (colores) y recolectando las intensidades de la luz que atraviesa la muestra con respecto a las intensidades de luz de diferentes longitudes de onda en el medio sin muestra. En la **figura II.9** se muestra un esquema del funcionamiento del espectrofotómetro UV-Vis para dar lectura de los fenómenos descritos de la interacción de luz con la materia, de izquierda a derecha:

1. Una fuente lumínica, por lo general una lámpara de tungsteno o deuterio.
2. Un monocromador: el cual difractará la luz blanca de la lámpara en longitudes de onda que van del rango del infrarrojo cercano al ultravioleta.
3. Un bipartidor con el que se pueden mandar la luz seleccionada a dos muestras, uno de referencia y la muestra que se está caracterizando.
4. Muestras, las cuales pueden ser sólidas (con lo que se puede hacer lectura de luz transmitida y luz reflejada), líquidas o coloidales, éstas últimas se depositan en cubetas de cuarzo o sílice fundido debido a que el vidrio absorbe luz ultravioleta.
5. Detectores: el espectrofotómetro tiene detectores tanto de reflectancia como de transmitancia; en un ensayo de absorción las señales de interés son las recolectadas por los sensores de

transmitancia, ya que de ahí se comparará con la muestra referencia los picos de absorción, las señales son amplificadas y enviadas a un CPU.

6. El CPU del espectrofotómetro hace comparaciones de lectura de los detectores en coordinación con la longitud de onda seleccionada para dar así un muestreo de absorción por longitud de onda.

Hay algunos espectrofotómetros UV-Vis que se les llama de doble haz (como en el esquema de la **figura II:9**), con el que cuenta con 2 compartimentos para poder la muestra y la muestra referencia. Esta muestra referencia puede ser aire, agua, el medio en donde se dispersa la muestra, o soporte de la muestra. Otros espectrofotómetros UV-Vis no cuentan con doble haz, por lo que primero se hace lectura de la muestra referencia, la computadora del espectrofotómetro UV-Vis almacena esta información y después se mide la muestra comparando la lectura con la lectura almacenada.



**Figura II.9** Esquema del funcionamiento de un espectrofotómetro UV-Vis

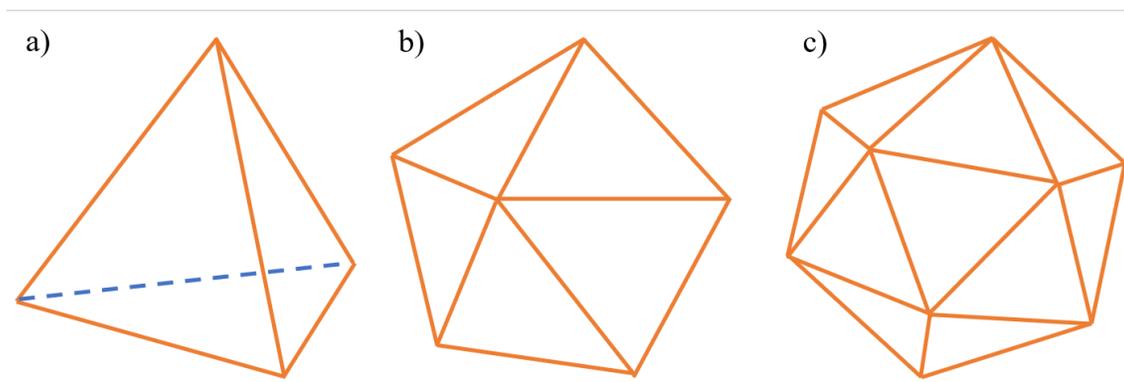
El espectrofotómetro UV-Vis hace el procesamiento mediante la relación de intensidad de luz de salida, con la intensidad de luz llegada a los sensores:

$$A = -\log_{10} \left( \frac{I_r}{I_0} \right) = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Y la absorbancia es directamente proporcional a la absorptividad molar  $\varepsilon$  ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ), la cual está descrita por la ley de Beer-Lambert [53].

## II – II Antecedentes

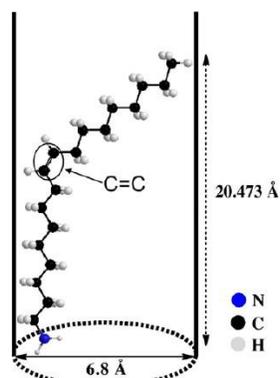
Las nanopartículas metálicas anisotrópicas han sido de gran interés de estudio debido a que presentan diferentes propiedades con respecto a sus homólogas isotrópicas. Recordemos que la anisotropía en nanopartículas metálicas puede ser de forma y composición, por lo que las nanoaleaciones son consideradas como anisotrópicas. Sin embargo, la forma anisotrópica es la más interesante, debido a la LSPR que dota a las nanopartículas de propiedades distintas entre las homólogas isotrópicas y entre las anisotrópicas del mismo metal. El crecimiento anisotrópico se da cuando múltiples maclas se forman en la nucleación de la nanopartícula, en los metales nobles, las facetas  $\{111\}$  y  $\{100\}$ , debido a la formación de subunidades de tamaño similares, las cuales se relacionan. Hofmeister usa una relación de las facetas de crecimiento, la cual determina la morfología de una nanopartícula anisotrópica ( $\alpha = \sqrt{3v_{100}/v_{111}}$ ) [54], el cual es un parámetro del estado de crecimiento de la nanopartícula, una de las subunidades de esta relación es el tetraedro, el cual puede formar nanopartículas con morfología decaédrica o icosaédrica. La evolución morfológica del icosaedro a partir de un tetraedro, como intermediaria morfología el decaedro se muestran en la **figura II.10**.



**Figura II.10** Morfología de a) tetraedro, subunidad para formar el b) decaedro, que se compone de 5 tetraedros, y al c) icosaedro, el cual se compone de 20 tetraedros

Uno de los métodos por el cual se obtiene nanopartículas anisotrópicas por medio de los métodos de química húmeda, en particular por la reducción de sales metálicas, se debe a la naturaleza del reductor. Para muchos experimentos, la oleilamina (OLA) es una molécula que cumple como solvente, agente reductor y agente estabilizador. En la **figura II.10** se muestra un esquema de la molécula de OLA, la cadena de carbono puede ayudar a direccionar el crecimiento anisotrópico de las nanopartículas, mientras que el doble enlace covalente en medio de la molécula actúa como donador de electrones lo cual ayuda a la reducción de sales metálicas, y debido a su alto punto de fusión ( $\approx 350^\circ\text{C}$ ) los protocolos para sintetizar nanopartículas bimetálicas aprovechan este punto alto de fusión y lograr reducir ambas sales metálicas [55]. Sin embargo, se ha visto que la homogeneidad de nanopartículas anisotrópicas podría

reducirse al utilizar solamente OLA, por lo que se recomienda utilizar también métodos de síntesis mediados por semillas [56], [57].



**Figura II.11** Esquema de la molécula de OLA [57]

La síntesis de nanopartículas bimetálicas de AuCu llevada tanto por reducción de sales con OLA y mediado por semillas de oro han sido de gran interés debido a la fácil aplicación de protocolos que incluyan a la molécula de OLA como agente reductor, solvente y agente estabilizador [16], [58], [59]. La dirección de crecimiento de las nanopartículas anisotrópicas se ven influidas por varios parámetros de síntesis, como lo es la temperatura, la concentración de precursores metálicos, la relación entre ellos, y la presencia de haluros hablan de la importancia de la presencia de iones de cloruro, al utilizar  $\text{CuCl}_2$  en la síntesis de nanopartículas anisotrópicas de AuCu [58]. Además, la presencia de bordes y puntas en las nanopartículas anisotrópicas crean *hot spots*, o *puntos calientes*, en los que la polarización del campo eléctrico de la luz en zonas de las nanopartículas es incrementada considerablemente por los electrones responsables de la LSPR como se ha visto en experimentos de polarización del campo eléctrico sobre nanoestrellas de AuCu [58], [60]. Estos *puntos calientes de electrones* le dan las propiedades físico-químicas a las nanopartículas anisotrópicas metálicas como lo es el mejoramiento en espectroscopía Raman de superficie (SERS por sus siglas en inglés) [61], en catálisis [62] e incluso en aplicaciones biomédicas como actividades antimicrobianas [63].

## Capítulo III. Metodología

Las propiedades de los nanomateriales dependen de sus características estructurales, por lo que los investigadores diseñan métodos para la síntesis de nanoestructuras prestando gran atención en los parámetros de síntesis, ya que las variaciones en éstos impactan directamente en el tipo de nanoestructuras producidas. Como se describió en el marco teórico, existen dos aproximaciones generales para producir nanomateriales: “*de arriba hacia abajo*” y “*de abajo hacia arriba*”. Mencionado lo anterior, en el trabajo de investigación de esta tesis, se seleccionó la aproximación “*de abajo hacia arriba*”. Dentro de la aproximación “*de abajo hacia arriba*”, uno de los métodos más usados son los de química-húmeda, tales como: Sol-Gel, técnicas de micro-emulsiones, métodos coloidales, por precipitado, radioquímica y sonoquímica [64].

Uno de los factores a considerar para la elección del método químico a utilizar es la naturaleza de los precursores, ya que de esto dependerán las características estructurales de los nanomateriales producidos. En este proyecto se eligió el método con oleilamina (OLA), donde esta alquilamina de cadena larga es utilizada como solvente, reductor y agente de recubrimiento. Para la síntesis de las nanopartículas anisotrópicas de oro-cobre reportadas en esta tesis, se utilizaron los siguientes compuestos:

### REACTIVOS:

*HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O* (99.9%, Sigma Aldrich)

*CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O* (Sigma Aldrich)

*OLA* (70 %, Sigma Aldrich)

*Alcohol etílico*

*Tolueno* (99.5%, J.T. Baker)

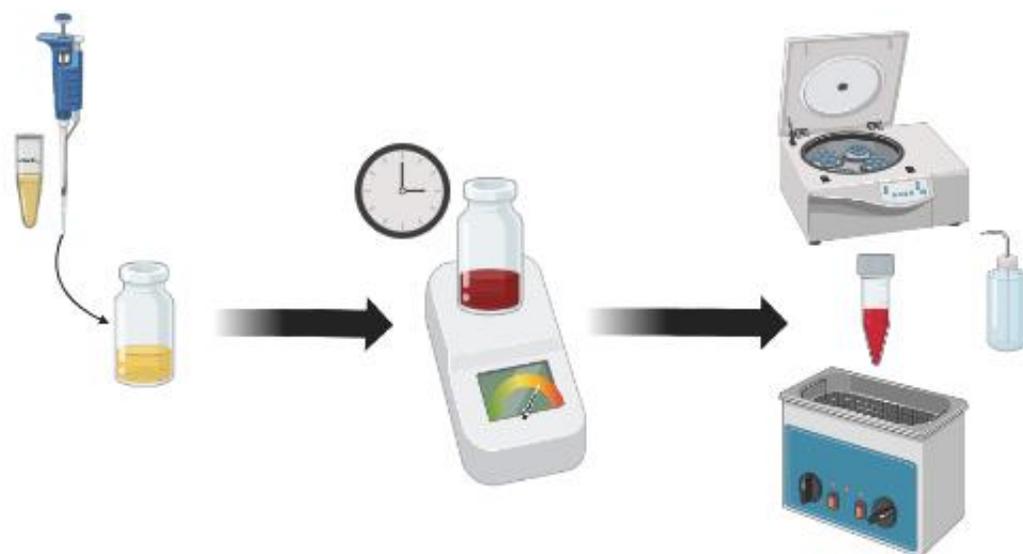
*Cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA)* (Sigma Aldrich)

*H<sub>2</sub>O*.

### III – I Síntesis de semillas de oro

Las nanopartículas de oro que serán utilizadas como semillas de crecimiento fueron sintetizadas utilizando *HAuCl<sub>4</sub>* como precursor y OLA como solvente, agente reductor y estabilizador [65]; el protocolo a seguir es el resultado de la modificación de Velázquez *et al.*, [58] a partir de una disolución en alcohol etílico a 0.1 M el cual le llamaremos *reserva-Au-0.1*. Posteriormente, en un vial de borosilicato de 20 mL se colocaron 7 mL de OLA con un agitador magnético, a los cuales se le añadieron 50 µL de la *reserva-Au-0.1*. La mezcla se calentó en una parrilla previamente calentada a 140 °C, dejando la agitación magnética en un nivel que se genere un vórtice en la solución durante 60 minutos para posteriormente enfriar retirando de la parrilla a un cerámico disipador de calor. Durante el proceso de

calentamiento, el vial se recubre con aluminio para crear condiciones de calentado uniforme a lo largo del vial y de la solución. El efecto Tyndall se ve a lo largo del tiempo, pasando de amarillo característico de la disolución de  $HAuCl_4$  a un color rojo morado, parecido al agua de jamaica popular en México, como se ve en la **Figura III.2**. A esta síntesis se le llamará *semillas de oro*.



---

**Figura III.1** Esquema de síntesis de nanopartículas de oro-cobre por crecimiento de semillas



---

**Figura III.2** Vial con nanopartículas de oro, que actuarán como semillas de crecimiento

### III – II Síntesis de nanopartículas anisotrópicas de oro-cobre

Una de las características estructurales de las nanopartículas anisotrópicas crecidas por el método seleccionado, es la formación de defectos como las maclas. El método de síntesis con OLA generalmente lleva a la formación de partículas múltiplemente macladas (MTP), con estructuras de tipo icosaédricas o decaédricas [54]. Los estudios realizados sobre esta aleación han demostrado que se estabiliza en una estructura Cúbica Centrada en la Caras incluso en nanoestructuras [66], y los estudios simulados sugieren que las nanoestructuras ó nano-grupos de Au-Cu expresan caras (111) con la tendencia del oro de presentarse en la superficie de las nanoestructuras [67]. Sin embargo, el crecimiento de nanopartículas anisotrópicas parte del crecimiento de MTPs, consideradas como un ensamble de tetraedros el cual ocurre comúnmente en nanoestructuras bimetálicas de metales nobles [68], [69].

#### Método por crecimiento de semillas

El presente método es una modificación del reportado por Velázquez et al. [58], en donde la síntesis tendrá como actores principales  $HAuCl_4$  y  $CuCl_2$  como precursores metálicos, las *semillas de oro* como puntos de nucleación y OLA como solvente, reductor y estabilizador. Al igual que en la síntesis de semillas de oro, se requiere de una reserva tanto de  $HAuCl_4$  a 0.1 M y otra reserva de  $CuCl_2$  a 0.1 M, ambas diluidas en alcohol etílico. Para la síntesis de nanopartículas por crecimiento de semillas, se buscaba sintetizar diferentes morfologías de nanopartículas de oro-cobre por lo que se variaron los diferentes parámetros de la síntesis.

El método estándar se describe a continuación:

En un vial de borosilicato de 20 mL

Se añaden 5 mL de OLA

Cierto volumen de la solución de *semillas de oro*

$HAuCl_4$  a 0.1 M

$CuCl_2$  a 0.1 M

La mezcla es calentada a 140 °C en una parrilla, y el vial se cubre con aluminio para una mejor distribución de calor a lo largo de la mezcla.

La reacción se mantiene por 60 minutos, para luego retirar el vial de la fuente de calor y se enfría sobre un cerámico hasta temperatura ambiente.

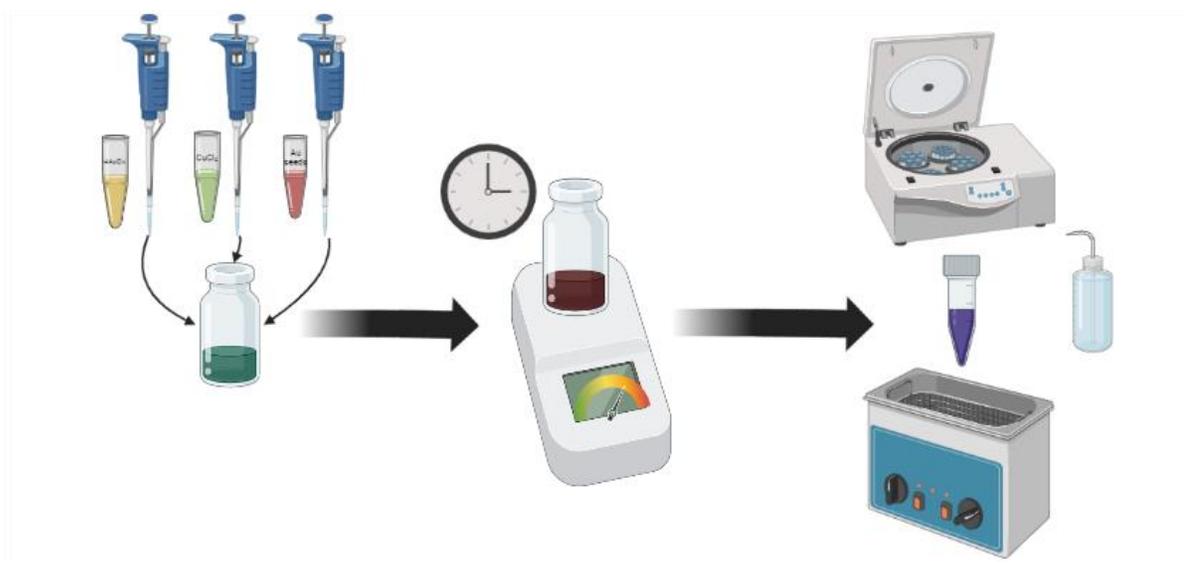
En todos los experimentos se observan diferencias en el efecto Tyndall. La tanda de experimentos se representa en la **tabla III.1**.

La solución coloidal debe purificarse para remover los productos de la reacción no deseados, y el exceso de moléculas de OLA. La solución coloidal se lava con el doble de alcohol etílico añadido a las nanopartículas, se mezcla bien en un agitador vórtex, y se somete a una centrifugación (2350 g) por 5

minutos, después se extrae el sobrenadante y se desecha, posteriormente, para continuar con otros 2 lavados. El precipitado final se dispersa con unas gotas de tolueno, sometiendo por unos segundos en baño ultrasónico y se continua con los lavados con alcohol etílico.

<i>Número de experimento</i>	<i>Solvente Reductor Estabilizador</i>	<i>Semillas Au [mL]</i>	<i>Relación Au:Cu</i>	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Tiempo [min]</i>
1	5 mL OLA	2	1.5:1	140	20
2	5 mL OLA	1	0.83333:1	140	20
3	5 mL OLA	2	1:2	140	20
4	5 mL OLA	2	1.5:1	170	20
5	5 mL OLA	2	1:0.83333	170	20
6	5 mL OLA	1	1:0.83333	140	20
7	5 mL OLA	1	1:2	140	20
8	5 mL OLA	1	1:1.5	120	60
9	5 mL OLA	1	1:1.5	120	60
10	5 mL OLA	1	1:12	140	120
11	5 mL OLA	0.5	1:1.2	140	120
12	5 mL OLA	0.5	1:1.2	140	60
13	5 mL OLA	0.5	1:1.2	140	60
14	5 mL OLA	0.5	1:1.2	140	60
15	5 mL OLA	0.5	1:1.2	140	60
16	5 mL OLA	0.5	1:1.2	110	60
17	5 mL OLA	0.5	1:1.2	170	60
18	5 mL OLA	0.5	1:1.2	110	60
19	5 mL OLA	0.2	1:1.5	120 - 130	12 - 30
20	5 mL OLA	0.5	1:1.2	140 - 240	40 - 60
21	5 mL OLA	0.2	1:1.5	140	60
22	5 mL OLA	0.2	1:1.5	130	60

**Tabla III.1** Experimentos síntesis de nanopartículas Au-Cu, crecimiento por semillas



**Figura III.3** Esquema de síntesis de nanopartículas de oro-cobre por crecimiento de semillas

### Método de un solo paso

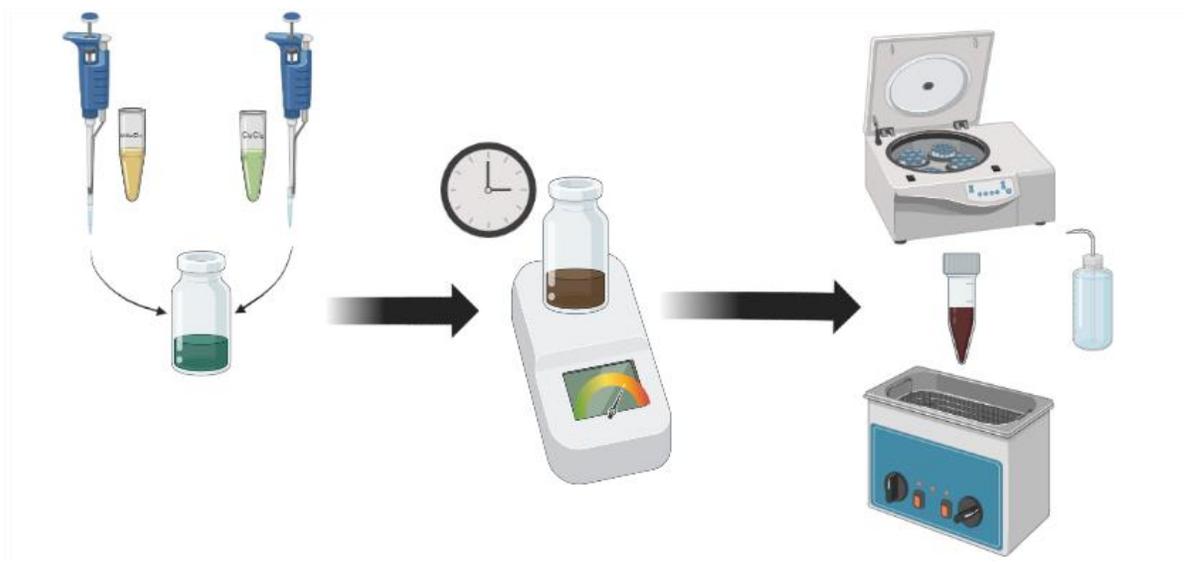
En esta síntesis se modifica el protocolo de Bazán et al [60], usando como precursores las sales de  $HAuCl_4$  y  $CuCl_2$  y como solvente, agente reductor y estabilizador la OLA; a partir de las reservas de los precursores a 0.1 M. En un vial de 20 mL se añadieron 4 mL de OLA, una cantidad de reserva de  $HAuCl_4$  y una cantidad de reserva de  $CuCl_2$  homogenizando levemente la mezcla y poner en una parrilla precalentada a 130 °C, recubriendo el vial con papel aluminio para mejor distribución de calor a lo largo del vial que contiene la mezcla de reacción. Al terminar el tiempo de reacción, el vial se retira de la fuente de calor y se enfría a temperatura ambiente sobre un material cerámico para su disipación homogénea.

De la misma manera que en los lavados de las nanopartículas anteriores, ya una vez que la solución con nanopartículas se haya enfriado, la solución se lava con el doble de alcohol etílico añadido a las nanopartículas, se mezcla bien en un agitador mecánico, luego se somete a una centrifugación (2350 g) por 5 minutos, después se extrae el sobrenadante y se desecha, posteriormente, para continuar con otros 2 lavados, se dispersa las nanopartículas decantadas con unas gotas de tolueno, sometiendo por unos segundos en baño sónico y se continua con los lavados con alcohol etílico.

Número de experimento	Solvente, reductor y estabilizador	Relación Au:Cu	Temperatura [°C]	Tiempo [min]
1	4 mL OLA	1:2	150	45
2	4 mL OLA	1:6	150	45

3	4 mL OLA	1:3	130	30
4	4 mL OLA	1:2	130	60
5	4 mL OLA	1:2	110	60
6	4 mL OLA	1:4	130	60
7	4 mL OLA	1:2	170	60
8	4 mL OLA	1:3	170	30
9	4 mL OLA	1:2	110	30
10	4 mL OLA	1:2	150	60
11	4 mL OLA	1:1.5	130	60

**Tabla III.2** Experimentos síntesis de nanoestrellas Au-Cu, método de un solo paso



**Figura III.4** Esquema de síntesis de nanopartículas de oro-cobre por método de un solo paso

### III – III Intercambio de ligante. De oleilamina (OLA) a cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA)

Una de las grandes ventajas de utilizar OLA como agente de recubrimiento, es que se logra una gran homogeneidad de tamaño y forma de las nanopartículas producidas. Sin embargo, una desventaja principal es que no es soluble en soluciones acuosas, por lo que su intercambio por una molécula soluble resulta de interés para la degradación de contaminantes en soluciones acuosas. El cloruro de polidialildimetilamonio (PDDA) es un polielectrolito catiónico, el cual ha sido utilizado en para diferentes aplicaciones sobre materiales, como lo son inter ligante entre películas, recubrimiento catiónico para capilares, agente estabilizador y agente de dirección de crecimiento en la síntesis de

nanopartículas metálicas, además de como película funcionalizadora para nanopartículas metálicas [70]–[72], aprovechando la distribución de carga del PDDA, direccionando así también las cargas de los materiales ayudando al transporte de cargas[73], así mismo como dispersor acuoso de nanopartículas metálicas en soluciones acuosas [74].

La metodología para el intercambio de ligante se describe a continuación.

Una vez lavadas las nanopartículas tanto semillas de oro como las sintetizadas de oro-cobre, son almacenadas en microtubos de 2.5 mL. Se les añade 7 gotas de tolueno para volver a dispersar las nanopartículas recubiertas de OLA. Aparte, se prepara una solución de PDDA con etanol en una relación de 1:2, respectivamente, en un volumen máximo de 1.5 mL. Esta solución se homogeniza con ayuda de un mezclador vórtex, y es vertida en los microtubos con las nanopartículas recubiertas de OLA, se mezcla con ayuda de un mezclador vórtex y de un baño ultrasónico por unos segundos, y finalmente se deja reposar por 24 horas sin perturbaciones. Una vez pasadas las 24 horas, la mezcla se centrifugó a 2350 gs por 5 minutos, se extrae el sobrenadante y se añade 1 mL de etanol, se mezcla con ayuda del vortex y baño ultrasónico por 15 minutos, después se deja reposar la solución por 48 horas. Pasadas las 48 horas, las nanopartículas se decantan y se extrae el sobrenadante, para después dispersar las nanopartículas en 1 mL de agua destilada usando el baño sónico y calentando a 40 °C hasta que las nanopartículas se dispersen en todo el mililitro de agua destilada, entonces se le añade 0.5 mL de etanol y se mezcla la solución con ayuda del vortex por 5 minutos, se centrifuga a  $11 \times 10^3$  rpm por 5 minutos y se extrae el sobrenadante, esto se hace una vez más para lavar el exceso de PDDA en las nanopartículas.

### **III – IV Caracterización de nanopartículas y su actividad catalítica**

Las características morfológicas y estructurales de las nanopartículas sintetizadas fueron caracterizadas principalmente por microscopía electrónica de transmisión [75]. El análisis de imágenes de alta resolución permite determinar la estructura cristalina. El análisis de la composición química se realizó mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)[76]. Las micrografías fueron adquiridas en el Laboratorio Universitario de Microscopia Electrónica (LUME) en el IIM-UNAM, en un microscopio electrónico de transmisión JEOL ARM-200F en modo TEM y STEM, el cual trabaja con un voltaje de aceleración de 200 keV, acoplado con un detector EDS de silicio OXFORD AZTECTEM. El análisis de las imágenes se realizó en el software Digital Micrograph. El conteo de partículas se realizó utilizando el software de acceso libre ImageJ.

La caracterización de las propiedades ópticas de las nanopartículas producidas, en particular la observación de los cambios en la LSPR se realizó mediante absorción UV-Vis; utilizando los espectrofotómetros Shimadzu UV-2600 ubicado en el Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, y Thermo Evolution 201 en el Instituto de Física UNAM. Para caracterizar la actividad catalítica de las

nanopartículas con distintas morfologías y el seguimiento de la degradación de 4-Nitrofenol, se utilizó la espectroscopía UV-Vis en modo absorbancia, puesto que siguiendo la ley de Beer-Lambert se tiene una relación proporcional entre absorbancia y concentración de un compuesto a bajas molaridades [76], [77], por lo que con la medición a lo largo del tiempo de la muestra de 4-Nitrofenol se verá la disminución de concentración de 4-Nitrofenol en la cubeta de experimentación y medición.

### III – V Experimentos de degradación de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol

Para comparar la actividad catalítica de las nanopartículas sintetizadas de oro-cobre, se llevó a cabo la reacción modelo de reducción de 4-Nitrofenol (4-Nf). El 4-Nf se reduce a 4-Aminofenol (4-Af) asistido por  $\text{NaBH}_4$ , la cual será donadora de moléculas de hidrógeno importantes para facilitar la reducción como se muestra en la **figura II.5** [78]. Para realizar los experimentos de degradación de 4-Nitrofenol a 4-Aminofenol se requirió de:

- 4-Nitrofenol
- $\text{NaBH}_4$
- $\text{H}_2\text{O}$  destilada
- Nanopartículas sintetizadas.

En un volumen madre se diluye 4-Nitrofenol a una concentración de 1 [mM], y se prepara en microtubos una cantidad de  $\text{NaBH}_4$  para con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada llegar a una concentración de 300 [mM], sólo que se diluye ya en el experimento, pues es muy reactivo  $\text{NaBH}_4$  y se va perdiendo moléculas de  $\text{H}_2$  a lo largo del tiempo.

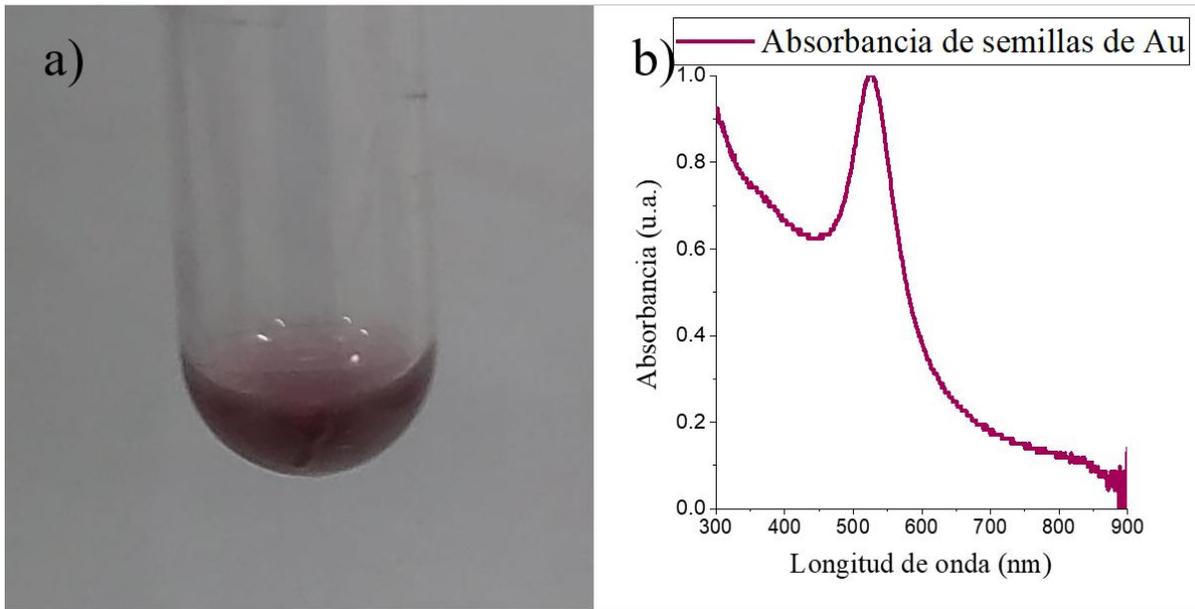
Esta reacción puede ser fácilmente monitoreada a través de la observación del pico de absorción característico de 4-Nitrofenol con  $\text{NaBH}_4$  (el ion 4-nitrofenolato) en 400 nm, a través del tiempo, éste pico de absorción irá disminuyendo en intensidad debido a que se reduce 4-Nf, debido a que el tiempo es una variable que se desea observar, se decidió hacer los ensayos UV-Vis de 300 nm a 500 nm. Se preparan soluciones de 2.5 mL para cada muestra, constituidas de 0.5 mL de  $\text{NaBH}_4$ , 0.5 mL de 4-Nf y 1.5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada. A cada solución se le añade aproximadamente 200  $\mu\text{g}$  de nanopartículas. Se coloca la solución en una cubeta para espectroscopía UV-Vis-NIR y se analiza su espectro en absorbancia cada 30 segundos.

Se compararon las actividades catalíticas de cuatro morfologías principales: semillas de oro (como control), nanopartículas de oro-cobre casi-esféricas, nanopartículas de oro-cobre de tres brazos y nanoestrellas de oro-cobre.

# Capítulo IV. Resultados

## IV – I Nanopartículas de Au – semillas de oro

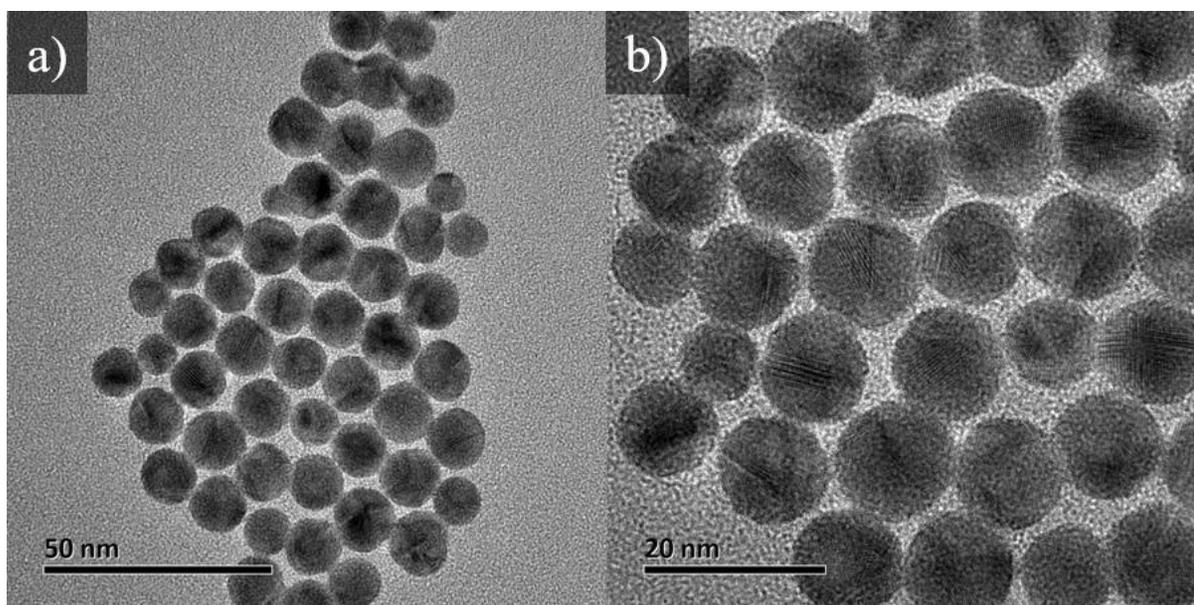
La solución con las semillas de oro ya sintetizadas presenta un color similar al agua de jamaica (entre morado y vino tinto) como se puede observar en la **figura IV.1a)**. Este color es indicativo del tamaño y forma casi-esférica de las nanopartículas de oro coloidales. El espectro de absorción normalizado en la **figura IV.b)** presenta un máximo de absorbancia delgado y simétrico, centrado en 522 nm. Esto nos indica que las nanopartículas producidas presentan una forma y tamaño homogéneo, con un diámetro menor a los 20 nm.



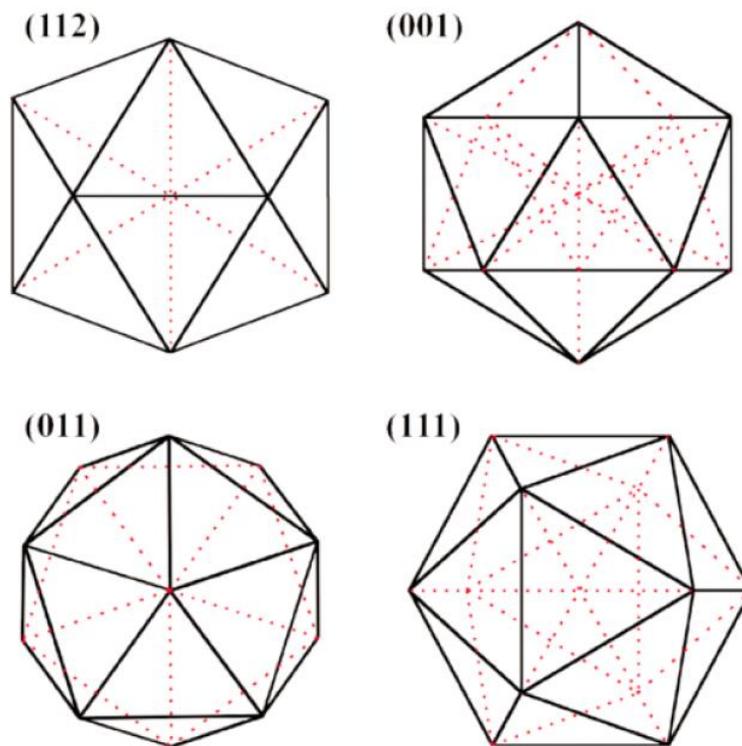
**Figura IV.1** a) Solución de semillas de oro y b) su espectro de absorción de 300 a 900 nm, mostrando un pico en 522 nm

La síntesis de nanopartículas de oro usando OLA como agente solvente, reductor y estabilizador, origina generalmente partículas múltiplemente macladas, particularmente icosaedros o decaédros, cuyas facetas expuestas {111} son de bajo índice de Miller [60]. Para observar la morfología y obtener la dispersión de tamaño de las partículas producidas, se utilizó el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (por sus siglas en inglés HR-TEM) y se tomaron imágenes representadas en la **figura IV.2**. Estas semillas de oro fueron soportadas en rejillas de níquel. La forma icosaédrica es común en nanopartículas de oro. En la **figura IV.3** se muestran esquemas de la estructura icosaédrica y las vistas

del icosaedro desde distintos ejes de zona, donde también se refiere a las caras de crecimiento de nanopartículas de oro [54].

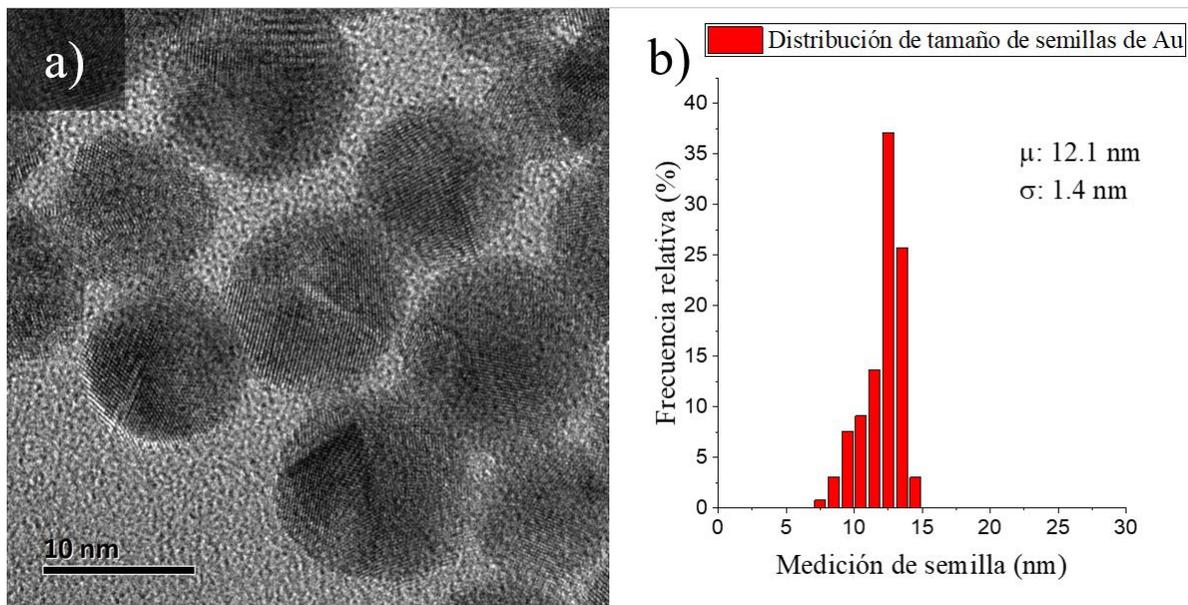


**Figura IV.2** Imágenes de semillas de oro con escala de a) 50 nm y b) 20 nm



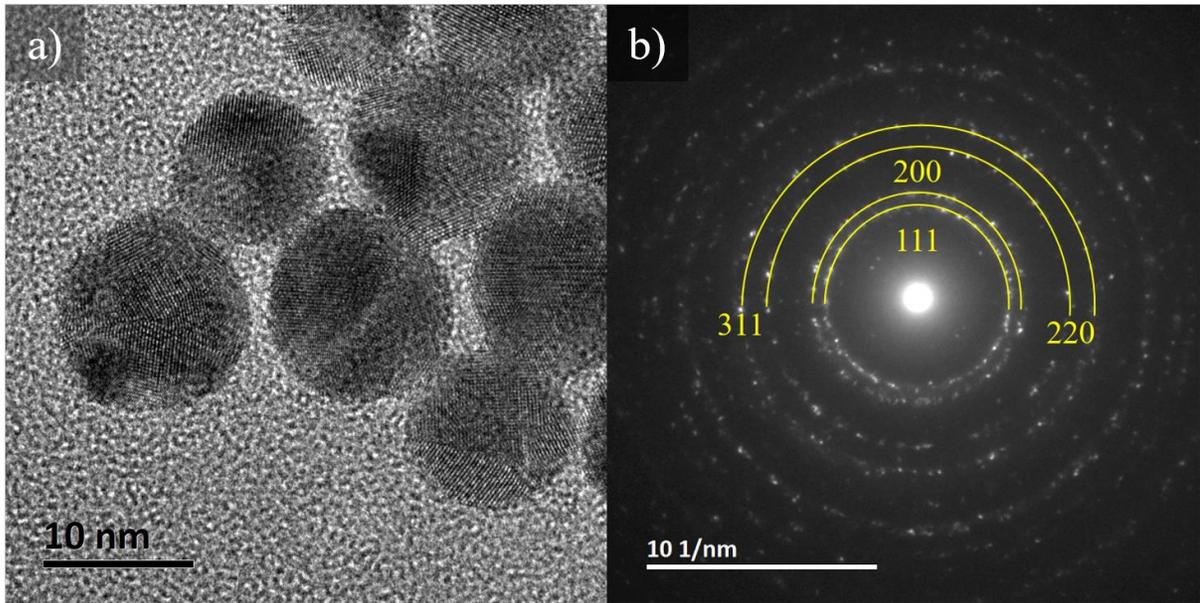
**Figura IV.3** Esquema de un icosaedro visto de diferentes orientaciones [54].

Una vez obtenidas las imágenes de HR-TEM, y con ayuda del software libre ImageJ.exe [79] se hizo conteo e histograma de tamaño de las semillas de oro, que se muestra en la **figura IV.4.b**, obteniendo una población de semillas de oro con tamaño promedio a 12.1 nm, y una desviación estándar de 1.4 nm. Esta distribución es cerrada de tamaño y forma, con concordancia con el espectro de absorbancia, y permite utilizar estas semillas para el subsecuente crecimiento eficiente.



**Figura IV.4** a) imagen de HR-TEM de semillas de oro. b) Histograma de distribución de tamaño de semillas de oro.

Es posible observar que la morfología de las semillas de oro corresponde al icosaedro, reflejada en el contraste producido por las maclas cíclicas sobrepuestas, generando una morfología de icosaedro mostrada en las micrografías de TEM de alta amplificación, como la mostrada en la **figura IV.5a**. Estas micrografías confirman el crecimiento múltiplemente maclado de las partículas fabricadas. El icosaedro se forma debido a la superposición de un decaedro sobre otro, lo que es bien una pirámide antiprisma pentagonal cubierta, compuesta por 20 unidades de tetraedros, con las caras formadas por planos (111) las cuales otorgan mayor estabilidad a la estructura [54]. La estructura cristalina de las semillas de oro se confirmó a través de difracción de electrones de área selecta (SAED, por sus siglas en inglés) sobre un conjunto de partículas, **figura IV.5b**. Se observan anillos de difracción debido a la distribución aleatorias de las partículas. Las distancias interplanares medidas a través del radio de los anillos de difracción fueron de 0.23 nm y de 0.208 nm, correspondiente a los planos (111) y (200) de una estructura cúbica centrada en las caras (FCC, por sus siglas en inglés) con grupo espacial Fm3m [80]. Los semicírculos en la **figura IV.5b** fueron sobrepuestos indicando los anillos de difracción esperados para una estructura FCC.

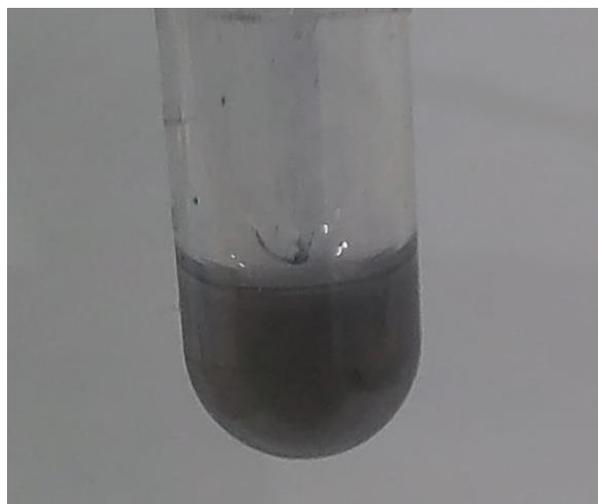


*Figura IV.5 a) imagen de HR-TEM de semillas de oro y b) indexación por patrón de difracción de electrones, indexación de grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ .*

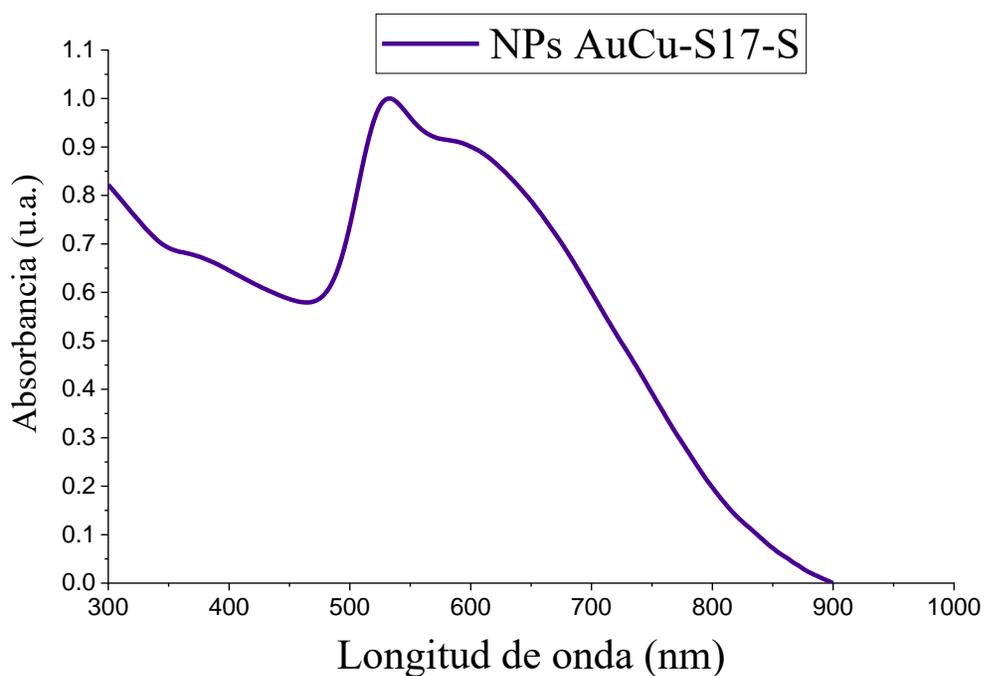
## **IV-II Nanopartículas Au-Cu sintetizadas por método de semillas de crecimiento.**

### **Nanopartículas anisotrópicas de oro-cobre sobrecrecimiento de semillas – S17-S.**

El método de crecimiento por semillas fue utilizado para producir nanopartículas con diferente morfología. En una síntesis base, se sobrecrecieron las semillas de oro en presencia de los precursores de oro y cobre en la solución de crecimiento, con una proporción  $Cu/Au = 1.2$ . En la solución coloidal final se observa un cambio color, cambiando del color rojo-vino de las semillas de oro a un color morado como se muestra en la **figura IV.6**. Esto indica que la forma y tamaño de las nanopartículas difieren de las semillas de oro



**Figura IV.6** Solución con nanopartículas AuCu-S17-S



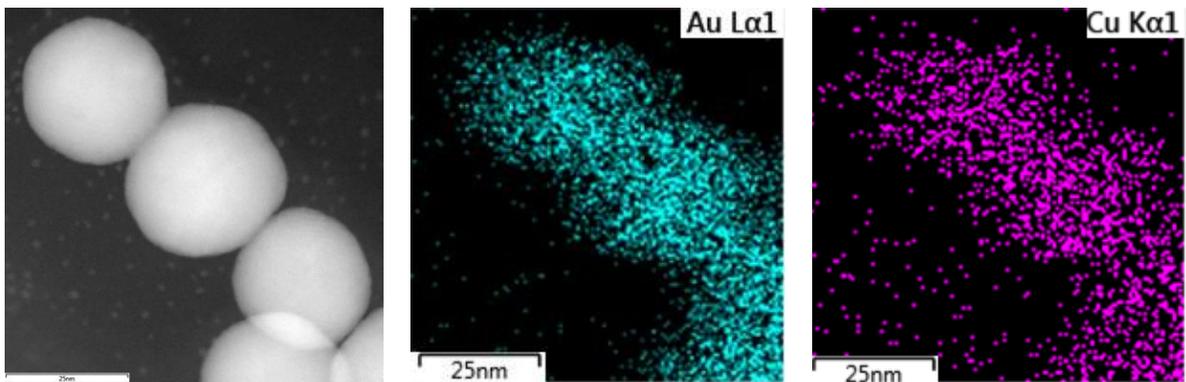
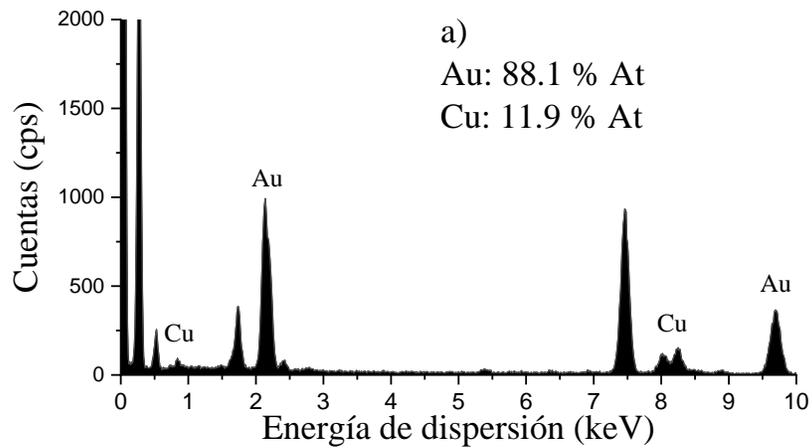
**Figura IV.7** Espectro UV-Vis de absorbancia de nanopartículas AuCu-S17-S, mostrando dos picos de absorción, uno en 530 nm y otro en 620 nm.

En el espectro UV-Vis de la **figura IV.7**, se puede observar que la respuesta óptica difiere respecto a las de las semillas de oro. El espectro de absorción se vuelve asimétrico debido a la presencia de dos máximos de absorción, uno en 530 nm y otro en 620 nm. El surgimiento de un segundo pico y el ensanchamiento de la banda de absorción da indicios del cambio en la distribución de tamaños y formas

de las nanopartículas producidas [81] además de que la resonancia plasmónica superficial de las nanopartículas depende tanto de su tamaño, composición y morfología, originando nuevas resonancias al romperse su simetría casi-esférica, aunque su fase estructural sea la misma [82].

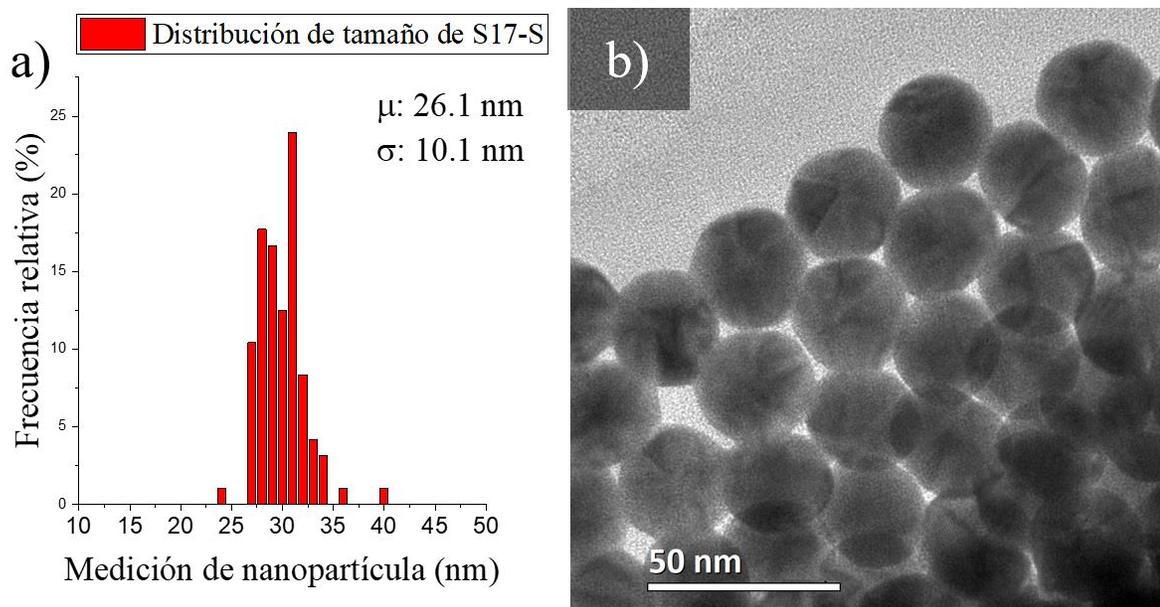
El análisis por TEM permitió determinar el tamaño y forma de las partículas de la muestra AuCu-S17-S. La **figura IV.9** muestra imágenes TEM de baja amplificación y su respectivo histograma de tamaño. Las partículas presentaron una distribución de tamaño relativamente uniforme, como se muestra en la **figura IV.8b** donde se muestra un histograma de tamaño. Puede observarse rápidamente que el tamaño de partícula se incrementó de 12.1 a 26.1 nm, lo que originó el corrimiento del primero pico de absorción de 522 nm a 530 nm. De esta imagen, también puede apreciarse que las partículas conservaron su estructura tipo MTP, con una estructura icosaédrica como las semillas. Sin embargo, se nota un mayor facetamiento con una morfología más aplanada comparada con las semillas de oro. El facetamiento y “aplanado” en la morfología de partículas basadas en oro originan hombros en los espectros de extinción experimentales, atribuidos a una mayor contribución de la dispersión de la luz por el cambio en su forma y su ensamble [58].

La composición química de estas partículas se determinó a través de la técnica de EDS. La **figura IV.8** muestra un espectro EDS de un grupo de partículas. Realizando un promedio, las nanopartículas se componen de 88.1% de oro y 11.9 % de cobre. Se observa que a diferencia de que las relaciones de precursores en la síntesis son cercanas a 1:1, la composición química de las nanopartículas Au-Cu S-17 es muy diferente; atribuido a la baja capacidad de la OLA para reducir los iones de cobre bajo las condiciones de síntesis, haciendo que el segundo precursor a estas temperaturas actúe preferencialmente como un agente director de crecimiento, lo que también ocurre en otras síntesis de nanopartículas de oro anisotrópicas [83]. El mapeo químico mostrado en la **figura IV.8** permite confirmar que el oro y el cobre se encuentran dispersos homogéneamente en las partículas, confirmando que se trata de una aleación.



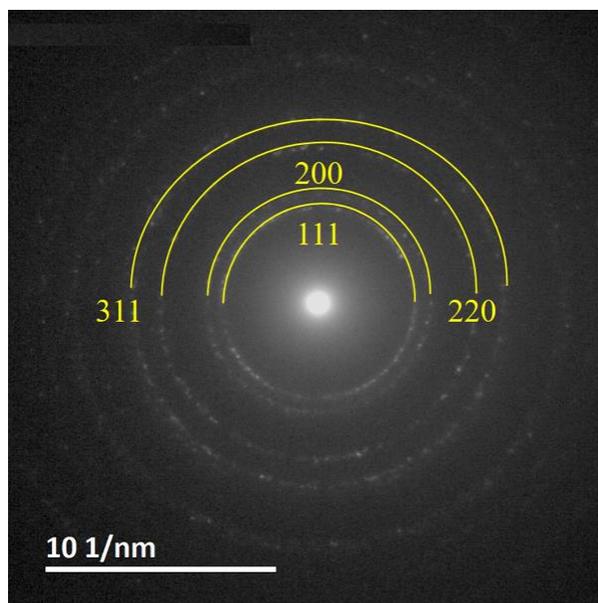
**Figura IV.8 a)** espectroscopía de energía dispersiva de rayos X para nanopartículas AuCu-S17-S, mostrando picos del oro 9.712 keV y 2.048 keV y para el cobre en 8.04 keV y en 0.930 keV. Los picos que se observan en 7.477 keV corresponde a la rejilla compuesta de níquel y 0.277 keV corresponde al carbón que atrapa a la muestra en la rejilla. Así mismo, imágenes de microscopía con tonalidades de las señales recibidas de los rayos X característicos.

Las partículas presentaron una distribución de tamaño relativamente uniforme, como se muestra en la **figura IV.9** donde se muestra un histograma de una muestra en rejilla para observación en TEM.



**Figura IV.9** a) Histograma y b) imagen de HR-TEM de NPs AuCu-S17-S.

La estructura cristalina de estas nanopartículas se confirmó a través de SAED, **figura IV.10**. Los diámetros de los anillos de difracción fueron medidos, calculando las distancias interplanares, las cuales fueron de 0.239 nm correspondiente a los planos (111), 0.211 nm la cual correspondería a los planos (200), 0.146 nm la cual correspondería a los planos (220) y una distancia interplanar de 0.125 nm la cual correspondería a los planos (311) [84]. La pequeña variación en las distancias interplanares pueden ser atribuidas al cambio de composición química o efectos de deformación de la red cristalina, ya que los parámetros de red entre el oro y el cobre varían por más del 11% [85]. Esta diferencia entre los parámetros de red puede originar de igual forma crecimiento anisotrópico y la generación/conservación de las estructuras MTP.



**Figura IV.10** Patrón de difracción de electrones de NPs AuCu-S17-S

Como se puede observar en la **tabla III.1**, se realizaron múltiples variaciones en los parámetros de síntesis para determinar su efecto en la forma, estructura, tamaño y composición de las partículas producidas. Los parámetros modificados fueron la relación de precursores, la temperatura y la cantidad de semillas de oro utilizados para el sobrecrecimiento de nanopartículas de Au-Cu. A continuación, se describen estas variaciones y su efecto en el producto final.

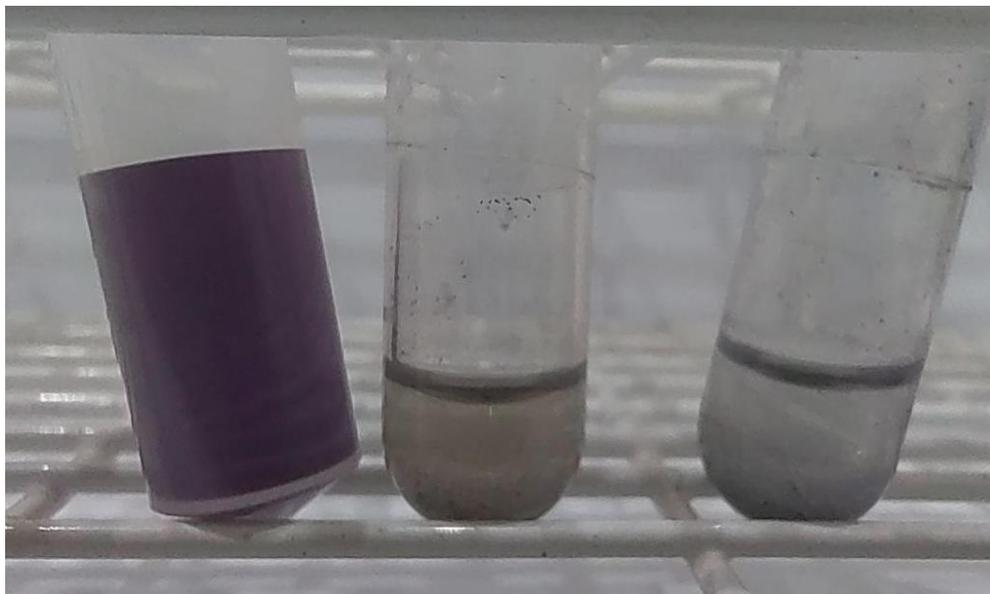
*Variación de parámetros en la síntesis de nanopartículas Au-Cu sobrecrecimiento por el método de semillas de crecimiento*

Las síntesis se resumen en la **tabla IV.1**, donde se muestran los parámetros de síntesis de estas nanopartículas, donde se puede observar que las nanopartículas bimetálicas de Au-Cu en solución de OLA presentan un color que va de morado a azul. A estas síntesis se les pondrá la etiqueta de: “S” por las semillas de crecimiento.

Número de experimento	Semillas (mL)	Au ( $\mu\text{mol}$ )	Cu ( $\mu\text{mol}$ )	Precursores totales ( $\mu\text{mol}$ )	Cu/Au	Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Tamaño [nm]
S1	2	7.50	5.00	12.50	0.67	140	22.1
S2	1	6.25	7.50	13.75	1.20	140	26.3
S3	2	5.00	10.00	15.00	2.00	170	18.4
S4	2	7.50	5.00	12.50	0.67	170	21.3
S5	2	6.25	7.50	13.75	1.20	170	18.5

S6	1	6.25	7.50	13.75	1.20	140	23.7
S7	1	5.00	10.00	15.00	2.00	140	21.5
S8	1	7.50	5.00	12.50	0.67	120	23.5
S9	1	5.00	7.50	12.50	1.50	120	18.5
S10	1	6.30	7.50	13.80	1.19	140	23.4
S11	0.5	6.30	7.50	13.80	1.19	140	27.6
S12	0.5	12.60	15.00	27.60	1.19	140	37.5
S13	0.5	12.60	15.00	27.60	1.19	140	37.5
S14	0.5	25.20	30.00	55.20	1.19	140	39.6
S15	0.5	25.20	30.00	55.20	1.19	140	38.4
S16	0.5	12.60	15.00	27.60	1.19	110	33.6
S17 - S	0.5	12.60	15.00	27.60	1.19	170	26.1
S18	0.5	12.60	15.00	27.60	1.19	110	35.8
S19	0.2	5.00	7.50	12.50	1.50	120-130	34.9
S20	0.5	12.50	15.00	27.50	1.20	140-240	38.3
S21	0.2	5.00	7.50	12.50	1.50	140	31
S22	0.2	10.00	15.00	25.00	1.50	130	44.9

**Tabla IV.1** Resumen de síntesis hechas por método de crecimiento de semillas con tamaño



**Figura IV.11.** Nanopartículas sintetizadas con diferentes parámetros de síntesis, todas sintetizadas por el método de crecimiento de semillas. Se aprecia tonalidades que son morado o mora azul. De izquierda a derecha las muestras S16-S, S17 y S22

Los colores de las síntesis hechas debido al efecto Tyndall se puede apreciar en la **figura IV.11**. El color de la síntesis ya nos da una idea de las diferencias en tamaño y forma de las nanopartículas como estudios anteriores han calculado y probado experimentalmente [86].

Como en la **tabla IV.1** se muestran parámetros de síntesis que serán objeto de discusión, como lo es la cantidad de semillas en mL, concentración de precursores en  $\mu\text{mol}$ , temperatura de síntesis en  $^{\circ}\text{C}$ , los cuales tendrán un efecto en general de su morfología y tamaño, por lo que se mostrará en este trabajo como nanopartículas estándar a las nanopartículas a las AuCu-S17-S, las cuales mostraron distribución de tamaño uniforme y son múltiplemente macladas.

*Efectos morfológicos debido a la variación de concentración de precursores*

En esta sección se muestran síntesis hechas comparando la concentración de precursores, ya que como es mencionado en esta sección de nanopartículas anisotrópicas de Au-Cu por crecimiento de semilla, la presencia de un precursor afecta en la morfología de las nanopartículas.

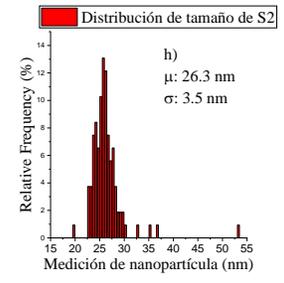
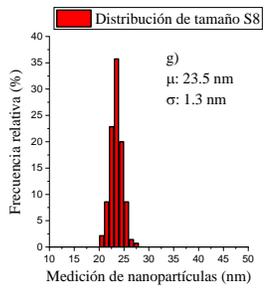
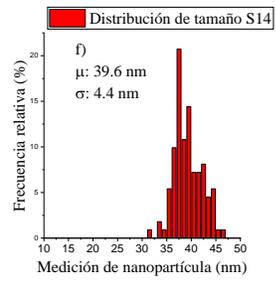
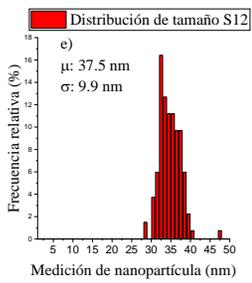
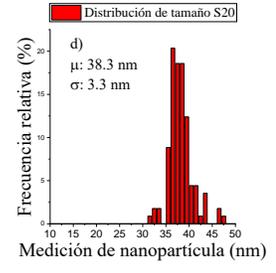
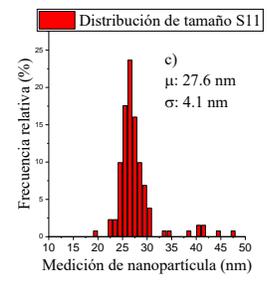
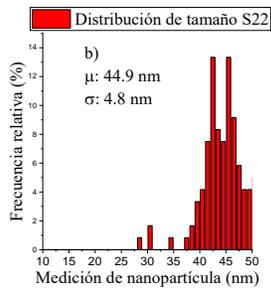
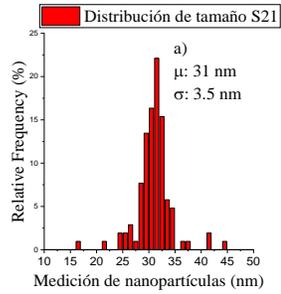
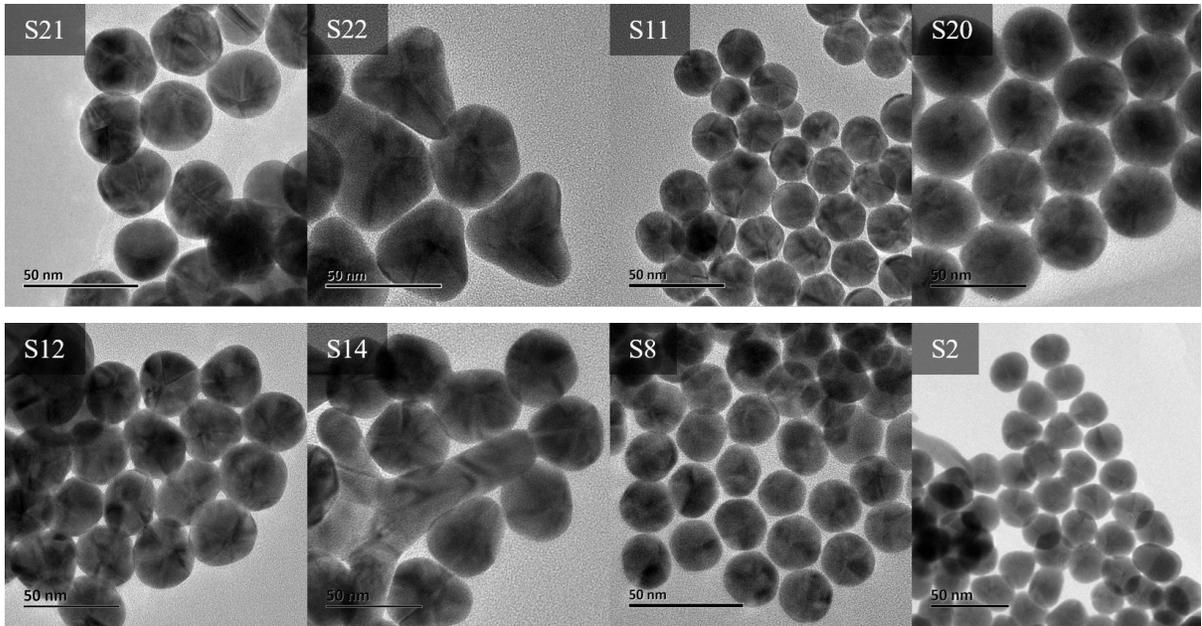
A continuación, se muestra una tabla con los parámetros de síntesis. La temperatura y tiempo de reacción fueron fijados en  $140^{\circ}\text{C}$  y 60 minutos, respectivamente, para poder observar el efecto de la concentración de precursores totales en el crecimiento final de las nanopartículas. La tabla se separa por sombreado según los sistemas de nanopartículas con una misma cantidad de semillas de oro agregada. La penúltima y última columna describen el tamaño promedio obtenido por TEM y la composición química promedio estimada por EDS.

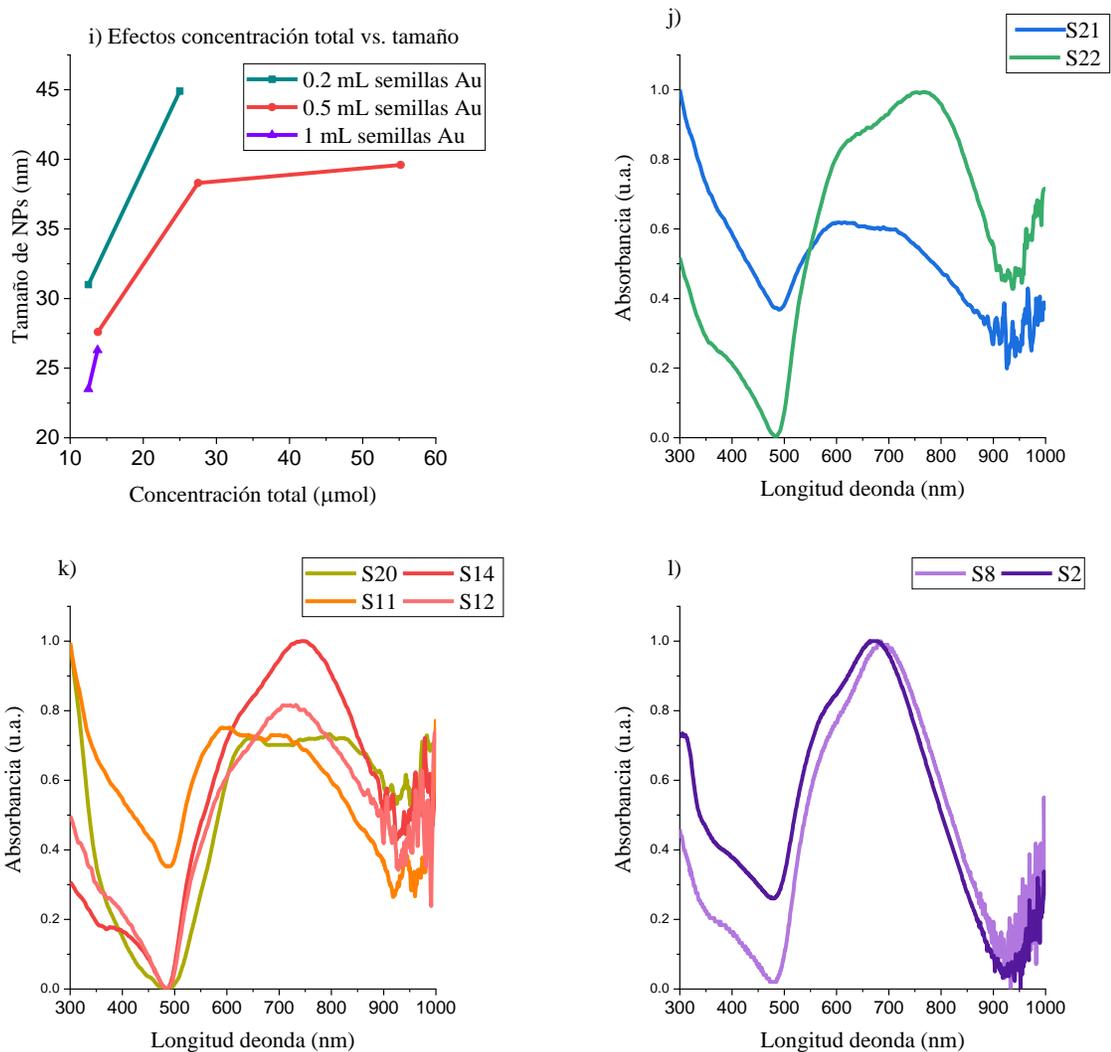
Muestra	Semillas (mL)	Au ( $\mu\text{mol}$ )	Cu ( $\mu\text{mol}$ )	Total de precursores ( $\mu\text{mol}$ )	Cu/Au	Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Tamaño [nm]	%
								Au
<b>S21</b>	0.2	5.00	7.50	<b>12.50</b>	1.50	140	31	88.9
								11.1
<b>S22</b>	0.2	10.00	15.00	<b>25.00</b>	1.50	130	44.9	91.3
								8.7
<b>S11</b>	0.5	6.30	7.50	<b>13.80</b>	1.19	140	27.6	86.6
								13.4
<b>S20</b>	0.5	12.50	15.00	<b>27.50</b>	1.20	140-240	38.3	73.6

								26.4
<b>S12</b>	0.5	12.60	15.00	<b>27.60</b>	1.19	140	37.5	95.7
								4.3
<b>S14</b>	0.5	25.20	30.00	<b>55.20</b>	1.19	140	39.6	93.1
								6.9
<b>S8</b>	1	7.50	5.00	<b>12.50</b>	0.67	120	23.5	80.3
								19.7
<b>S2</b>	1	6.25	7.50	<b>13.75</b>	1.20	140	26.3	69
								31

De la **figura IV.12** también se agruparon en las caracterizaciones por cantidad de semillas utilizadas y se muestran conforme a la **tabla IV.2**, se puede observar la morfología de las nanopartículas de las imágenes de TEM de baja amplificación. En seguida se muestran los histogramas de las partículas sintetizadas de la **tabla IV.2**, donde presentan homogeneidad debido a que su distribución de tamaño es unimodal, con una desviación estándar promedio de 4.8 nm. De estas figuras puede observarse que existe una diferencia considerable en las partículas producidas dependiendo de la concentración total de sales metálicas empleadas en la solución de sobrecrecimiento. En las muestras S21 y S22, se observa un rompimiento total de la simetría casi-esférica al incrementar al doble la concentración total de metales en la solución de crecimiento, de 12.5 a 25  $\mu\text{mol}$  pero preservando la relación Cu/Au en 1.5, resultando en la producción de nanopartículas con crecimiento anisotrópico tipo trípode. En las muestras S11, S20, S12 y S14, de igual forma al incrementar la concentración total de precursores, preservando la relación Cu/Au en 1.2, se puede observar un cambio en la forma de las partículas, modificándolas hasta lograr un crecimiento anisotrópico. Además, se aprecia que existe un crecimiento en el tamaño de las partículas debido al incremento de la concentración de precursores metálicos totales respecto a la cantidad de semillas utilizadas, como se resume en la **figura IV.12i**.

Los cambios en el tamaño y forma de las partículas producidas pueden apreciarse también en los espectros de absorción de la **figura IV.12j-l**. Se observan cambios de posición en los picos máximos de absorción, así como ensanchamientos considerables debido a la aparición de picos máximos adicionales.





**Figura IV.12** Nanopartículas Au-Cu crecimiento por método de semillas. En primera estancia se muestra las imágenes TEM, posteriormente se muestran los histogramas correspondientes (a-h)) son la medición de sus tamaños con promedio y desviación estándar. i) gráfico que muestra los efectos en el tamaño debido a la concentración de precursores totales. j) corresponde a la espectroscopia de absorción UV-Vis de las nanopartículas Au-Cu con 0.2 mL de semillas de oro, k) con 0.5 mL de semillas de oro y l) con 1 mL de semillas de oro.

#### *Efectos morfológicos debido a la variación de la razón Cu/Au*

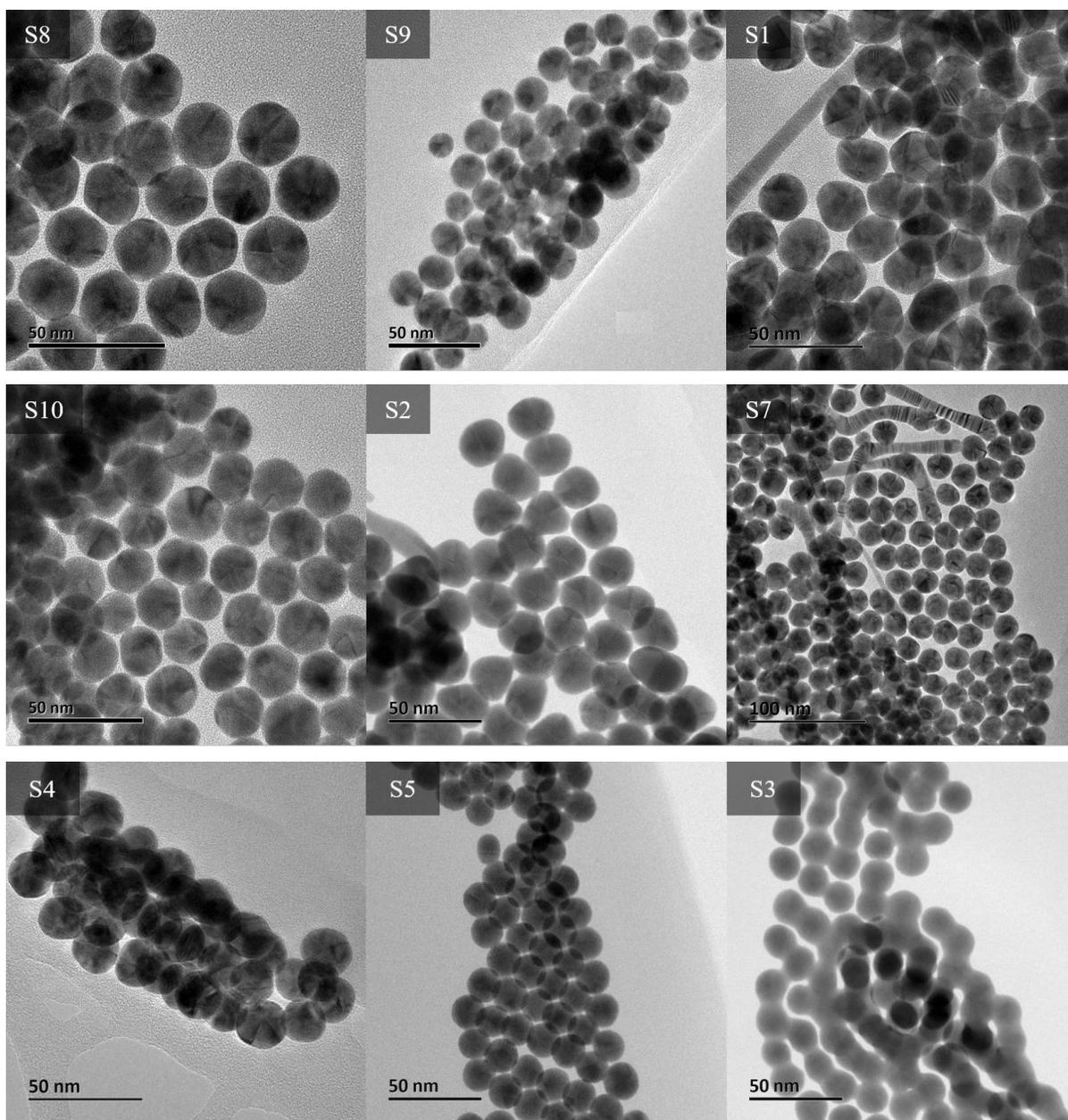
En esta sección, la observación principal será el efecto debido a la variación de la razón Cu/Au, seleccionando síntesis cuyas diferencias marcadas son la razón de Au-Cu, como se muestra en la tabla siguiente, en donde se separa por sombreado los sistemas de nanopartículas con la misma temperatura de síntesis.

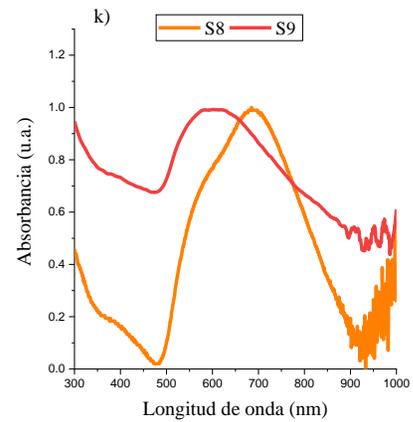
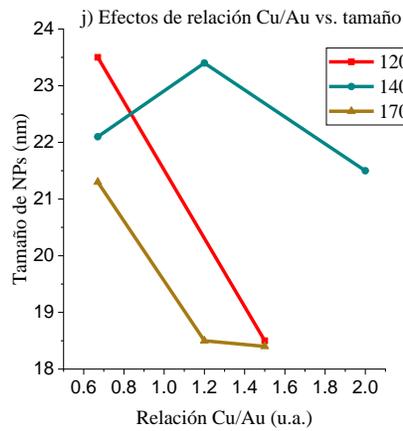
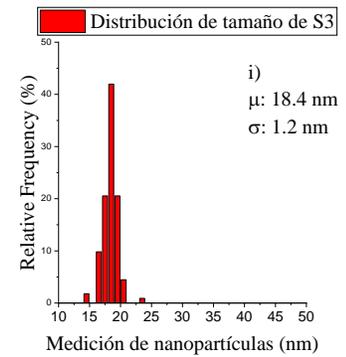
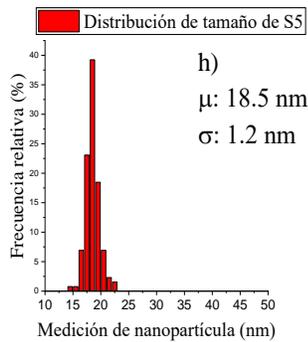
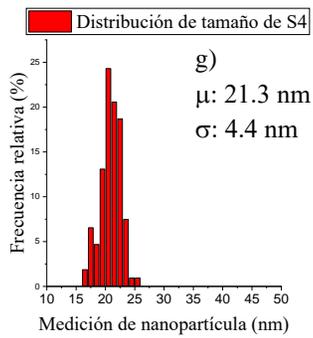
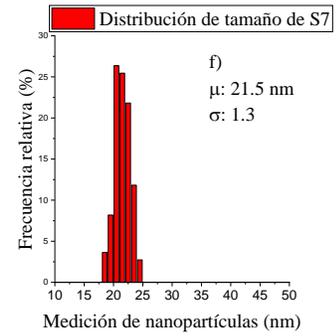
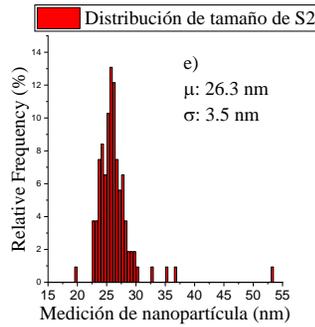
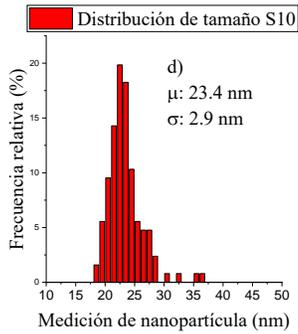
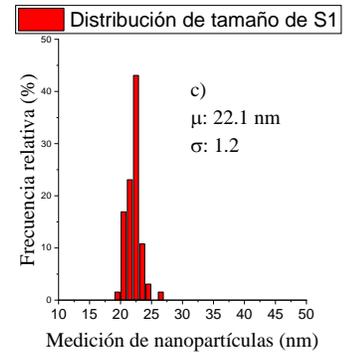
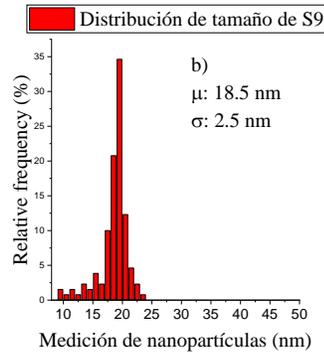
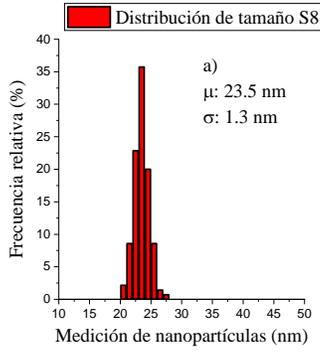
<i>Experimento</i>	<i>Semillas (mL)</i>	<i>Au (μmol)</i>	<i>Cu (μmol)</i>	<i>Precursosres totales (μmol)</i>	<i>Cu/Au</i>	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Tiempo [min]</i>	<i>Tamaño [nm]</i>	<i>% At</i>
									<i>Au</i>
<b>S8</b>	1	7.50	5.00	12.50	<b>0.67</b>	120	60	23.5	80.3
									19.7
<b>S9</b>	1	5.00	7.50	12.50	<b>1.50</b>	120	60	18.5	89.4
									10.6
<b>S1</b>	2	7.50	5.00	12.50	<b>0.67</b>	140	20	22.1	97.6
									2.4
<b>S10</b>	1	6.30	7.50	13.80	<b>1.19</b>	140	120	23.4	79.1
									20.9
<b>S2</b>	1	6.25	7.50	13.75	<b>1.20</b>	140	20	26.3	69
									31
<b>S7</b>	1	5.00	10.00	15.00	<b>2.00</b>	140	20	21.5	97
									3
<b>S4</b>	2	7.50	5.00	12.50	<b>0.67</b>	170	20	21.3	83.3
									16.7
<b>S5</b>	2	6.25	7.50	13.75	<b>1.20</b>	170	20	18.5	96.6
									3.4
<b>S3</b>	2	5.00	10.00	15.00	<b>2.00</b>	170	20	18.4	83.2
									16.8

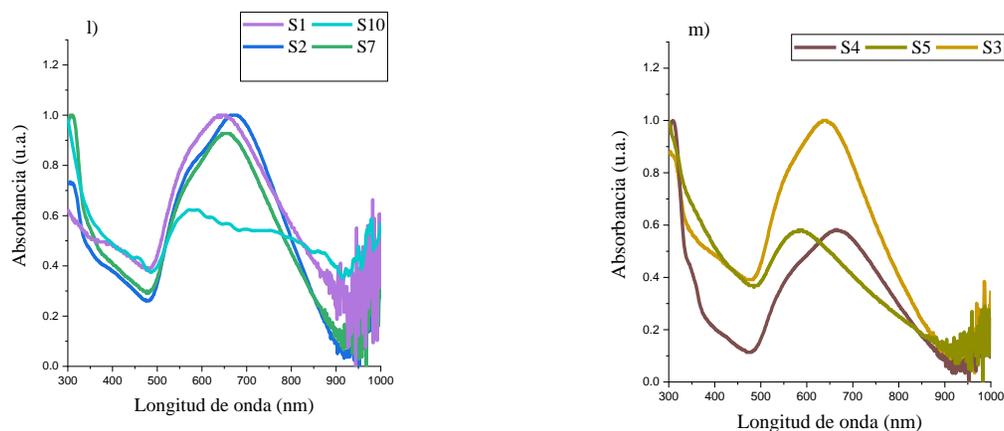
**Tabla IV.3** Resumen de experimentos con variación en relación de precursores Cu/Au

De la **figura IV.13** también se agruparon en las caracterizaciones por temperatura de síntesis y se muestran conforme a la **tabla IV.3**, se puede observar la morfología de las nanopartículas de las imágenes de TEM de baja amplificación. En seguida se muestran los histogramas de las partículas sintetizadas de la **tabla IV.3**, donde se aprecia la homogeneidad debido a que su distribución de tamaño es angosta, con una desviación estándar promedio de 2.2 nm, siendo este sistema de nanopartículas más homogéneo en comparación con los mostrados en la **tabla IV.2**. Al contrario del caso en el que el tamaño promedio de partícula aumenta con la concentración de precursores, en esta muestra el tamaño de partícula disminuyó cuando la razón de precursores metálicos Cu/Au aumenta, como se resume en la **figura IV.13.j**), y se agrupan según la temperatura de síntesis. En los espectros UV-Vis de la **figura IV.12.k-m**) se observan cambios de posición en los picos máximos de absorción, así como

ensanchamientos debido a la aparición de máximos adicionales debido al incremento de tamaño y facetamiento de las partículas.







**Figura IV.13** Nanopartículas Au-Cu crecimiento por método de semillas. En primera instancia se muestra las imágenes TEM, posteriormente se muestran los histogramas correspondientes (a-i) con la medición de sus tamaños con promedio y desviación estándar. j) gráfico que muestra los efectos en el tamaño debido a la relación de precursores Cu/Au. k) corresponde a la espectroscopia de absorción UV-Vis de las nanopartículas Au-Cu sintetizadas a 120 °C, l) 140 °C y m) a 170 °C

*Efectos morfológicos debido a la variación de cantidad de semillas de oro*

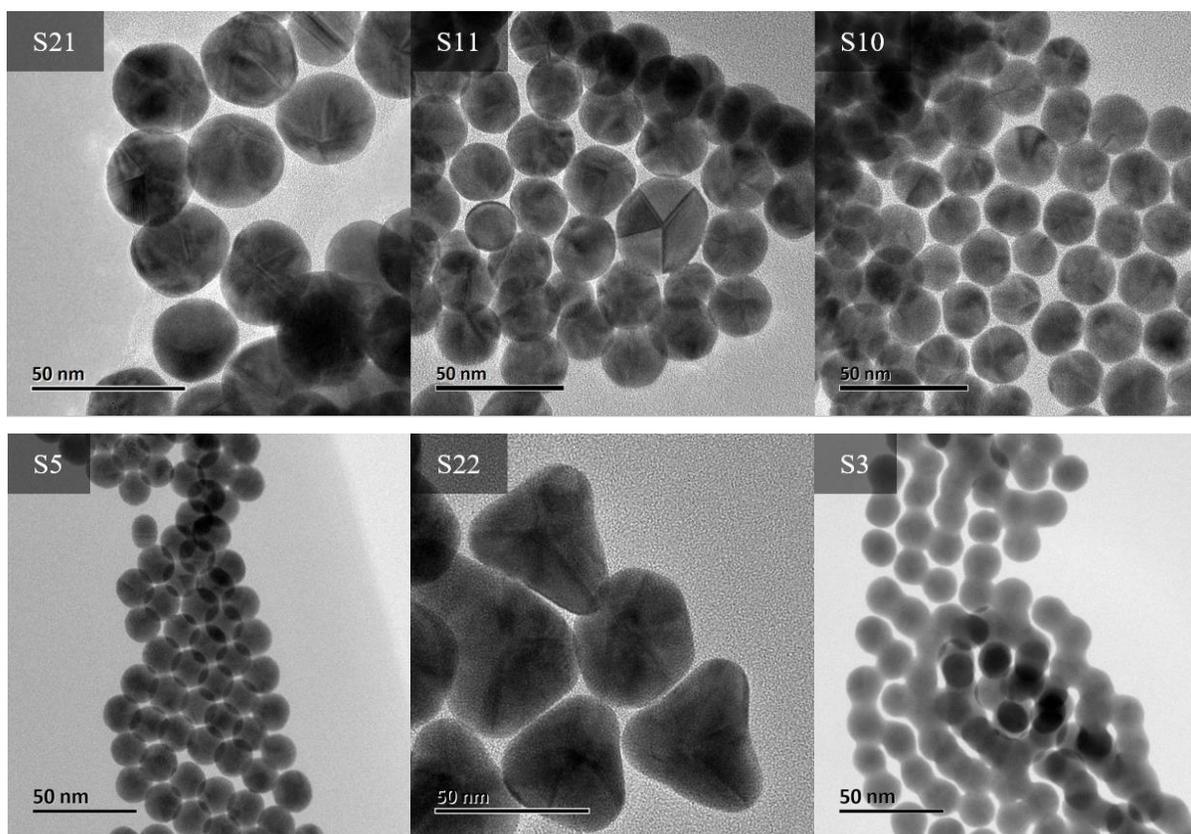
En esta sección se observarán los cambios morfológicos generados por la variación de cantidad de semillas añadidos a la síntesis, en donde se separa por sombreado sistemas de nanopartículas con cantidad de precursores totales similares, a excepción de la última separación, donde se le da importancia a la cantidad de solución de semillas de oro utilizadas en la síntesis.

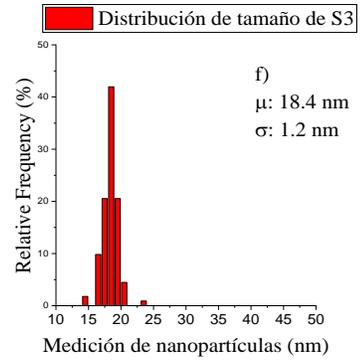
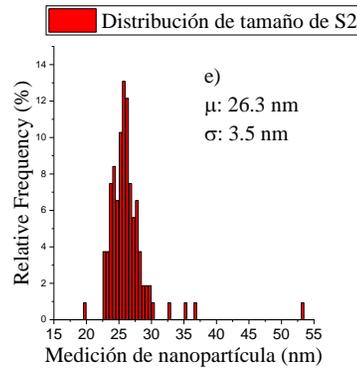
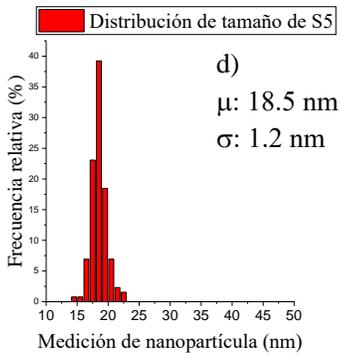
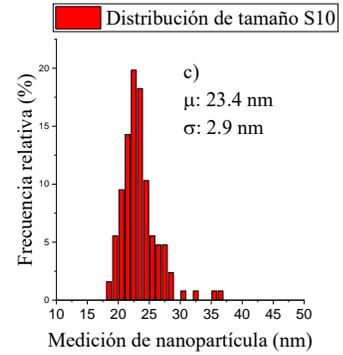
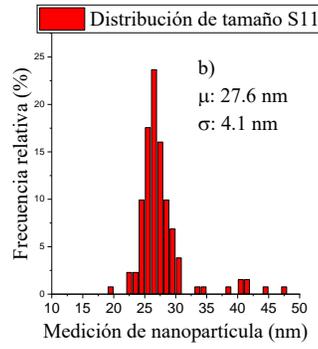
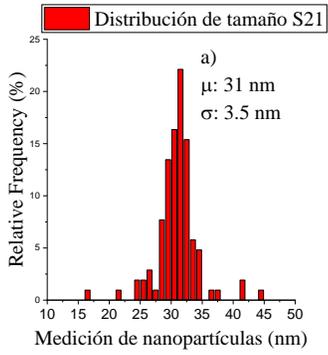
Experimento	Semillas (mL)	Au ( $\mu\text{mol}$ )	Cu ( $\mu\text{mol}$ )	Precursores totales ( $\mu\text{mol}$ )	Cu/Au	Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Tiempo [min]	Tamaño [nm]	% At	
									Au	Cu
<b>S21</b>	<b>0.2</b>	5.00	7.50	12.50	1.50	140	60	31	88.9	11.1
<b>S11</b>	<b>0.5</b>	6.30	7.50	13.80	1.19	140	120	27.6	86.6	13.4
<b>S10</b>	<b>1</b>	6.30	7.50	13.80	1.19	140	60	23.4	79.1	20.9
<b>S5</b>	<b>2</b>	6.25	7.50	13.75	1.20	170	20	18.5	96.6	3.4
<b>S22</b>	<b>0.2</b>	10.00	15.00	25.00	1.50	130	60	44.9	91.3	8.7

<b>S3</b>	<b>2</b>	5.00	10.00	15.00	2.00	170	20	18.4	83.2
									16.8

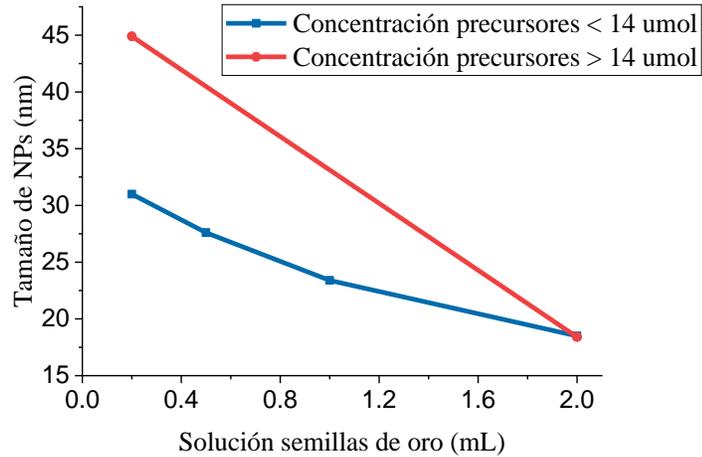
**Tabla IV.4.** Resumen de síntesis de nanopartículas Au-Cu con variación de cantidad de semillas de Au

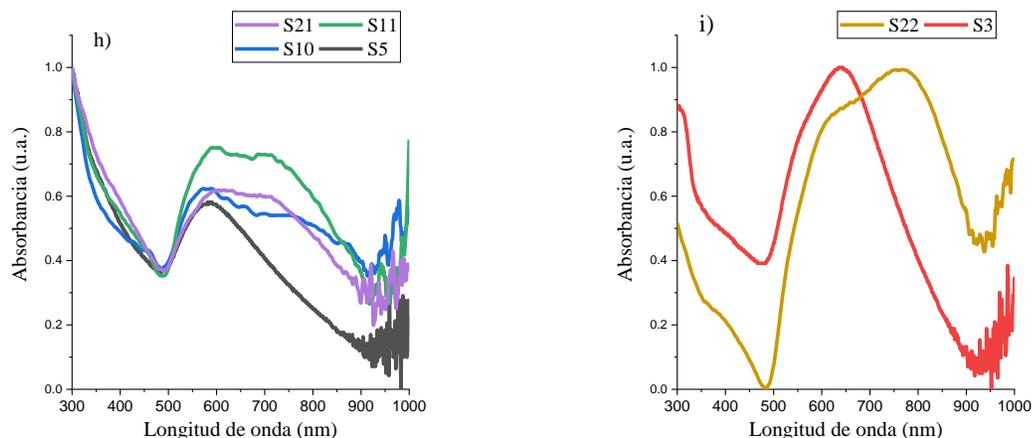
De la **figura IV.14** también se agruparon en las caracterizaciones por concentración total de precursores y se muestran conforme a la **tabla IV.4**, se puede observar la morfología de las nanopartículas de las imágenes de TEM de baja resolución. En seguida se muestran los histogramas de las partículas sintetizadas de la **tabla IV.4**, donde presentan homogeneidad debido a que su distribución de tamaño es normal, con una desviación estándar promedio de 2.7 nm. Se muestra un comportamiento de crecimiento de las partículas directamente relacionado con la cantidad añadida de semillas de oro utilizadas en la síntesis, como se resume en la **figura IV.14g**, y se agrupan por cantidad de semillas utilizadas. En las gráficas de espectroscopía de la **figura IV.14h-i** se observan cambios de posición en los picos máximos de absorción, así como ensanchamientos debido a la aparición de un pico máximo adicional.





g) Efecto de cantidad de semilla añadida vs. tamaño





**Figura IV.14** Nanopartículas Au-Cu crecimiento por método de semillas. En primera estancia se muestra las imágenes TEM, posteriormente se muestran los histogramas correspondientes (a-f)) son la medición de sus tamaños con promedio y desviación estándar. g) gráfico que muestra los efectos en el tamaño debido a la adición de solución de semillas de oro en la síntesis. h) corresponde a la espectroscopia de absorción UV-Vis de las nanopartículas Au-Cu sintetizadas con una concentración total de precursores menor a 14  $\mu\text{mol}$  e i) nanopartículas Au-Cu sintetizadas con una concentración total de precursores mayor a 14  $\mu\text{mol}$ .

#### *Efectos morfológicos debido a la variación de temperatura*

En esta sección, se muestra las síntesis hechas con la misma cantidad de semillas, la misma relación de precursores y la misma cantidad de semillas de oro, pero con la variación de temperatura. A continuación, se muestra una tabla con los parámetros de síntesis, en donde la variación de temperatura dio lugar a una morfología de interés, las nanopartículas S16-T como se muestra a continuación, en donde se separa por sombreado sistemas de nanopartículas con misma cantidad de semillas de oro agregados.

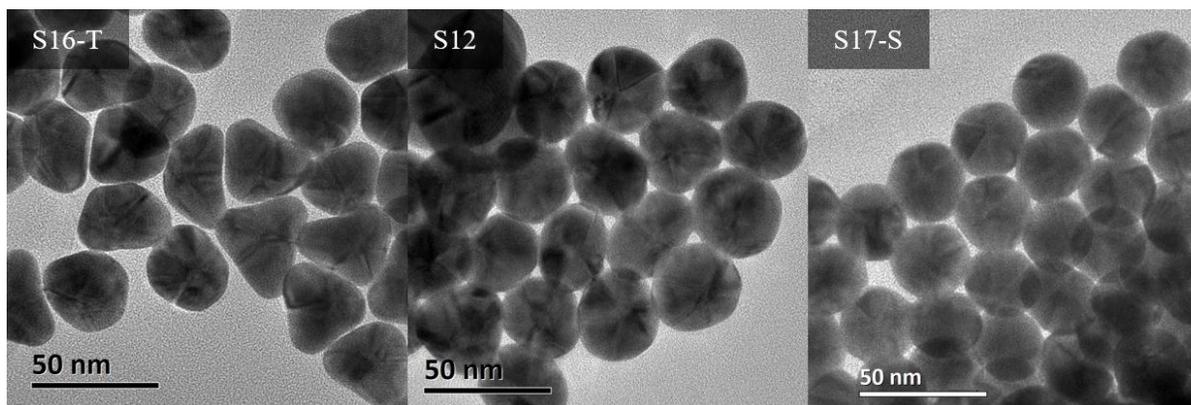
Experimento	Semillas (mL)	Au ( $\mu\text{mol}$ )	Cu ( $\mu\text{mol}$ )	Precursosres totales ( $\mu\text{mol}$ )	Cu/Au	Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Tiempo [min]	Tamaño [nm]	% At	
									Au	Cu
<b>S16 – T</b>	0.5	12.60	15.00	27.60	1.19	<b>110</b>	60	33.6	94.2	5.8
									95.7	4.3
<b>S12</b>	0.5	12.60	15.00	27.60	1.19	<b>140</b>	60	37.5	95.7	4.3

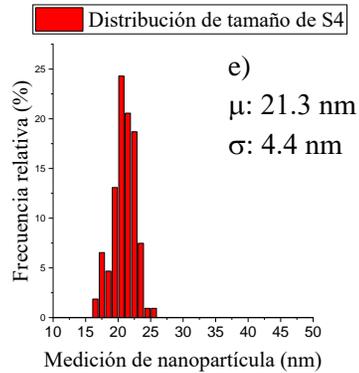
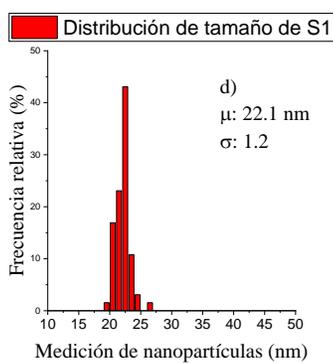
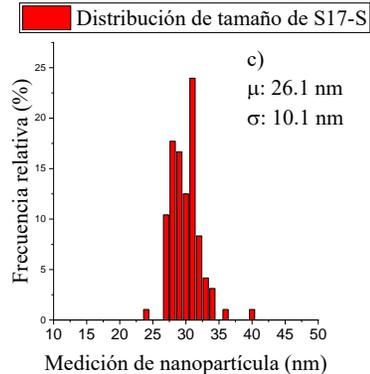
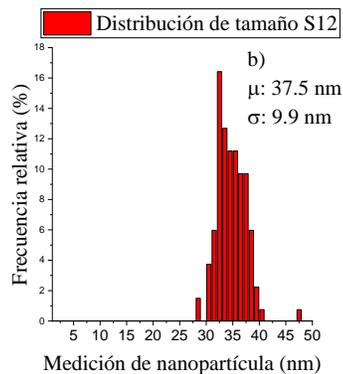
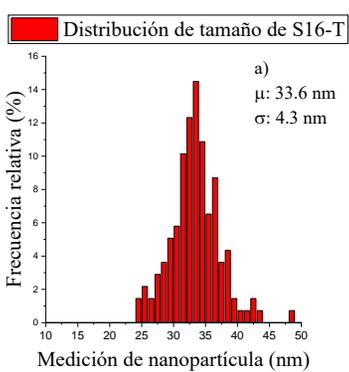
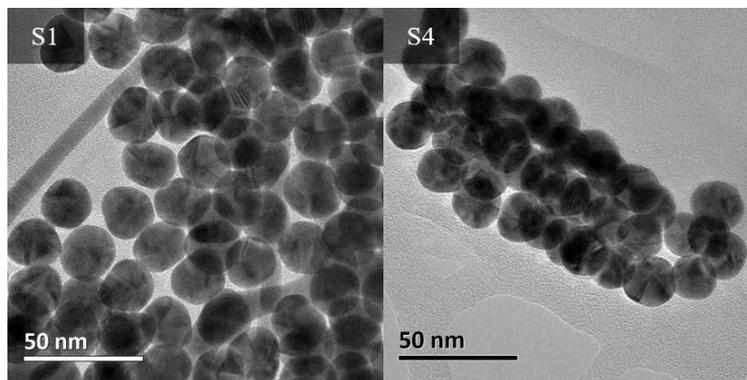
<b>S17 – S</b>	0.5	12.60	15.00	27.60	1.19	<b>170</b>	60	26.1	88.1
									11.9
<b>S1</b>	2	7.50	5.00	12.50	0.67	<b>140</b>	20	22.1	97.6
									2.4
<b>S4</b>	2	7.50	5.00	12.50	0.67	<b>170</b>	20	21.3	83.3
									16.7

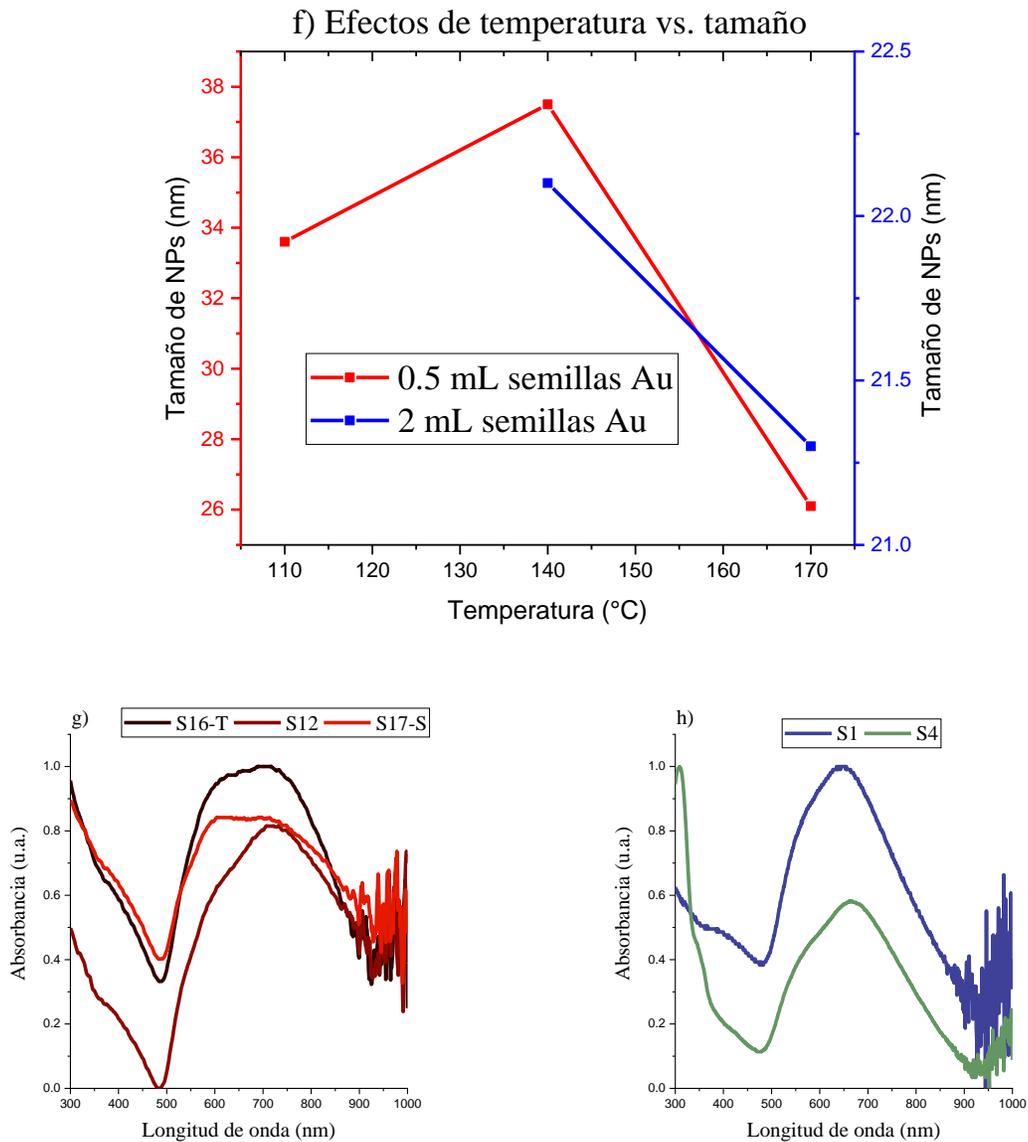
**Tabla IV.5.** Resumen de síntesis de nanopartículas Au-Cu con variación de temperatura

De la **figura IV.15** también se agruparon los sistemas de nanopartículas por cantidad de semillas utilizadas y se muestran conforme a la **tabla IV.5**, se puede observar la morfología de las nanopartículas de las imágenes de TEM de baja resolución. En seguida se muestran los histogramas de las partículas sintetizadas de la **tabla IV.5**, donde presentan homogeneidad debido a que su distribución de tamaño es normal, con una desviación estándar promedio de 5.4 nm. Se muestra un comportamiento de disminución de tamaño de las partículas por temperatura, como se resume en la **figura IV.12f**, siendo el lado izquierdo rojo para partículas sintetizadas con 0.5 mL de semillas de oro, y el lado derecho azul para partículas sintetizadas con 0.2 mL de semillas de oro, y se agrupan por cantidad de semillas utilizadas. En las gráficas de espectroscopía de la **figura IV.12.g y h** se observan cambios de posición en los picos máximos de absorción, así como ensanchamientos debido a la aparición de un pico máximo adicional.

El cambio más significativo lo observamos en las nanopartículas Au-Cu S16-T, donde se tiene una buena homogeneidad en la morfología obtenida en cuanto a tamaño y forma. Se observa una morfología que se nombró de “T” debido a que su crecimiento anisotrópico muestra la forma de un trípode.



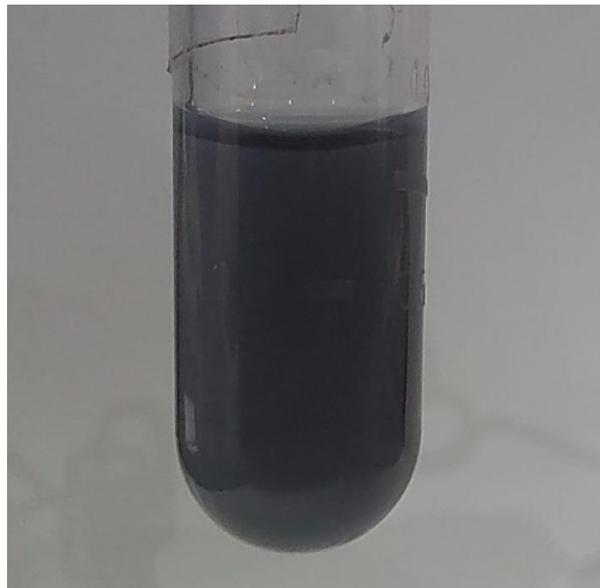




**Figura IV.15** Nanopartículas Au-Cu crecimiento por método de semillas. En primera estancia se muestra las imágenes TEM, posteriormente se muestran los histogramas correspondientes (a-e)) son la medición de sus tamaños con promedio y desviación estándar. f) gráfico que muestra los efectos en el tamaño debido a la temperatura de síntesis. g) corresponde a la espectroscopia de absorción UV-Vis de las nanopartículas Au-Cu sintetizadas con 0.5 mL de solución de semillas de oro y h) con 2 mL de solución de semillas de oro

### *Nanopartículas de Au-Cu Trípode (T)*

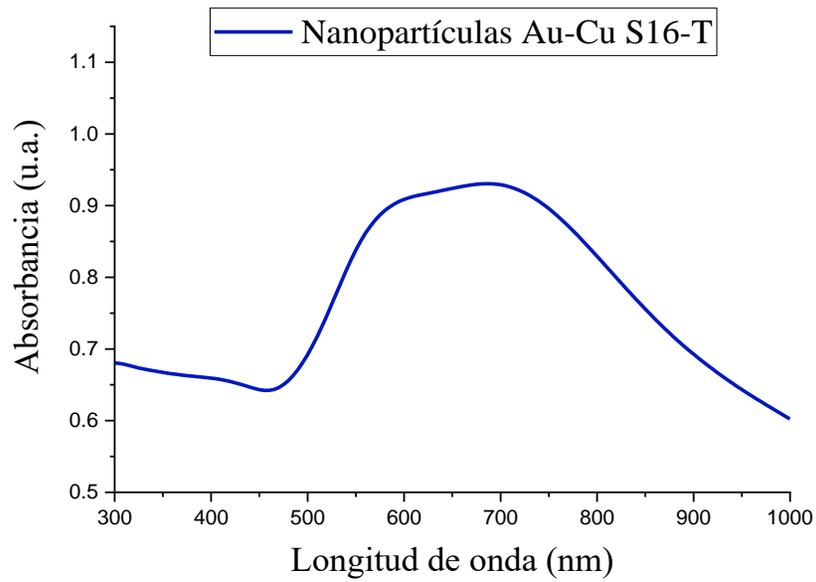
La serie de síntesis por crecimiento de semillas tienen casi el mismo tono por lo que el efecto Tyndall es similar, tal como vemos en la **figura IV.16**, cuyo efecto Tyndall es morado con tonos azul rey.



---

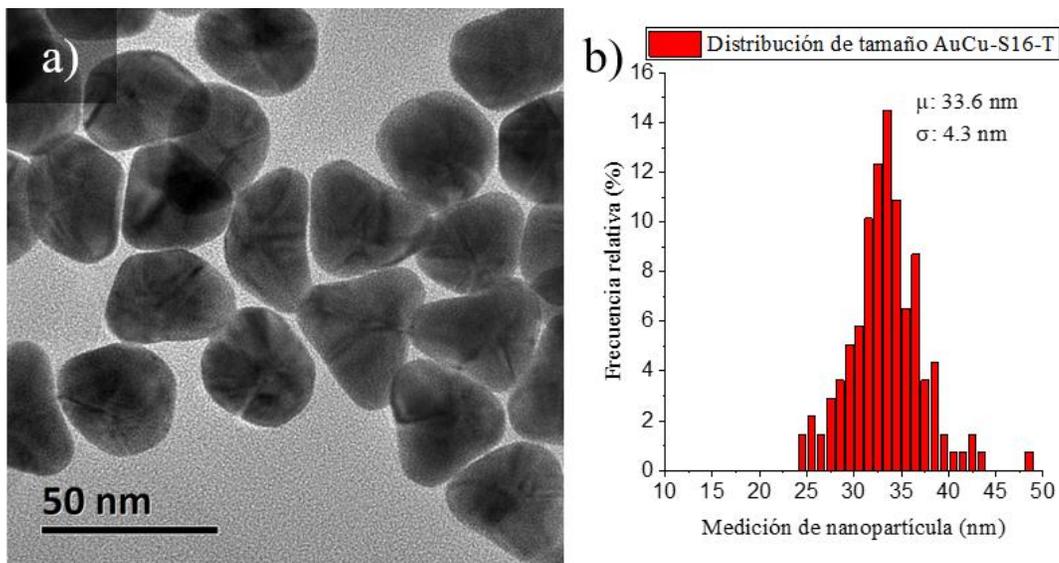
**Figura IV.16** muestra de solución de nanopartículas Au-Cu S16-T

En su respuesta óptica mostrada en el espectro de la **figura IV.17**, podemos observar que hay un pico cerca de la respuesta plasmónica de nanopartículas de oro en 520 nm, sin embargo, la respuesta óptica de estas nanopartículas presenta dos máximos de absorción, uno en 560 nm y otro en 680 nm, haciendo que el espectro se ensanche.



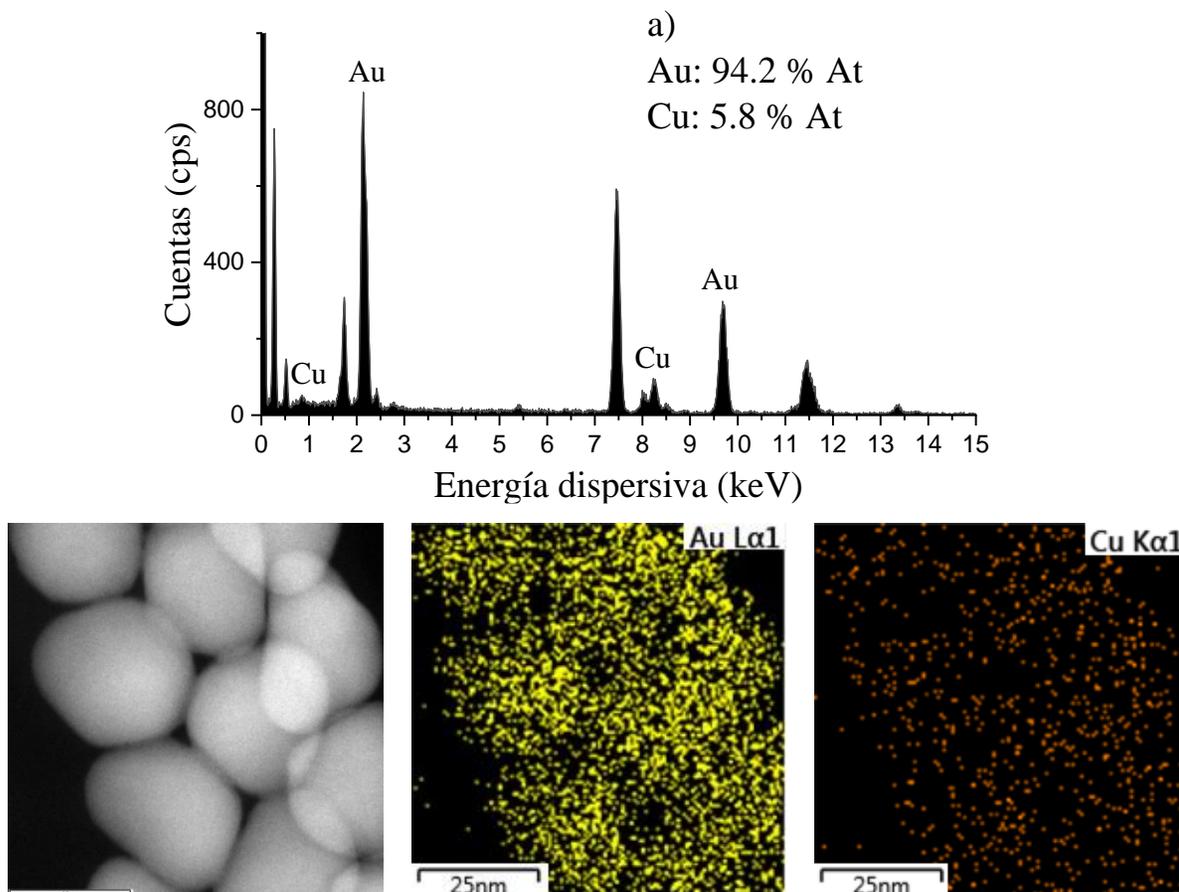
**Figura IV.17** Espectro UV-Vis de nanopartículas Au-Cu T

La respuesta óptica es una característica física derivada de la forma y tamaño de las nanopartículas, lo cual podemos volver a observar en la **figura IV.18**, donde se observa una imagen de microscopía electrónica de transmisión de baja resolución y su respectivo histograma.



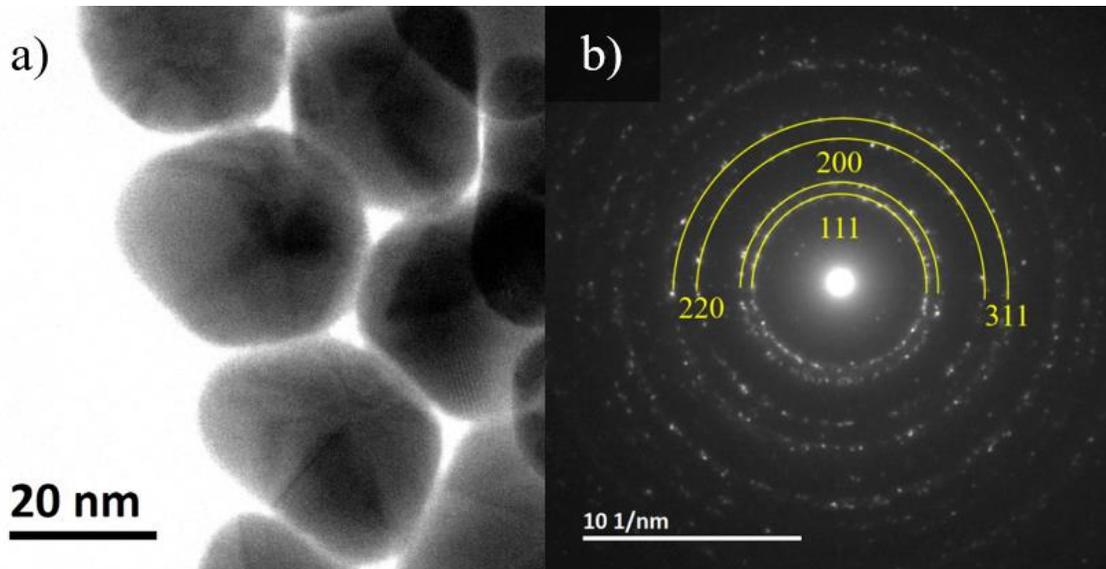
**Figura IV.18** a) imagen de baja resolución de TEM y b) histograma de la distribución normal de tamaño de nanopartículas anisotrópicas AuCu-S16-T, con una media de 33.6 nm y desviación estándar de 4.3 nm

De la **figura IV.18**, podemos observar que tienen un tamaño mayor a las nanopartículas Au-Cu-17-S, con tamaño promedio de 33.6 nm, por lo que se puede entender el corrimiento rojo del espectro UV-Vis de la **figura IV.18**. También en la microscopía observamos la forma trípode característica de esta síntesis, y por lo cual se decidió caracterizar, en la **figura IV.19** se muestra su composición química mediante la técnica de EDS.



**Figura IV.19** a) espectroscopía de energía dispersiva de rayos X para nanopartículas AuCu-S16-T, mostrando picos del oro 9.712 keV y 2.048 keV y para el cobre en 8.04 keV y en 0.930 keV. Los picos que se observan en 7.477 keV corresponde a la rejilla compuesta de níquel y 0.277 keV corresponde al carbón que atrapa a la muestra en la rejilla. Así mismo, imágenes de microscopía con tonalidades de las señales recibidas de los rayos X característicos

En comparación las nanopartículas AuCu-S17-S con estas nanopartículas AuCu-16-T, se observa que el efecto de la temperatura induce la reducción de Cu, pues en AuCu-16-T el porcentaje de Cu es de 5.8 % mientras que en AuCu-S17-S, cuya temperatura de síntesis es mayor, el contenido de Cu es de 11.9%.



*Figura IV.20 Se muestra una imagen de HR-TEM e imagen de patrón de difracción de electrones de las NPs Au-Cu T, el cual forma anillos debido a la repetición de espaciamiento entre planos atómicos orientados en diferentes direcciones*

En la **figura IV.20** se muestra un patrón de difracción de electrones en forma de anillos, con el cual se mide las distancias interplanares, así como lo sugiere el estudio de las distancias interplanares de Suh, las distancias incrementan con forme el oro se trata térmicamente [84], así se indexaron los anillos con las siguientes distancias entre planos: 0.247 nm (111), 0.218 nm (200), .150 nm (220) y 0.130 nm (311), correspondientes a una estructura FCC.

## IV-III Nanopartículas Au-Cu sintetizadas por método de un solo paso

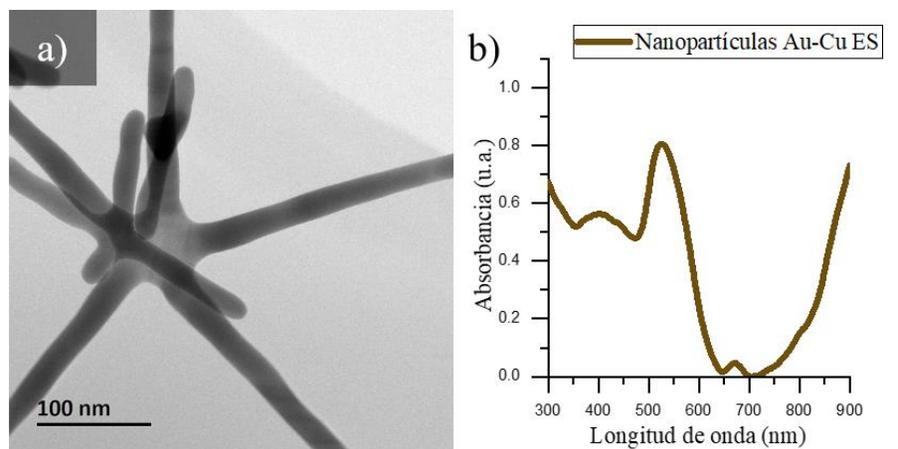
### Nanopartículas anisotrópicas de oro-cobre ES – estrella estándar

A estas nanopartículas se les etiqueta como ES debido a la forma final que presentaron. El color de síntesis a vista pareciera ser morado con tonos café, además en la **figura IV.21** se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de baja resolución, junto con su espectro UV-Vis.



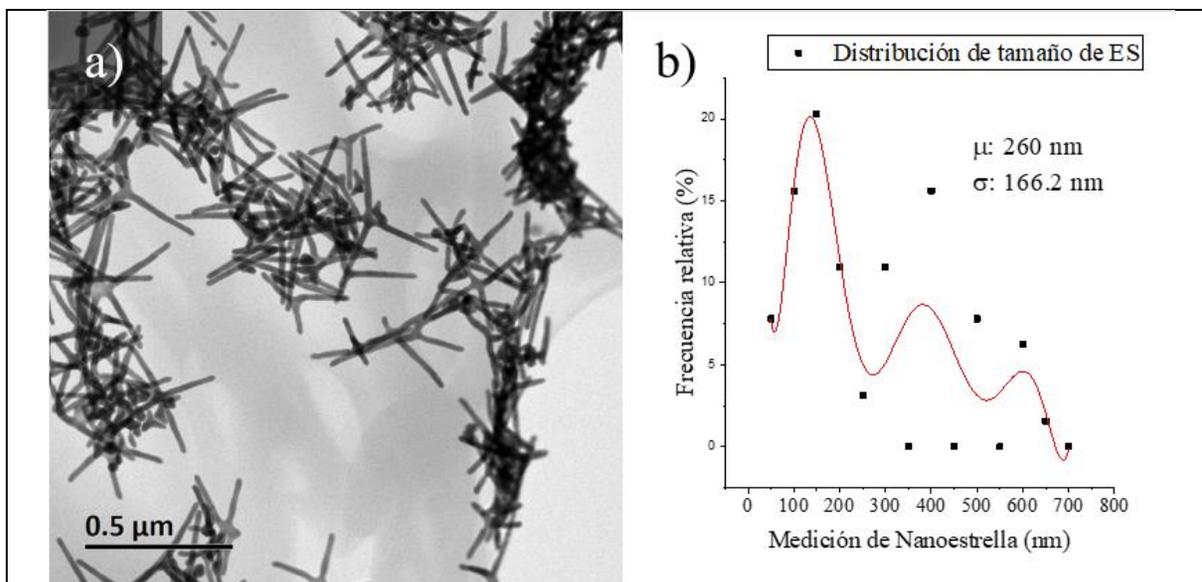
**Figura IV.21** Solución de nanopartículas anisotrópicas AuCu-ES

En la imagen de TEM puede observarse que las partículas hechas a través del método de un solo paso presentaron un crecimiento anisotrópico en forma de estrella, ES, además de que su tamaño se incrementó debido a lo largo de sus brazos. Estas estrellas presentaron una simetría de orden 5, debido a su núcleo decaédrico y el crecimiento de cinco brazos predominantemente, **figura IV.22a**. Debido al tamaño y forma de las nanopartículas, la respuesta óptica tiene absorbancia en el espectro infrarrojo cercano, pues estudios indican que, al incrementar el tamaño de las nanopartículas de oro, la intensidad del coeficiente de extinción para longitudes de onda entre 520 y 580 nm disminuye [87], sin embargo, la forma de las nanopartículas ya es de una estrella, y se podría considerar que el efecto de la suma de las resonancias plasmónicas de las extremidades de la nanoestrella, que al ser muy largas, tienen un máximo de absorción localizado en la región del rojo e infrarrojo cercano [88].



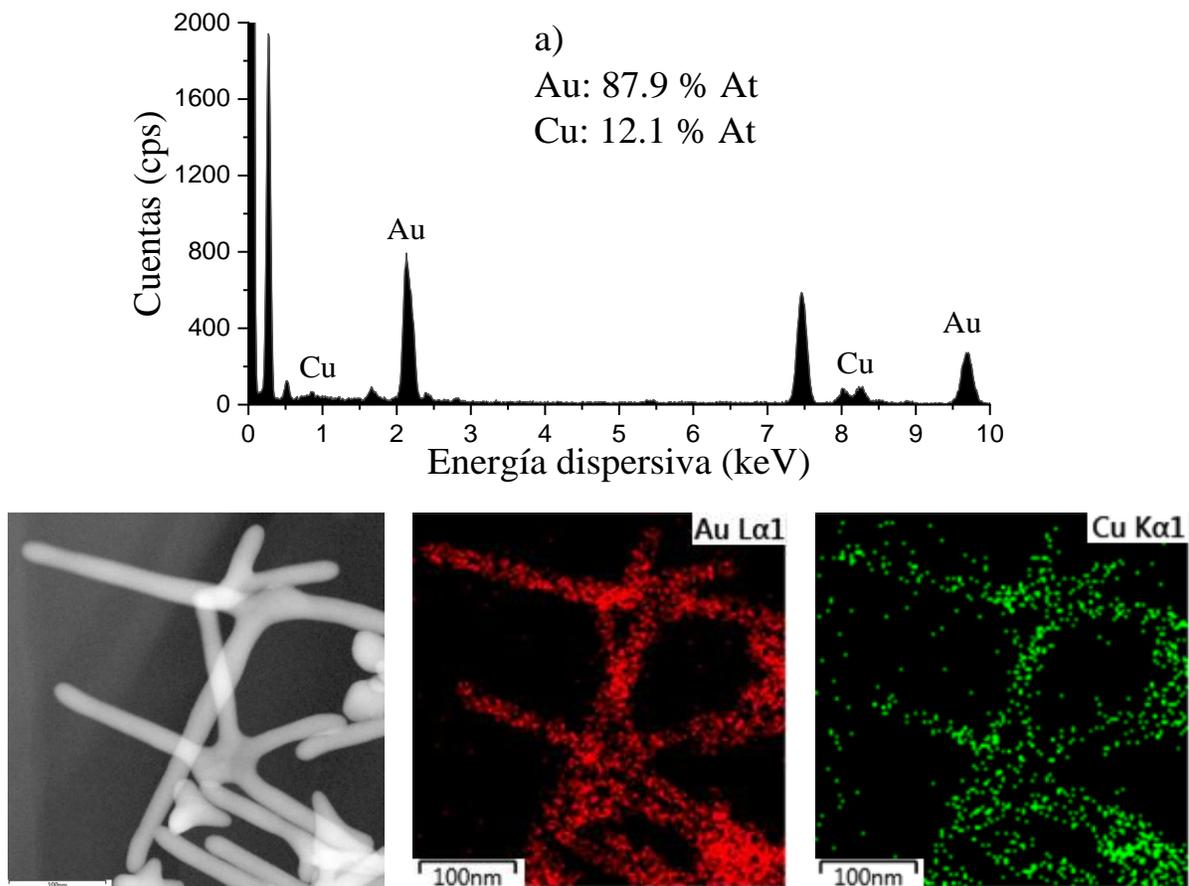
**Figura IV.22** a) imagen de TEM de baja resolución y b) respuesta óptica de espectroscopía UV-Vis de AuCu-ES, observando un pico en 520 nm y una alta absorción para la región del infrarrojo cercano.

En la **figura IV.23** se observa de manera general el tamaño a la que las nanopartículas AuCu-ES crecieron. La imagen de TEM de la **figura IV.23a** muestra una población de nanoestrellas con brazos largos en comparación con el centro de las nanoestrellas, esto conlleva a que la medición de tamaño sea grande, de extremo de un brazo a su contraparte al extremo, y midiendo donde se observa en la **figura IV.23b**, con promedio de 260 nm de tamaño, sin embargo con una desviación estándar de 166.2 nm.



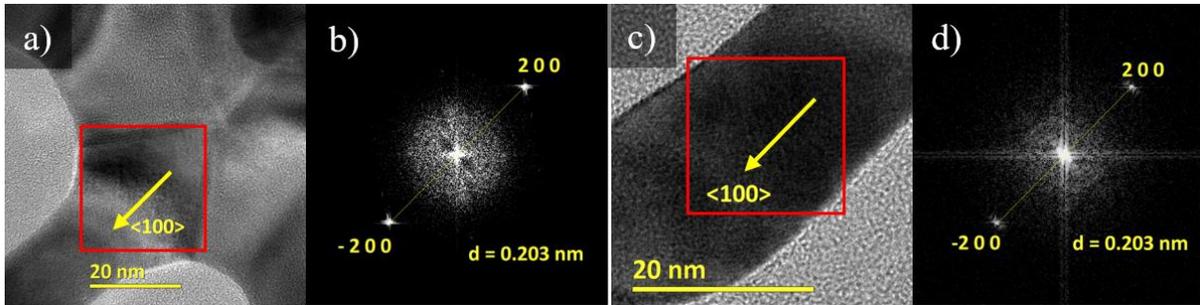
**Figura IV.23** a) imagen de TEM de baja amplificación y b) la distribución de tamaño, para lo cual el promedio de tamaño de nanoestrellas es de 260 nm.

En la **figura IV.24**, se muestra la composición química mediante EDS, en donde observamos los picos característicos tanto del oro como del cobre, el conteo muestra un contenido total de oro del 87.9% atómico con respecto al cobre del 12.1% atómico.



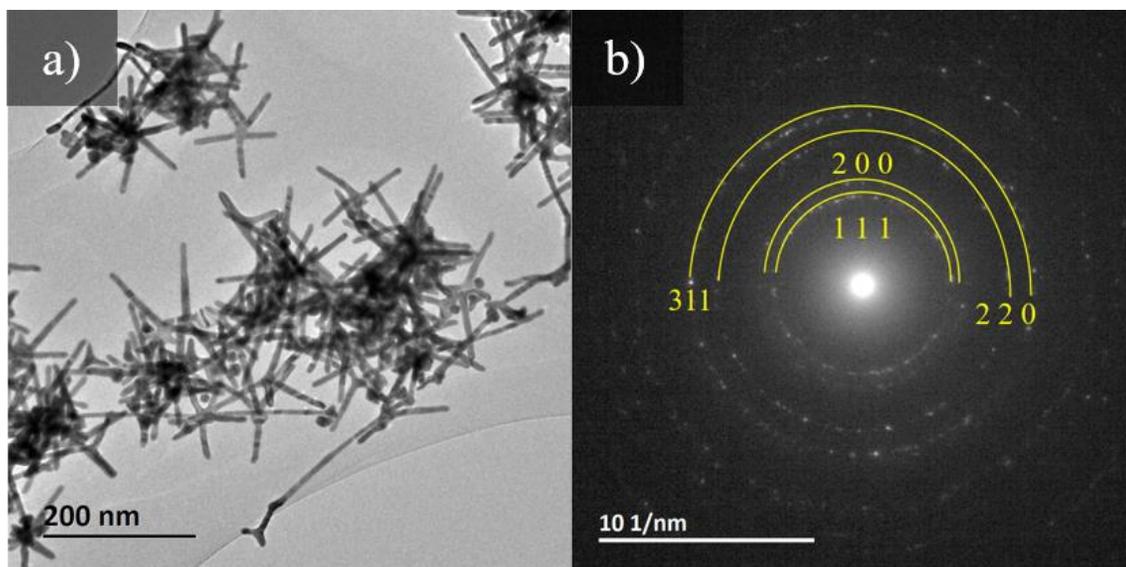
**Figura IV.24** a) espectroscopía de energía dispersiva de rayos X para nanopartículas AuCu-ES, mostrando picos del oro 9.712 keV y 2.048 keV y para el cobre en 8.04 keV y en 0.930 keV. Los picos que se observan en 7.477 keV corresponde a la rejilla compuesta de níquel y 0.277 keV corresponde al carbón que atrapa a la muestra en la rejilla. Así mismo, imágenes de microscopía con tonalidades de las señales recibidas de los rayos X característicos

Se observa una diferencia en la reducción de los precursores con respecto al método por crecimiento de semillas, pues se observa que hay una mayor cantidad de Cu en las nanoestrellas estándar que en las nanopartículas Au-Cu TB e incluso que las nanopartículas AuCu-S17-S, a pesar de tener una temperatura de síntesis menor que las AuCu-S17-S.



**Figura IV.25** Imágenes de microscopía a) del núcleo de la nanoestrella de AuCu mostrando la dirección de crecimiento del brazo  $\langle 100 \rangle$ , comprobado de su transformada de Fourier en b), donde la distancia interplanar es de 0.203 nm, indexando así los planos (2 0 0) y (-2 0 0), que al ser una estructura FCC dichos planos pertenecen a la familia {100}. Esta dirección se muestra en los brazos de la nanoestrella de AuCu apoyándose en la imagen de microscopía en c) y su correspondiente transformada de Fourier en d) para observar los planos de crecimiento, que resulta ser los mismos que en b).

En la **figura IV.25** se puede apreciar que el centro de las estrellas es múltiplemente maclado, con maclas cíclicas con simetría de orden cinco. El centro de simetría de orden cinco proviene del sobrecrecimiento de partículas decaédricas formadas en las primeras etapas de crecimiento, como lo describe Bazán-Díaz et al. [60]. El crecimiento de los brazos de la nanoestrella sigue la dirección de crecimiento de un dominio del decaedro del “núcleo”, creciendo a lo largo de sus direcciones  $\langle 100 \rangle$ , **figura IV.25**. En general, como se muestra en la **figura IV.26**, las nanoestrellas de AuCu sobrecrecieron en una estructura FCC con grupo espacial Fm3m, determinada por SAED como se muestra en el patrón de electrones y su indexación mostrado en la **figura IV.26b**.



**Figura IV.26** a) imagen de TEM de baja resolución mostrando nanoestrellas de oro-cobre b) patrón de difracción de electrones indexado mostrando índices de Miller pertenecientes al grupo espacial 225

*Efectos de variación de parámetros*

La **tabla IV.6** resume las síntesis hechas mediante el método de un solo paso, en la que se buscaba fomentar el crecimiento anisotrópico de nanopartículas de Au-Cu de forma de estrella, por lo que se etiquetarán con la letra “E”. Como se verá más adelante en esta sección, las soluciones de las nanopartículas hechas presentan efecto Tyndall, debido a las distintas morfologías presentan tonalidades diferentes.

<i>Experimento</i>	<i>Au (μmol)</i>	<i>Cu (μmol)</i>	<i>Precursores totales</i>	<i>Cu/Au</i>	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Tamaño [nm]</i>
E1	10	20	30	2	150	407.5
E2	5	30	35	6	150	419.6
E3	10	30	40	3	130	234.9
ES	15	30	45	2	130	260.8
E5	15	30	45	2	110	677.3
E6	15	60	75	4	130	264.2
E7	15	30	45	2	170	110.5
E8	10	30	40	3	170	91.4
E9	15	30	45	2	110	218.5
E10	15	30	45	2	150	81.9

E11	15	22.5	37.5	1.5	130	195.8
E12	15	23	38	1.533333	130	160.5
<i>Tabla IV.6 Resumen de síntesis de nanopartículas anisotrópicas de Au-Cu por método de un solo paso</i>						

En la **tabla IV.6** se observa que hubo diferentes parámetros de síntesis, por lo que se discuten más adelante los efectos de temperatura y concentración, a diferencia de las nanopartículas sintetizadas por método de crecimiento de semilla, estas nanopartículas Au-Cu E, no requieren de semillas de Au, por lo que no hay efectos de cantidad de semilla.

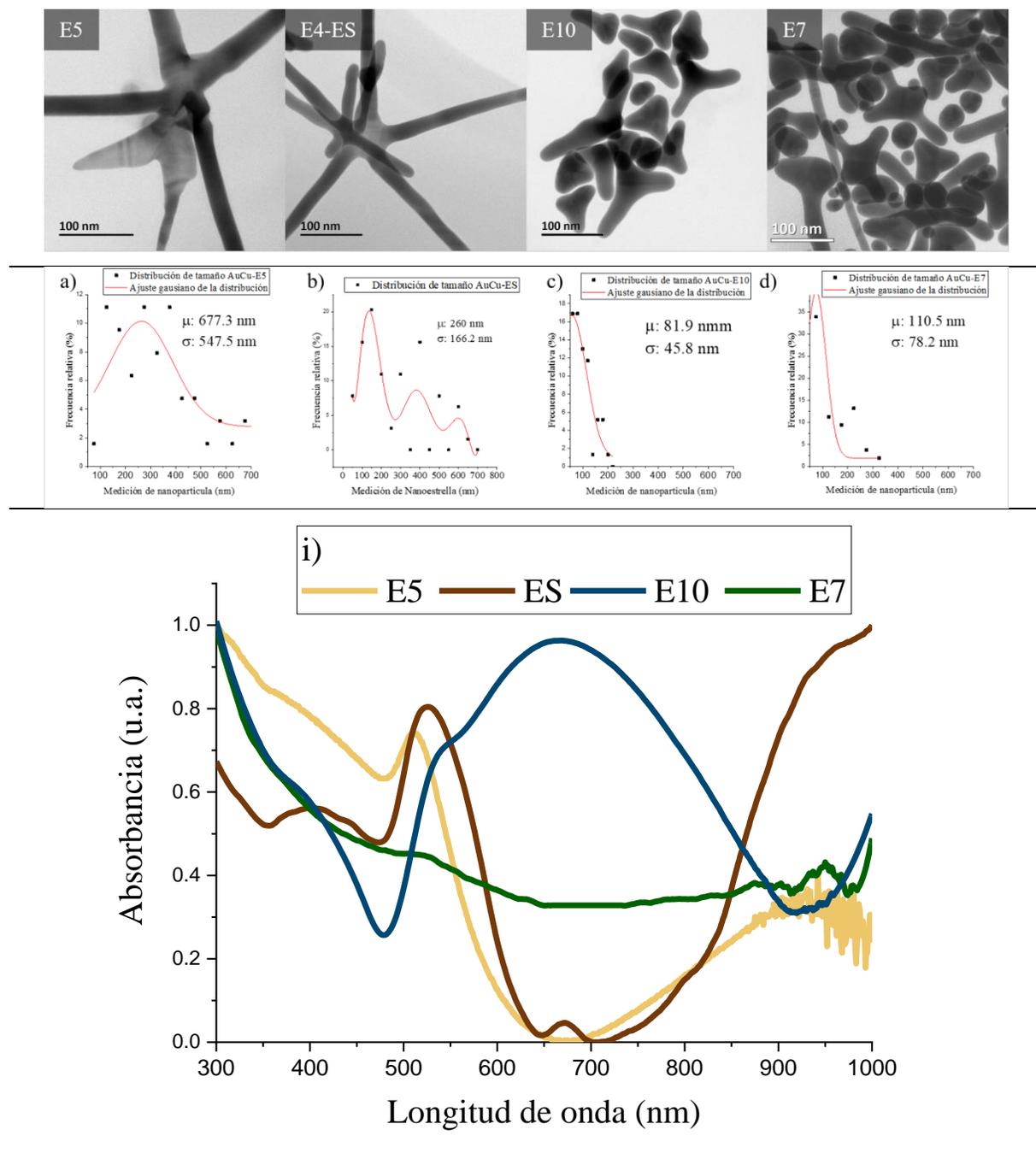
*Efectos debido a la variación de temperatura*

Las síntesis en el que sólo se varía la temperatura, tienen los siguientes parámetros de síntesis, con variación en la temperatura, las cuales son: 170.5 [ $\mu\text{M}$ ] de  $\text{Au}^{+3}$  y 254.15 [ $\mu\text{M}$ ] de  $\text{Cu}^{+2}$ , por 60 min de síntesis en la parrilla en las siguientes temperaturas de síntesis: 110 °C (E5), 130 °C (ES), 150 °C (E10) y 170 °C (E7), cuyas morfologías se aprecian en la **figura IV.28**.

<i>Experimento</i>	<i>Au (<math>\mu\text{mol}</math>)</i>	<i>Cu (<math>\mu\text{mol}</math>)</i>	<i>Precursores totales</i>	<i>Cu/Au</i>	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Tamaño [nm]</i>	<i>% Au</i>
							<i>Cu</i>
<b>E5</b>	15	30	45	2	<b>110</b>	677.3	85.7
							14.3
<b>ES</b>	15	30	45	2	<b>130</b>	260.8	88.2
							11.8
<b>E10</b>	15	30	45	2	<b>150</b>	81.9	61.9
							38.1
<b>E7</b>	15	30	45	2	<b>170</b>	110.5	82.3
							17.7
<i>Tabla IV.7. Variación de temperatura en síntesis de nanoestrellas Au-Cu</i>							

De la **figura IV.27** se muestran conforme a la **tabla IV.7**, se puede observar la morfología de las nanopartículas de las imágenes de TEM de baja amplificación. En seguida se muestran los histogramas de las partículas sintetizadas de la **tabla IV.7**, sin embargo, no se observa muy claro una homogeneidad, y las imágenes de TEM muestran que a mayor temperatura las formas son variadas, lo cual engrandece la desviación estándar. Se muestra un comportamiento de disminución de tamaño de las partículas al incrementar la temperatura de síntesis, además las morfologías variadas en cada sistema de nanoestrellas

de oro-cobre presentara diferente respuesta óptica, como se muestra en la **figura IV.12.i**). Las muestras E5 y ES, las cuales constan de nanoestrellas con brazos largos presentan múltiples picos de absorción, y en particular presentando una fuerte absorción en el infrarrojo cercano, característico de las partículas anisotrópicas alargadas. La muestra E7 y E10, sin embargo, no poseen estructuras tan alargadas, por lo que su espectro de absorción no presenta máximos en el infrarrojo cercano, pero presenta múltiples picos que hacen que su espectro se ensanche considerablemente, **figura IV.27**.



**Figura IV.27** Muestreo de nanopartículas en forma de estrella con distinta temperatura de síntesis: microscopías electrónicas de transmisión de baja resolución para apreciar la morfología de las nanopartículas, se observa que en las 4 síntesis hubo crecimiento de extremidades, las cuales dieron lugar a la forma de estrella. De a-d) se muestran los histogramas con respecto a cada síntesis. i) es la respuesta óptica por absorción de los sistemas de nanopartículas en un espectro de absorbancia UV-Vis (300 nm – 1000 nm)

Los efectos de temperatura indican en cuanto mayor temperatura se someta la síntesis, el tamaño promedio de las nanopartículas va disminuyendo, de misma forma, la distribución de tamaño explica el porqué de los espectros UV-Vis, mientras que las nanopartículas Au-Cu de forma Estrella Estándar presentan aglomerados de nanopartículas cercanas a los “core” de las estrellas.

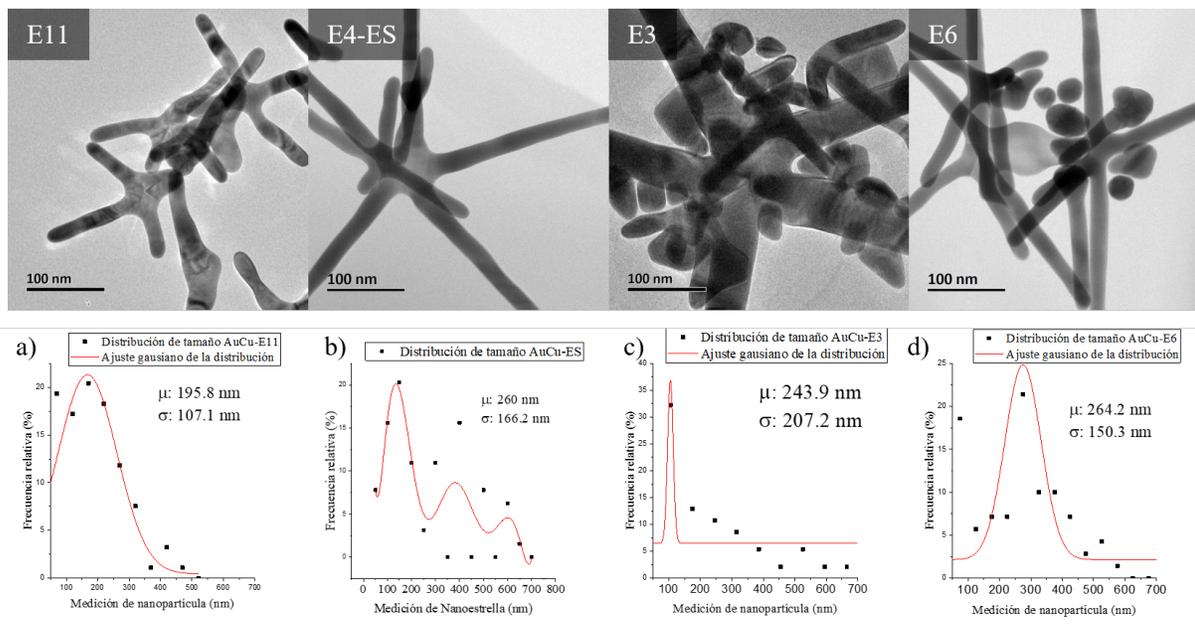
*Efectos debido a razón entre el oro y cobre*

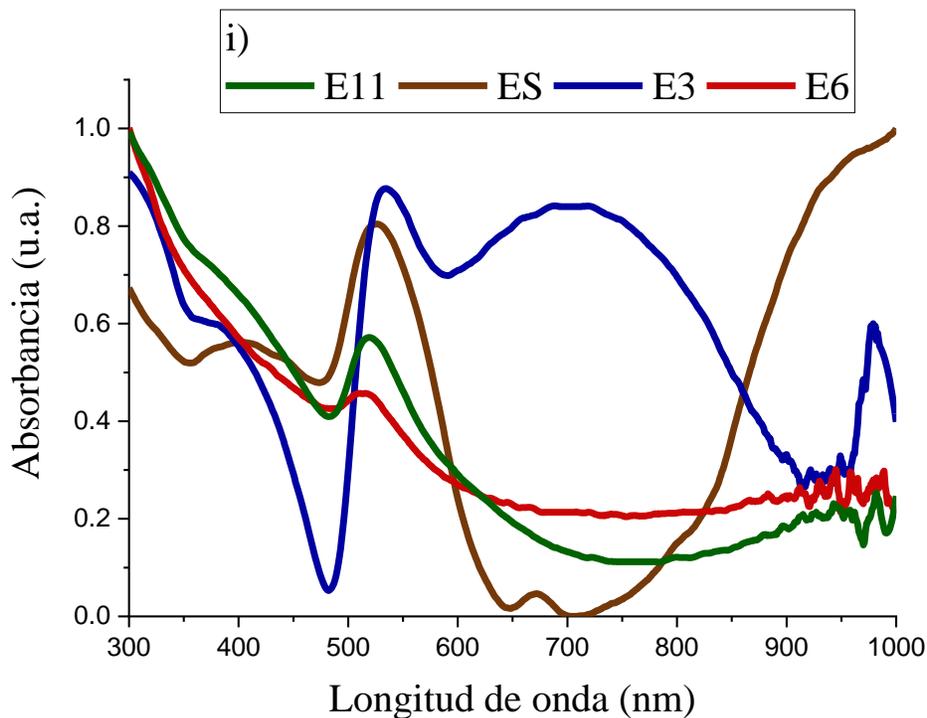
Las síntesis en el que sólo se varía la cantidad de oro y de cobre utilizadas, tienen los siguientes parámetros de síntesis, con variación en la temperatura, las cuales son: 170.499 [μM] Au - 254.146 [μM] Cu (ES), 170.499 [μM] Au - 508.292 [μM] Cu (E6), 170.499 [μM] Au - 190.61 [μM] Cu (E11) y 170.499 [μM] Au - 194.845 [μM] Cu (E12); la temperatura y tiempo de síntesis son de 130 °C y 60 minutos respectivamente.

<i>Experimento</i>	<i>Au (μmol)</i>	<i>Cu (μmol)</i>	<i>Precursores totales</i>	<i>Cu/Au</i>	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Tamaño [nm]</i>	<i>% Au</i>	
							<i>Cu</i>	
<b>E11</b>	15	22.5	37.5	<b>1.5</b>	130	195.8	86.2	13.8
							88.2	11.8
<b>ES</b>	15	30	45	<b>2</b>	130	260.8	93.4	6.6
							84.7	15.3
<b>Tabla IV.8</b> variación de razón Cu/Au de nanoestrellas sintetizadas								

De la **figura IV.28** se muestran conforme a la **tabla IV.8**, se puede observar la morfología de las nanopartículas de las imágenes de TEM de baja resolución. En seguida se muestran los histogramas de las partículas sintetizadas de la **tabla IV.8**, sin embargo, no se observa muy claro una homogeneidad, y las imágenes de TEM muestran que a razón de concentración de precursor Cu/Au existe presencia de

nanopartículas pequeñas cerca del centro de la nanoestrella, lo cual aumenta la desviación estándar. Al incrementar la razón de precursor Cu/Au, hay incidencia de partículas más pequeñas cerca del centro de las nanoestrellas, además las morfologías variadas en cada sistema de nanoestrellas de oro-cobre presentara diferente respuesta óptica, como se muestra en la **figura IV.12.i**, en donde los espectros de absorción de UV-Vis de *E6* y *E11* no presentan el pico ancho en 740 nm como en *E3*, o la absorción en infrarrojo cercano de *ES*.

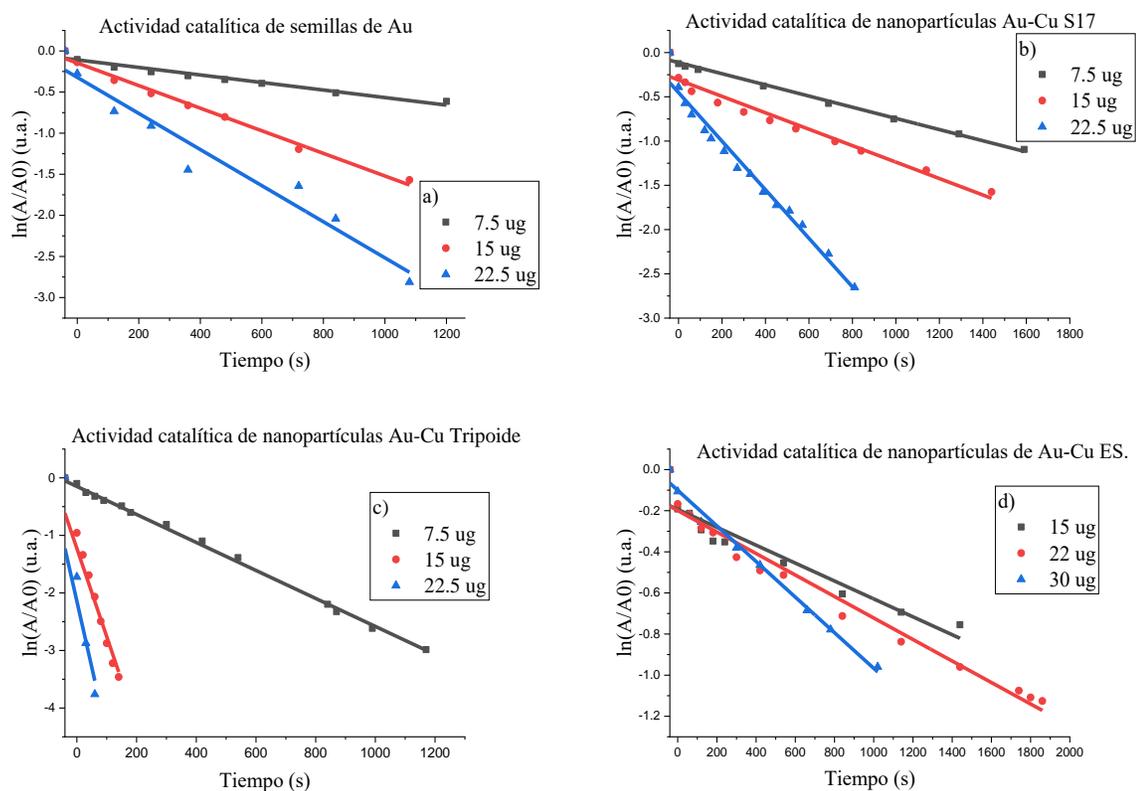




**Figura IV.28** Muestreo de nanopartículas en forma de estrella con distinta temperatura de síntesis: microscopías electrónicas de transmisión de baja resolución para apreciar la morfología de las nanopartículas, se observa que en las 4 síntesis hubo crecimiento de extremidades, las cuales dieron lugar a la forma de estrella. De a-d) se muestran los histogramas con respecto a cada síntesis mostrada. i) es la respuesta óptica en absorción de los sistemas de nanopartículas en un espectro de absorbancia UV-Vis (300 nm – 1000 nm).

## IV – IV Degradación de 4-Nitrofenol utilizando nanopartículas anisotrópicas de Au-Cu

Se seleccionaron 4 sistemas de nanopartículas anisotrópicas de Au-Cu para la degradación de 4-Nitrofenol, las cuales fueron semillas de oro, nanopartículas Au-Cu S17-S, nanopartículas Au-Cu S16-T, nanopartículas Au-Cu E4-ES, ya que cumplen con los objetivos morfológicos que este trabajo de tesis busca, además en su síntesis su morfología es homogénea. Se hicieron experimentos de degradación a diferentes concentraciones de nanopartículas, y se observó su actividad catalítica, las cuales se graficaron en la **figura IV.30**.



**Figura IV.29** Gráficos de actividad catalítica en degradación de 4-Nitrofenol con a) semillas de oro, b) NPs Au-Cu S1, c) NPs Au-Cu trípoide y d) NPs Au-Cu estrella estándar.

En la **figura IV.29**, se muestran las actividades catalíticas clasificados por sistemas, siendo el sistema de semillas de oro testigo, con el cual se comparan los demás sistemas. En cada sistema se probaron 3 concentraciones por lo que para cada sistema se obtienen 3 curvas de velocidad de degradación diferentes. El gráfico de la **figura IV.29.a** muestra la actividad catalítica de las semillas de oro, para el cual la mayoría degrada 4-Nitrofenol alrededor de 1200 segundos, según cada concentración

óptima para cada sistema de nanopartículas Au-Cu. A continuación, en la **tabla IV.9** se muestran las constantes de velocidad de degradación por sistema de nanopartículas, añadiendo masa de cada sistema.

Sistema de nanopartícula	$k$ [ $s^{-1}$ ] (7.5 ug) $\times 10^{-3}$	$k$ [ $s^{-1}$ ] (de 15 ug) $\times 10^{-3}$	$k$ [ $s^{-1}$ ] (de 22.5 ug) $\times 10^{-3}$
Au semillas	0.45	1.37	2.19
AuCu-S17	0.63	0.93	2.74
AuCu-TB	2.5	19.3	38.4
AuCu-E	0.43*	0.52*	0.86*

**Tabla IV.9** Constantes de velocidades de actividad catalítica para cada sistema de catalizador bimetálico: semillas de Au y nanopartículas anisotrópicas de Au-Cu.

\* Para este sistema, la cantidad de catalizador es de: 15 ug, 22 ug y 30 ug respectivamente.

Tanto en la **tabla IV.9** como en la **tabla IV.10** se resumen las actividades catalíticas de degradación de 4-Nitrofenol llevada a cabo en agua. Las constantes de velocidades de reacción de la **tabla IV.9** se calcularon en base a la ecuación lineal de  $\ln\left(\frac{A_t}{A_0}\right) = -k \cdot t$ , de donde las pendientes de la **figura IV.29** se utilizaron para calcular  $k$ . La **tabla IV.10** muestra la constante de velocidad catalítica másica de los sistemas de nanopartículas para diferentes concentraciones másicas usadas para esta reacción catalítica, es decir que se divide la constante  $k$  sobre la masa utilizada en la reacción de degradación.

Sistema de nanopartícula	$k/m$ [ $g^{-1} s^{-1}$ ] (7.5 ug) $\times 10^3$	$k/m$ [ $g^{-1} s^{-1}$ ] (15 ug)	$k/m$ [ $g^{-1} s^{-1}$ ] (22.5 ug)
Au semillas	60	91.333	97.333
AuCu-S17	84	62	121.777
AuCu-TB	333.333	1286.666	1706.666
AuCu-E	28.666*	23.636*	28.666*

**Tabla IV.10** Constantes másicas de velocidades de actividad catalítica para cada sistema de catalizador bimetálico: semillas de Au y nanopartículas anisotrópicas de Au-Cu.

\* Para este sistema, la cantidad de catalizador es de: 15 ug, 22 ug y 30 ug respectivamente.

## Capítulo V. Discusión de resultados y conclusiones

### V – I Discusiones

En la literatura hay diversos estudios que hablan del crecimiento anisotrópico de nanopartículas, de un solo metal noble, aprovechando el truncamiento generado en la lenta nucleación de los metales debido al crecimiento de semillas metálicas y dan paso en la síntesis de nanopartículas anisotrópicas por un crecimiento homogéneo o heterogéneo [89]. En el caso de este trabajo, donde se sintetizaron las semillas de oro como estructuras directoras de crecimiento, y visto de manera general, la utilización de estas semillas en el subcapítulo IV – II y su ausencia en el subcapítulo IV – III, dio lugar a distintas nanopartículas anisotrópicas bimetalicas de oro-cobre. Sin embargo, algunos estudios sugieren que para mejorar el crecimiento anisotrópico se requiere la utilización de semillas metálicas múltiplemente macladas, puesto que los precursores sólo harán sobrecrecimiento en las caras expuestas de las semillas metálicas [85], [90].

Como se observa en las imágenes por TEM y HRTEM en los subcapítulos IV – II y IV – III, las nanopartículas sintetizadas presentan diferentes formas, las cuales son resultado de los efectos de los parámetros de síntesis de las nanopartículas Au-Cu, desde la concentración de OLA (que tiene papel de solvente, agente reductor y estabilizador [65]) hasta la variación de temperatura, cantidad de precursores y en su caso la cantidad de semilla de oro. Los agentes estabilizadores bloquean superficies durante el crecimiento de las nanopartículas anisotrópicas lo cual deriva en diferentes formas de nanopartículas, sobre todo en síntesis de nanopartículas metálicas [91], [92]. La concentración de precursores influye en el tamaño y en la anisotropía de las nanopartículas, por lo que a mayor concentración de precursores mayor tamaño y mayor la anisotropía con concordancia con Ahmad, *et. al.* [93], mismo que puede observarse en el subcapítulo IV – II en la **figura IV.12**. Por otra parte, el efecto de la relación entre precursores [Cu]/[Au] se muestra en los subcapítulos IV – II y IV – III. Debido a la mayor presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en la síntesis afecta en la forma y tamaño de las nanopartículas [94]; obteniendo un menor tamaño y menor anisotropía de las nanopartículas Au-Cu, lo cual podemos observar en la **figura IV.13** y en la **figura IV.28**, donde en esta última se observa más población de nanopartículas pequeñas y redondeadas. La composición química del Cu no supera el 30% en casi todas las nanopartículas, por lo que la mayor presencia de iones de cobre no involucró necesariamente su incorporación a la estructura de las nanopartículas. Por lo tanto, estos efectos fueron atribuidos a que los iones de cobre aceleran la nucleación de nanopartículas de oro junto con su haluro [95]–[97].

Así mismo, las semillas tienen un rol importante en la síntesis. En este trabajo se observan los efectos de concentración de semillas de oro en la síntesis, se observó que a menor cantidad de semillas añadidas

en la síntesis, mayor el tamaño y mayor la anisotropía de las nanopartículas bimetálicas Au-Cu, lo cual concuerda con estudios anteriores, en donde *Jana, et al.*, controlan el tamaño de partícula modificando la relación entre cantidad de semillas de oro y sales metálicas precursoras, o bien donde *Murphy, et al.*, ven relación entre morfología de nanotubos dependiendo del tamaño de las semillas de oro, y por último *Nikoobakht, et al.*, comentan el rol en homogeneidad en nanotubos metálicos al utilizar semillas de oro [9], [28], [98]. La temperatura afecta de igual forma en la morfología final de la nanopartícula, tal como se muestra en las **figuras IV.15 y IV.27**, donde una de las observaciones es la disminución de tamaño y la otra es la reducción de los iones de  $\text{Cu}^{2+}$ , la temperatura cambia la cinética de nucleación de las nanopartículas anisotrópicas [99], [100], activando más la participación de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y observando casi los mismos efectos de las nanopartículas. En la **tabla V.1** se muestra un resumen de los efectos de los parámetros de síntesis, en la morfología final de las nanopartículas Au-Cu.

Parámetro variante		Efecto en tamaño	Efecto en anisotropía
Precusores totales	↑	↑	↑
Razón [Cu]/[Au]	↑	↓	↓
Cantidad de semillas	↑	↓	↓
Temperatura	↑	↓	↓

*Tabla V.1 Efectos por variación de parámetros*

Una forma de observar y caracterizar las nanopartículas sintetizadas es mediante su respuesta óptica, a partir de lecturas de ensayos de absorción de radiación electromagnética en el rango UV-Vis, esta respuesta óptica en los ensayos UV-Vis se debe a la LSPR de las nanopartículas [101]. Por lo cual se decidió realizar pruebas espectroscópicas de UV-Vis para observar esta LSPR de las nanopartículas obtenidas [102]. Podemos observar que existen diferencias de LSPR de las nanopartículas a medida que hay cambios morfológicos, consecuencia de los parámetros de síntesis. De los efectos del subcapítulo IV – II, en la que observamos las nanopartículas sintetizadas con semillas de oro, los cambios principales en los corrimientos del pico de absorción no solo dependen del tamaño, sino que también de la forma e inclusive las deformaciones que presentan las nanopartículas en una misa forma catalogada, ya que estudios anteriores sugieren que a pesar de asemejarse a una morfología (en esta sección al icosaedro) los truncamientos y el redondeo de la morfología hará que presenten un cambio hacia el rojo o al azul [39], esto explica el corrimiento de absorción del espectro UV-Vis al comparar S2 y S8, donde por

tamaño se espera que el pico de absorción de *S8* (23.5 nm) estuviese a la izquierda, sin embargo, es *S2* (26.3 nm) la que muestra un pico de absorción más al azul consecuencia de los vértices que presenta en comparación del “redondeo” de *S8*. Las comparaciones en los picos de absorción excluyen la importancia del agente estabilizador y del medio, puesto que son los electrones “libres” de la superficie metálica de las nanopartículas quienes contribuyen más a la absorción luz [103], De igual forma las morfologías que difieren, como el caso de *S16 – T* ó *S22*, en sus comparativas con *S3* y *S17* respectivamente, se ve un ensanchamiento del pico de absorción debido a que hay contribución de absorción por parte de intercambio de electrones en estados llenos a estados vacíos de la nanopartícula, y al tener un alargamiento en la dirección  $\langle 112 \rangle$  [104]–[106].

Se ha observado que las propiedades catalíticas de las nanopartículas de oro dependen del tamaño de éstas, omitiendo la forma de las nanopartículas [107]. Sin embargo, las nanopartículas anisotrópicas de oro tienen gran interés debido a sus diferentes LSPR que conlleva a propiedades catalíticas mejoradas, mismas consecuencias derivan de las caras expuestas en las nanopartículas, así como sus defectos en esquinas y bordes [108], [109]. La actividad catalítica depende de la anisotropía de las nanopartículas metálicas, lo cual podemos observar en el subcapítulo IV – IV donde se muestran diferentes velocidades de reacción según la morfología de las partículas, siendo las nanopartículas *S16 – T* el sistema de nanopartículas metálicas más eficientes. Con base a los estudios anteriores se apunta a que esto se debe al crecimiento de las puntas en la dirección  $\langle 112 \rangle$ , como defecto de superficie, sugiriendo que la eficiencia se debe a los sitios activos de superficie [110] Comparando la actividad catalítica de la muestra *S16 – T* con las nanopartículas *SE*, con brazos largos que crecen en la dirección  $\langle 100 \rangle$ , éstas últimas tienen valores de constantes de velocidad por debajo de los obtenidos por *S16 – T*, comprobando que los sitios activos de superficie dependen de la orientación del arreglo atómico [111].

Comparando con la literatura sobre la degradación de 4-Nitrofenol usando sistemas de nanopartículas de oro, se observa que los sistemas anisotrópicos de nanopartículas de oro-cobre de este trabajo presentan una mayor actividad catalítica que los presentados en la **tabla V.2**, en términos de sus constantes de velocidad ( $k$ ) y sus parámetros de actividad ( $k/m$ ).

Sistema de nanopartículas	$k$ [ $s^{-1}$ ] $\times 10^{-3}$	$k/m$ [ $g^{-1} s^{-1}$ ]	Referencia
<b>Sistema de nanopartículas soportadas</b>			
NPs Au en nanotubos de C		111 (80 $\mu$ g)	[112]
$Cu_xO_{30}Au_{35}-ZnO$	18.6	—	[113]

NPs Au-Cu sobre TiO <sub>2</sub>	12	—	[114]
NPs Ag-Cu / ZnO	300	75000	[115]
<b>Sistema de nanopartículas no soportadas</b>			
NPs Au	14	—	[116]
Nanoprismas Au	26.4	248.18	[117]
NPs Au	0.4945	—	[44]
NPs Pt-Au	9.58	—	[118]
NPs Au	2.3	—	[45]
Nanocubos Au-Cu	7.1	2.37	[119]
NPs Au-Cu	1.9	—	[46]
NPs Au-Ag	10.33	—	[120]
NPs Au-Cu <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	16	—	[121]
NPs Au-Cu	21.667	—	[122]
NPs bio – Au	16.67	8.463	[123]
NPs Au-Cu@Pt	9.83	—	[124]
Nano-anillos Au-Cu	23.2	116000	[125]
Nanocompuesto Au-Cu <sub>2</sub> O-CuO	31.6	45.23	[126]
Nanoestrellas triangulares AuCu@CdS	—	3.92	[106]
NPs Au-Cu sobrecrecimiento de semillas (S-17-S)	2.74	121.777	Este trabajo
NPs Au-Cu Trípode (S-16-T)	38.4	1706.66	Este trabajo
NPs Au-Cu Estrella Estándar (ES)	0.86	28.66	Este trabajo

**Tabla V.2** Constantes de velocidades de actividad catalítica para la reducción de 4-Nitrofenol de la literatura. Se muestra sólo la constante de actividad catalítica más alta de cada referencia

## V – II Conclusiones

Se sintetizaron semillas homogéneas por un protocolo definido, caracterizando su morfología, respuesta óptica y propiedades catalíticas, además se lograron utilizar en síntesis posteriores. Las semillas dieron lugar al crecimiento anisotrópico de las nanopartículas sintetizadas por el método de semillas, que incluso la cantidad añadida de solución de éstas fue un parámetro que determinó la morfología de las nanopartículas de oro-cobre múltiplemente macladas (*S17 – S*) y de tres brazos (*S16 – T*). Las nanopartículas sintetizadas por el método de un solo paso mostraron diversas morfologías, entre ellas las nanoestrellas de oro-cobre (*ES*), de las cuales se caracterizaron sus estructura, absorbancia y propiedades catalíticas. Cabe mencionar, que el método por crecimiento de semillas otorga mejor control en la modificación de parámetros síntesis para obtener una morfología anisotrópica.

A pesar de presentar distintas morfologías, los resultados de microscopía indican que todas las nanoestructuras de oro-cobre presentan un arreglo FCC, específicamente un arreglo atómico con grupo espacial 225 típico de las aleaciones de Au-Cu. Sin embargo, se observó que las partículas producidas cristalizaron con una estructura MTP, en particular, con morfología icosaedral para la serie *S* de NPs AuCu, y con morfología decaédrica para los núcleos de la serie *E* de NPs AuCu. El crecimiento de cada sistema de nanopartículas oro-cobre se modificó a través de la variación de los parámetros en la síntesis, como *temperatura, concentración de precursores, razón de precursores y la presencia de semillas de oro*. De mismo modo sus respuestas ópticas dependen de la morfología, puesto que será la presencia de picos, bordes, deformaciones en la nanopartícula lo que cambiará la posición y forma del pico de absorbancia de las nanopartículas en una suspensión coloidal.

Debido a la forma y estructura que cada sistema de nanopartículas presentó, los sistemas de nanopartículas que se seleccionaron y se aplicaron en la degradación de compuestos contaminantes, fueron las semillas de Au como sistema control, NPs AuCu-S17-S, NPs AuCu-S16-T y NPs AuCu-E4-E, tomando como modelo la reducción de 4-NF. Todos los sistemas seleccionados mostraron ser capaces de degradar 4-NF a 4-AF. De las pruebas catalíticas se obtuvieron diferentes constantes de velocidad de reacción catalítica en la degradación de 4-NF, con las cuales se pudo hacer una comparación cuantitativa con distintos de nanopartículas metálicas plasmónicas, siendo el sistema de nanopartículas Au-Cu Trípode de este trabajo la constante de velocidad de reacción más alta en la **tabla V.2**.

En este proyecto se logró sintetizar nanopartículas anisotrópicas de oro-cobre con distintas morfologías, actuando como catalizadores en la degradación de 4-NF y obteniendo una actividad alta comparada con estructuras similares reportadas.

## V – III Perspectivas

Las nanopartículas metálicas han sido objeto de estudio en el área biomédica, para diagnóstico, tratamiento y seguimiento de los estados saludables de seres vivos y ecosistemas. Así mismo, el reciente uso indiscriminado de antibióticos ha hecho que los microorganismos que causan daño a la salud humana hayan evolucionado para poder tener resistencia a estos medicamentos. Debido a esto, se han derivado 2 soluciones para mejorar la eficiencia antibiótica, el uso de virus bacteriófagos y también el uso de nanopartículas sintetizadas. Las nanopartículas de oro han presentado biocompatibilidad, mientras que el cobre en bulto es antimicrobiano, así mismo, las nanopartículas de cobre tienen gran potencial al tener actividad antimicrobiana debido a la superficie activa [127]. Sin embargo, se han registrado actividad antimicrobiana en nanopartículas de oro [128]. En estudios recientes de biocatálisis, las nanopartículas de oro han actuado como inhibidores en el crecimiento de agentes patológicos [128], así mismo tienen el potencial de adsorber y portar biomoléculas altamente reactivas dependiendo de su morfología [129], e incluso se ha observado que presentan una actividad biocatalítica comparada con la de enzimas [130]. Así mismo, las nanopartículas de oro han sido estudiadas para el tratamiento de cáncer [102], en especial los nanotubos de oro, pero también las nanopartículas anisotrópicas plasmónicas como lo son las nanoestrellas de oro-cobre [131], en el que se aprovecha la LSPR en las ventanas biológicas infrarrojas, y así avanzar en investigaciones para tratamientos de enfermedades oncológicas.

## Bibliografía

- [1] R. Vazquez-Duhalt, “Nanotecnología en procesos ambientales y remediación de la contaminación”, *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 8, núm. 14, pp. 70–80, sep. 2015, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2015.14.52514.
- [2] G. L. Hornyak, J. Dutta, H. F. Tibbals, y A. K. Rao, “Fabrication Methods”, en *Introduction to Nanoscience*, Boca Raton: CRC Press, 2008, pp. 177–235.
- [3] S. Linic, P. Christopher, y D. B. Ingram, “Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy”, *Nature Materials*, vol. 10, núm. 12. Nature Publishing Group, pp. 911–921, 2011. doi: 10.1038/nmat3151.
- [4] J. P. Palomares-Báez, J. M. Montejano-Carrizales, G. Guisbiers, M. José-Yacamán, y J. L. Rodríguez-López, “The Decmon: A new nanoparticle shape along the truncation path from the icosahedron to the decahedron”, *Nanotechnology*, vol. 30, núm. 42, ago. 2019, doi: 10.1088/1361-6528/ab27eb.
- [5] C. Liang y Y. Yu, “Understanding the formation of multiply twinned structure in decahedral intermetallic nanoparticles”, *IUCrJ*, vol. 6, pp. 447–453, 2019, doi: 10.1107/S2052252519002562.
- [6] T. K. Sau y C. J. Murphy, “Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solution”, *J Am Chem Soc*, vol. 126, núm. 28, pp. 8648–8649, jul. 2004, doi: 10.1021/ja047846d.
- [7] Facultad de Medicina - UNAM, “Paracetamol”, [http://www.facmed.unam.mx/bmnd/gi\\_2k8/prods/PRODS/Paracetamol.htm](http://www.facmed.unam.mx/bmnd/gi_2k8/prods/PRODS/Paracetamol.htm), el 3 de julio de 2007.
- [8] N. K. Reddy Bogireddy *et al.*, “The identification of byproducts from the catalytic reduction reaction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol: A systematic spectroscopic study”, *J Environ Manage*, vol. 316, p. 115292, ago. 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.115292.
- [9] N. R. Jana, L. Gearheart, y C. J. Murphy, “Seed-Mediated Growth Approach for Shape-controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template”, *Advanced Materials*, vol. 13, núm. 18, pp. 1389–1393, 2001.
- [10] X. E. Zhang, “Nanobiology—Symphony of bioscience and nanoscience”, *Science China Life Sciences*, vol. 63, núm. 8. Science in China Press, pp. 1099–1102, el 1 de agosto de 2020. doi: 10.1007/s11427-020-1741-y.
- [11] H.-E. Schaefer, “Introduction and Some Physical Principles”, en *Nanoscience*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 1–47. doi: 10.1007/978-3-642-10559-3\_1.

- [12] O. Bourgeois, S. E. Skipetrov, F. Ong, y J. Chaussy, “Attojoule calorimetry of mesoscopic superconducting loops”, *Phys Rev Lett*, vol. 94, núm. 5, feb. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.94.057007.
- [13] B. Bhushan, “Introduction to Nanotechnology”, en *Springer Handbook of Nanotechnology*, Columbus: Springer, 2017, pp. 1–19. doi: 10.1007/978-3-662-54357-3\_1.
- [14] G. Hornyak, L. H. F. Tibbals, J. Dutta, y J. J. Moore, “SECTION 1: PERSPECTIVES”, en *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*, Boca Raton: CRC Press, 2008, pp. 3–107.
- [15] G. E. Moore, “No exponential is forever: but ‘Forever’ can be delayed! [semiconductor industry]”, en *2003 IEEE International Solid-State Circuits Conference, 2003. Digest of Technical Papers. ISSCC.*, IEEE, 2003, pp. 20–23. doi: 10.1109/ISSCC.2003.1234194.
- [16] L. S. Bazán Díaz, “Nanopartículas Metálicas Anisotrópicas con Simetría Pentagonal: Síntesis y Caracterización Estructural”, Doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2016.
- [17] T. Zhang, “Discovery of Graphene”, en *Graphene*, Singapore: Springer Singapore, 2022, pp. 1–15. doi: 10.1007/978-981-16-4589-1\_1.
- [18] R. Mendoza-Cruz, “Síntesis Química y Caracterización Estructural de Nanopartículas Bimetálicas: El caso de Au-Cu y Au-Ag”, Doctorate, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 2016. Consultado: el 7 de abril de 2023. [En línea]. Disponible en: [https://tesunam.dgb.unam.mx/F/9BCVFBVKPARCRA7S5A4QB8IIPKGEUX14FKVX9NSN SUDC3ECF1X-35004?func=full-set-set&set\\_number=947852&set\\_entry=000002&format=999](https://tesunam.dgb.unam.mx/F/9BCVFBVKPARCRA7S5A4QB8IIPKGEUX14FKVX9NSN SUDC3ECF1X-35004?func=full-set-set&set_number=947852&set_entry=000002&format=999)
- [19] L. Jacak, A. Wöjs, y P. Hawrylak, “Introduction”, en *Quantum Dots*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998, pp. 1–3. doi: 10.1007/978-3-642-72002-4\_1.
- [20] F. M. Ascencio Aguirre y R. Herrera Becerra, “New synthesis of bismuth oxide nanoparticles Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> assisted by tannic acid”, *Appl Phys A Mater Sci Process*, vol. 119, núm. 3, pp. 909–915, jun. 2015, doi: 10.1007/s00339-015-9039-x.
- [21] L. X. Dong y Q. Chen, “Properties, synthesis, and characterization of graphene”, *Frontiers of Materials Science in China*, vol. 4, núm. 1. pp. 45–51, febrero de 2010. doi: 10.1007/s11706-010-0014-3.
- [22] X. Wang *et al.*, “Facile One-Pot Preparation of Chitosan/Calcium Pyrophosphate Hybrid Microflowers”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, núm. 16, pp. 14522–14532, ago. 2014, doi: 10.1021/am503787h.
- [23] R. P. Feynman, “There’s Plenty of Room at the Bottom”, en *American Physical Society*, Caltech, 1959, pp. 22–33.

- [24] H.-E. Schaefer, "Synthesis", en *Nanoscience*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 99–168. doi: 10.1007/978-3-642-10559-3\_3.
- [25] R. Zanella, "Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño", 2012. [En línea]. Disponible en: [www.mundonano.unam.mx](http://www.mundonano.unam.mx)
- [26] N. K. Kaushik, N. Agasti, y N. K. Kaushik, "One Pot Synthesis of Crystalline Silver Nanoparticles", *American Journal of Nanomaterials*, vol. 2, núm. 1, pp. 4–7, 2014, doi: 10.12691/ajn-2-1-2.
- [27] P.-Y. Silvert, R. Herrera-Urbina, y K. Tekaia-Elhsissen, "Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process Part 2. †-Mechanism of particle formation".
- [28] C. J. Murphy *et al.*, "Anisotropic metal nanoparticles: Synthesis, assembly, and optical applications", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, núm. 29, pp. 13857–13870, jul. 2005, doi: 10.1021/jp0516846.
- [29] P. Priezel, H. A. Salami, R. H. Padilla, Z. Zhong, y J. A. Lopez-Sanchez, "Anisotropic gold nanoparticles: Preparation and applications in catalysis", *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, núm. 10. Science Press, pp. 1619–1650, el 1 de octubre de 2016. doi: 10.1016/S1872-2067(16)62475-0.
- [30] C. J. Murphy *et al.*, "Anisotropic metal nanoparticles: Synthesis, assembly, and optical applications", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, núm. 29, pp. 13857–13870, jul. 2005, doi: 10.1021/jp0516846.
- [31] N. D. Burrows *et al.*, "Anisotropic Nanoparticles and Anisotropic Surface Chemistry", *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, núm. 4, pp. 632–641, feb. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcllett.5b02205.
- [32] Q. H. Wang *et al.*, "Low dimensional carbon materials for applications in mass and energy transport", *Chemistry of Materials*, vol. 26, núm. 1. pp. 172–183, el 14 de enero de 2014. doi: 10.1021/cm402895e.
- [33] W. A. Challener *et al.*, "Heat-assisted magnetic recording by a near-field transducer with efficient optical energy transfer", *Nat Photonics*, vol. 3, núm. 4, pp. 220–224, abr. 2009, doi: 10.1038/nphoton.2009.26.
- [34] W. Cao, R. Huang, W. Qi, R. Su, y Z. He, "Self-assembly of amphiphilic janus particles into monolayer capsules for enhanced enzyme catalysis in organic media", *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 7, núm. 1, pp. 465–473, ene. 2015, doi: 10.1021/am5065156.
- [35] S. Naskar, A. Schlosser, J. F. Miethe, F. Steinbach, A. Feldhoff, y N. C. Bigall, "Site-Selective Noble Metal Growth on CdSe Nanoplatelets", *Chemistry of Materials*, vol. 27, núm. 8, pp. 3159–3166, abr. 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b01110.

- [36] Y. Chen y H. Ming, “Review of surface plasmon resonance and localized surface plasmon resonance sensor?”, *Photonic Sensors*, vol. 2, núm. 1. pp. 37–49, marzo de 2012. doi: 10.1007/s13320-011-0051-2.
- [37] I. Sarhid, “Catalysis assisted by plasmon”, Doctorate, Université Paris-Sud, Paris, 2019.
- [38] S. Link y M. A. El-Sayed, “Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals”, *International Reviews in Physical Chemistry*, vol. 19, núm. 3. pp. 409–453, 2000. doi: 10.1080/01442350050034180.
- [39] C. Noguez, “Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, núm. 10, pp. 3606–3619, mar. 2007, doi: 10.1021/jp066539m.
- [40] E. A. Coronado y G. C. Schatz, “Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 119, núm. 7, pp. 3926–3934, ago. 2003, doi: 10.1063/1.1587686.
- [41] K. B. Narayanan y N. Sakthivel, “Synthesis and characterization of nano-gold composite using *Cylindrocladium floridanum* and its heterogeneous catalysis in the degradation of 4-nitrophenol”, *J Hazard Mater*, vol. 189, núm. 1–2, pp. 519–525, may 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.069.
- [42] D. D. ELEY y E. K. RIDEAL, “Parahydrogen Conversion on Tungsten”, *Nature*, vol. 146, núm. 3699, pp. 401–402, sep. 1940, doi: 10.1038/146401d0.
- [43] T. Aditya, A. Pal, y T. Pal, “Nitroarene reduction: A trusted model reaction to test nanoparticle catalysts”, *Chemical Communications*, vol. 51, núm. 46. Royal Society of Chemistry, pp. 9410–9431, el 11 de junio de 2015. doi: 10.1039/c5cc01131k.
- [44] M. Hazarika, G. D. Kalita, S. Pramanik, D. Borah, y P. Das, “Bio-functionalized anisotropic gold nanoparticles as efficient catalyst for nitrile hydration and hydrogenation of nitrophenol”, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 3, jun. 2020, doi: 10.1016/j.crgsc.2020.100018.
- [45] N. K. R. Bogireddy, U. Pal, L. M. Gomez, y V. Agarwal, “Size controlled green synthesis of gold nanoparticles using *Coffea arabica* seed extract and their catalytic performance in 4-nitrophenol reduction”, *RSC Adv*, vol. 8, núm. 44, pp. 24819–24826, 2018, doi: 10.1039/c8ra04332a.
- [46] N. Matinise, J. T. Khutlane, y R. Malgas-Enus, “The effect of magic number phosphine stabilised mono- and bimetallic Au, Cu and Au-Cu nanoparticles as catalysts in the reduction of 4-nitrophenol—A kinetic study”, *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 29, feb. 2022, doi: 10.1016/j.nanoso.2021.100814.
- [47] Y. R. Mejía y N. K. Reddy Bogireddy, “Reduction of 4-nitrophenol using green-fabricated metal nanoparticles”, *RSC Adv*, vol. 12, núm. 29, pp. 18661–18675, 2022, doi: 10.1039/D2RA02663E.

- [48] A. Ponze Pedrasa, “Microscopía Electrónica de Transmisión en el Estudio de Materiales Estructurales y Funcionales - Día 1”, en *Escuela Virtual de Caracterización de Materiales de la SMMater 2023*, Ciudad de México: Sociedad Mexicana de Materiales, feb. 2023.
- [49] D. B. Williams y C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. Boston, MA: Springer US, 1996. doi: 10.1007/978-1-4757-2519-3.
- [50] R. F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy*. Cham: Springer International Publishing, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-39877-8.
- [51] G. L. (Gabor L. Hornyak, *Introduction to nanoscience*. CRC Press, 2008.
- [52] D. El Khoury, “Towards the use of Electrostatic Force Microscopy to study interphases in nanodielectric materials”, Docteur, Université de Montpellier, Montpellier, 2017.
- [53] G. L. Hornyak, H. F. Tibbals, J. Dutta, y J. J. Moore, “SECTION 2: Nanotools”, en *Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*, Boca Raton: CRC Press, 2008, pp. 105–175.
- [54] H. Hofmeister, “Shape variations and anisotropic growth of multiply twinned nanoparticles”, *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 224, núm. 11, pp. 528–538, 2009, doi: 10.1524/zkri.2009.1034.
- [55] C. Desvaux *et al.*, “FeCo nanoparticles from an organometallic approach: Synthesis, organisation and physical properties”, *J Mater Chem*, vol. 19, núm. 20, pp. 3268–3275, 2009, doi: 10.1039/b816509b.
- [56] F. Dumestre *et al.*, “Unprecedented Crystalline Super-Lattices of Monodisperse Cobalt Nanorods”, *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 42, núm. 42, pp. 5213–5216, nov. 2003, doi: 10.1002/anie.200352090.
- [57] S. Mourdikoudis y L. M. Liz-Marzán, “Oleylamine in nanoparticle synthesis”, *Chemistry of Materials*, vol. 25, núm. 9, pp. 1465–1476, el 14 de mayo de 2013. doi: 10.1021/cm4000476.
- [58] J. J. Velázquez-Salazar *et al.*, “Controlled Overgrowth of Five-Fold Concave Nanoparticles into Plasmonic Nanostars and Their Single-Particle Scattering Properties”, *ACS Nano*, vol. 13, núm. 9, pp. 10113–10128, sep. 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b03084.
- [59] N. Pazos-Pérez, D. Baranov, S. Irsen, M. Hilgendorff, L. M. Liz-Marzán, y M. Giersig, “Synthesis of flexible, ultrathin gold nanowires in organic media”, *Langmuir*, vol. 24, núm. 17, pp. 9855–9860, sep. 2008, doi: 10.1021/la801675d.
- [60] L. Bazán-Díaz *et al.*, “Gold-copper nanostars as photo-thermal agents: Synthesis and advanced electron microscopy characterization”, *Nanoscale*, vol. 7, núm. 48, pp. 20734–20742, dic. 2015, doi: 10.1039/c5nr06491k.
- [61] Q. Zhang, N. Large, y H. Wang, “Gold Nanoparticles with Tipped Surface Structures as Substrates for Single-Particle Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Concave Nanocubes,

- Nanotrisoctahedra, and Nanostars”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, núm. 19, pp. 17255–17267, oct. 2014, doi: 10.1021/am505245z.
- [62] T. Premkumar, K. Lee, y K. E. Geckeler, “Shape-tailoring and catalytic function of anisotropic gold nanostructures”, *Nanoscale Res Lett*, vol. 6, pp. 1–12, 2011, doi: 10.1186/1556-276X-6-547.
- [63] B. Tang, J. Li, X. Hou, T. Afrin, L. Sun, y X. Wang, “Colorful and antibacterial silk fiber from anisotropic silver nanoparticles”, *Ind Eng Chem Res*, vol. 52, núm. 12, pp. 4556–4563, mar. 2013, doi: 10.1021/ie3033872.
- [64] L. A. G. Dimas, A. Oliva, C. Facio, y A. S. Galindo, “Nanopartículas metálicas, síntesis y aplicaciones Metallic nanoparticles, synthesis, and applications”.
- [65] S. Mourdikoudis y L. M. Liz-Marzán, “Oleylamine in nanoparticle synthesis”, *Chemistry of Materials*, vol. 25, núm. 9, pp. 1465–1476, el 14 de mayo de 2013. doi: 10.1021/cm4000476.
- [66] R. Ferrando, J. Jellinek, y R. L. Johnston, “Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles”, *Chemical Reviews*, vol. 108, núm. 3. American Chemical Society, pp. 845–910, 2008. doi: 10.1021/cr040090g.
- [67] A. Rapallo *et al.*, “Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 122, núm. 19, may 2005, doi: 10.1063/1.1898223.
- [68] H. Hofmeister, “HABIT AND INTERNAL STRUCTURE OF MULTIPLY TWINNED GOLD PARTICLES ON SILVER BROMIDE FILMS\*”.
- [69] Y. Gao *et al.*, “Studies on silver nanodecahedrons synthesized by PVP-assisted N,N-dimethylformamide (DMF) reduction”, *J Cryst Growth*, vol. 289, núm. 1, pp. 376–380, mar. 2006, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2005.11.123.
- [70] J. G. You, C. Shanmugam, Y. W. Liu, C. J. Yu, y W. L. Tseng, “Boosting catalytic activity of metal nanoparticles for 4-nitrophenol reduction: Modification of metal nanoparticles with poly(diallyldimethylammonium chloride)”, *J Hazard Mater*, vol. 324, pp. 420–427, feb. 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.11.007.
- [71] L. Bazán-Díaz *et al.*, “PDDA induced step-pyramidal growth of nickel–platinum (Ni–Pt) nanoparticles for enhanced 4-nitrophenol reduction”, *Chemical Communications*, 2023, doi: 10.1039/D3CC00791J.
- [72] S. P. Jiang, Z. Liu, H. L. Tang, y M. Pan, “Synthesis and characterization of PDDA-stabilized Pt nanoparticles for direct methanol fuel cells”, *Electrochim Acta*, vol. 51, núm. 26, pp. 5721–5730, ago. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.03.006.
- [73] M. Amatatongchai, W. Sroysee, S. Chairam, y D. Nacapricha, “Simple flow injection for determination of sulfite by amperometric detection using glassy carbon electrode modified with

- carbon nanotubes-PDDA-gold nanoparticles”, *Talanta*, vol. 133, pp. 134–141, 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2014.07.055.
- [74] B. I. Kharisov, H. V. R. Dias, O. V. Kharissova, A. Vázquez, Y. Peña, y I. Gómez, “Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-Aqueous solvents: Recent trends”, *RSC Advances*, vol. 4, núm. 85. Royal Society of Chemistry, pp. 45354–45381, 2014. doi: 10.1039/c4ra06902a.
- [75] I. Khan, K. Saeed, y I. Khan, “Nanoparticles: Properties, applications and toxicities”, *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, núm. 7. Elsevier B.V., pp. 908–931, el 1 de noviembre de 2019. doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [76] F. Penen *et al.*, “Chemical bioimaging for the subcellular localization of trace elements by high contrast TEM, TEM/X-EDS, and NanoSIMS”, *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 37, pp. 62–68, sep. 2016, doi: 10.1016/j.jtemb.2016.04.014.
- [77] T. G. Mayerhöfer y J. Popp, “Beer’s Law – Why Absorbance Depends (Almost) Linearly on Concentration”, *ChemPhysChem*, vol. 20, núm. 4, pp. 511–515, feb. 2019, doi: 10.1002/cphc.201801073.
- [78] G. Liao *et al.*, “Unlocking the door to highly efficient Ag-based nanoparticles catalysts for NaBH<sub>4</sub>-assisted nitrophenol reduction”, *Nano Research*, vol. 12, núm. 10. Tsinghua University Press, pp. 2407–2436, el 1 de octubre de 2019. doi: 10.1007/s12274-019-2441-5.
- [79] Wayne Rasband, “ImageJ”, *Software*.
- [80] I.-K. Suh, H. Ohta, y Y. Waseda, “High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction”, 1988.
- [81] Y. Hua, K. Chandra, D. H. M. Dam, G. P. Wiederrecht, y T. W. Odom, “Shape-Dependent Nonlinear Optical Properties of Anisotropic Gold Nanoparticles”, *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 6, núm. 24, pp. 4904–4908, nov. 2015, doi: 10.1021/acs.jpcclett.5b02263.
- [82] B. Can-Uc, R. Rangel-Rojo, L. Rodriguez-Fernandez, y A. Oliver, “Polarization selectable nonlinearities in elongated silver nanoparticles embedded in silica”, *Opt Mater Express*, vol. 3, núm. 12, p. 2012, dic. 2013, doi: 10.1364/ome.3.002012.
- [83] T. V. Trofimova, S. V. Saykova, D. I. Saykova, y D. I. Chistyakov, “Synthesis of Gold Nanoparticles with Anisotropy of the Optical Properties”, *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, vol. 9, núm. 4, pp. 496–503, dic. 2016, doi: 10.17516/1998-2836-2016-9-4-496-503.
- [84] I.-K. Suh, H. Ohta, y Y. Waseda, “High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction”, 1988.

- [85] Z. Wang *et al.*, “Lattice-mismatch-induced twinning for seeded growth of anisotropic nanostructures”, *ACS Nano*, vol. 9, núm. 3, pp. 3307–3313, mar. 2015, doi: 10.1021/acs.nano.5b00475.
- [86] A. L. González, C. Noguez, J. Beránek, y A. S. Barnard, “Size, shape, stability, and color of plasmonic silver nanoparticles”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, núm. 17, pp. 9128–9136, may 2014, doi: 10.1021/jp5018168.
- [87] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard, y D. G. Fernig, “Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra”, *Anal Chem*, vol. 79, núm. 11, pp. 4215–4221, jun. 2007, doi: 10.1021/ac0702084.
- [88] Q. Zhang, N. Large, y H. Wang, “Gold nanoparticles with tipped surface structures as substrates for single-particle surface-enhanced raman spectroscopy: Concave nanocubes, nanotrisoctahedra, and nanostars”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 6, núm. 19, pp. 17255–17267, oct. 2014, doi: 10.1021/am505245z.
- [89] A. R. Tao, S. Habas, y P. Yang, “Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals”, *Small Journal*, vol. 4, núm. 3, pp. 310–325, 2008.
- [90] C. Lofton y W. Sigmund, “Mechanisms controlling crystal habits of gold and silver colloids”, *Adv Funct Mater*, vol. 15, núm. 7, pp. 1197–1208, jul. 2005, doi: 10.1002/adfm.200400091.
- [91] N. Cathcart y V. Kitaev, “Symmetry Breaking by Surface Blocking: Synthesis of Bimorphic Silver Nanoparticles, Nanoscale Fishes and Apples”, *Sci Rep*, vol. 6, sep. 2016, doi: 10.1038/srep32561.
- [92] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, y M. A. El-Sayed, “Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes”, *Chemical Reviews*, vol. 105, núm. 4, pp. 1025–1102, abril de 2005. doi: 10.1021/cr030063a.
- [93] T. Ahmad, M. Irfan, y S. Bhattacharjee, “Parametric Study on Gold Nanoparticle Synthesis Using Aqueous Elaise Guineensis (Oil palm) Leaf Extract: Effect of Precursor Concentration”, en *Procedia Engineering*, Elsevier Ltd, 2016, pp. 1396–1401. doi: 10.1016/j.proeng.2016.06.558.
- [94] Q. Zhang, H. Jing, G. G. Li, Y. Lin, D. A. Blom, y H. Wang, “Intertwining Roles of Silver Ions, Surfactants, and Reducing Agents in Gold Nanorod Overgrowth: Pathway Switch between Silver Underpotential Deposition and Gold-Silver Codeposition”, *Chemistry of Materials*, vol. 28, núm. 8, pp. 2728–2741, may 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00389.
- [95] P. Georgiev, S. Simeonova, A. Chanachev, L. Mihaylov, D. Nihtianova, y K. Balashev, “Acceleration effect of copper(II) ions on the rate of citrate synthesis of gold nanoparticles”, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 494, pp. 39–48, abr. 2016, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.12.031.

- [96] S. K. Meena, S. Celiksoy, P. Schäfer, A. Henkel, C. Sönnichsen, y M. Sulpizi, “The role of halide ions in the anisotropic growth of gold nanoparticles: A microscopic, atomistic perspective”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, núm. 19, pp. 13246–13254, 2016, doi: 10.1039/c6cp01076h.
- [97] S. Ghosh y L. Manna, “The Many ‘Facets’ of Halide Ions in the Chemistry of Colloidal Inorganic Nanocrystals”, *Chem Rev*, vol. 118, núm. 16, pp. 7804–7864, ago. 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00158.
- [98] B. Nikoobakht y M. A. El-Sayed, “Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method”, *Chemistry of Materials*, vol. 15, núm. 10, pp. 1957–1962, may 2003, doi: 10.1021/cm020732l.
- [99] J. E. Ortiz-Castillo, R. C. Gallo-Villanueva, M. J. Madou, y V. H. Perez-Gonzalez, “Anisotropic gold nanoparticles: A survey of recent synthetic methodologies”, *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 425. Elsevier B.V., el 15 de diciembre de 2020. doi: 10.1016/j.ccr.2020.213489.
- [100] K. Yun, J. Lee, y H. S. Nam, “Effect of Temperature on Coalescence Behavior of Unsupported Gold Nanoparticles”, *Electronic Materials Letters*, vol. 15, núm. 1, pp. 133–139, ene. 2019, doi: 10.1007/s13391-018-0090-6.
- [101] O. Pluchery, “Optical Properties of Gold Nanoparticles”, en *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*, 2012, pp. 43–73. [En línea]. Disponible en: [www.worldscientific.com](http://www.worldscientific.com)
- [102] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, y M. A. El-Sayed, “Au nanoparticles target cancer”, *Nano Today*, vol. 2, núm. 1, pp. 18–29, feb. 2007.
- [103] X. Liu, M. Atwater, J. Wang, y Q. Huo, “Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligands”, *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 58, núm. 1, pp. 3–7, jul. 2007, doi: 10.1016/j.colsurfb.2006.08.005.
- [104] A. L. González, J. A. Reyes-Esqueda, y C. Noguez, “Optical properties of elongated noble metal nanoparticles”, *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, núm. 19, pp. 7356–7362, may 2008, doi: 10.1021/jp800432q.
- [105] A. L. González y C. Noguez, “Influence of Morphology on the Optical Properties of Metal Nanoparticles”, 2006.
- [106] Q. Y. Liu *et al.*, “A controlled growth of triangular AuCu alloy nanostars and high photocatalytic activities of AuCu@CdS heterostars”, *J Mater Chem C Mater*, vol. 8, núm. 14, pp. 4869–4875, abr. 2020, doi: 10.1039/d0tc00098a.
- [107] G. C. Bond, “Catalytic Properties of Gold Nanoparticles”, en *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*, London: Imperial College Press, 2012, pp. 171–197.

- [108] R. Narayanan y M. A. El-Sayed, “Catalysis with transition metal nanoparticles in colloidal solution: Nanoparticle shape dependence and stability”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, núm. 26, pp. 12663–12676, jul. 2005, doi: 10.1021/jp051066p.
- [109] P. Priece, H. A. Salami, R. H. Padilla, Z. Zhong, y J. A. Lopez-Sanchez, “Anisotropic gold nanoparticles: Preparation and applications in catalysis”, *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, vol. 37, núm. 10. Science Press, pp. 1619–1650, el 1 de octubre de 2016. doi: 10.1016/S1872-2067(16)62475-0.
- [110] N. Li, P. Zhao, y D. Astruc, “Anisotropic gold nanoparticles: Synthesis, properties, applications, and toxicity”, *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 53, núm. 7. pp. 1756–1789, el 10 de febrero de 2014. doi: 10.1002/anie.201300441.
- [111] R. Xu, D. Wang, J. Zhang, y Y. Li, “Shape-dependent catalytic activity of silver nanoparticles for the oxidation of styrene”, *Chem Asian J*, vol. 1, núm. 6, pp. 888–893, 2006, doi: 10.1002/asia.200600260.
- [112] H. Wang, Z. Dong, y C. Na, “Hierarchical carbon nanotube membrane-supported gold nanoparticles for rapid catalytic reduction of p -nitrophenol”, *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 1, núm. 7, pp. 746–752, jul. 2013, doi: 10.1021/sc400048m.
- [113] J. Liu, L. Lan, X. Liu, Q. Zhou, y R. Li, “Cu<sub>x</sub>O Au–ZnO nano/microstructures with various morphologies and their catalytic applications in reduction in 4-nitrophenol”, *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2023, doi: 10.1007/s13738-022-02741-2.
- [114] Z. Hai *et al.*, “Modification of TiO<sub>2</sub> by bimetallic Au-Cu nanoparticles for wastewater treatment”, *J Mater Chem A Mater*, vol. 1, núm. 36, pp. 10829–10835, sep. 2013, doi: 10.1039/c3ta11684k.
- [115] M. Gangarapu, S. Sarangapany, D. P. Suja, y V. B. R. Arava, “Highly recyclable and ultra-rapid catalytic reduction of organic pollutants on Ag–Cu@ZnO bimetal nanocomposite synthesized via green technology”, *Applied Nanoscience (Switzerland)*, vol. 8, núm. 5, pp. 1123–1131, jun. 2018, doi: 10.1007/s13204-018-0753-5.
- [116] R. Ciganda *et al.*, “Gold nanoparticles as electron reservoir redox catalysts for 4-nitrophenol reduction: A strong stereoelectronic ligand influence”, *Chemical Communications*, vol. 50, núm. 70, pp. 10126–10129, ago. 2014, doi: 10.1039/c4cc04454a.
- [117] S. I. Park y H. M. Song, “Synthesis of Prolate-Shaped Au Nanoparticles and Au Nanoprisms and Study of Catalytic Reduction Reactions of 4-Nitrophenol”, *ACS Omega*, vol. 4, núm. 4, pp. 7874–7883, abr. 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00647.
- [118] W. Ye *et al.*, “Green synthesis of Pt-Au dendrimer-like nanoparticles supported on polydopamine-functionalized graphene and their high performance toward 4- nitrophenol reduction”, *Appl Catal B*, vol. 181, pp. 371–378, feb. 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.08.013.

- [119] Y. Wu, S. Han, Y. Li, y W. Shen, “Fabrication of monodisperse gold-copper nanocubes and AuCu-cuprous sulfide heterodimers by a step-wise polyol reduction”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 626, pp. 136–145, nov. 2022, doi: 10.1016/j.jcis.2022.06.120.
- [120] N. Berahim, W. J. Basirun, B. F. Leo, y M. R. Johan, “Synthesis of Bimetallic Gold-Silver (Au-Ag) Nanoparticles for the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol”, *Catalysts*, vol. 8, núm. 10, oct. 2018, doi: 10.3390/catal8100412.
- [121] D. Liu, Z. Wang, Y. Ma, C. Xu, y S. Zhou, “Au-Cu<sub>x</sub>O<sub>y</sub>Nanoparticles Encapsulated in Hollow Porous Silica Nanospheres as Efficient Catalysts for Nitrophenol Reduction”, *ACS Appl Nano Mater*, 2022, doi: 10.1021/acsanm.2c04579.
- [122] A. Shah, M. Akhtar, S. Aftab, A. H. Shah, y H. B. Kraatz, “Gold copper alloy nanoparticles (Au-Cu NPs) modified electrode as an enhanced electrochemical sensing platform for the detection of persistent toxic organic pollutants”, *Electrochim Acta*, vol. 241, pp. 281–290, jul. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.04.166.
- [123] C. Liu *et al.*, “Control-synthesized ultrafine Au nanoparticles by *Aspergillus niger* extracellular metabolites from SIM cards as high-effective 4-nitrophenol degradation catalyst”, *J Environ Chem Eng*, vol. 10, núm. 6, dic. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108676.
- [124] S. Mehmood, N. K. Janjua, F. Saira, y H. Fenniri, “AuCu@Pt nanoalloys for catalytic application in reduction of 4-nitrophenol”, *Journal of Spectroscopy*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/6210794.
- [125] S. Fu, G. Ren, S. Li, F. Chai, C. Wang, y F. Qu, “Morphology tuning of assembled Au-Cu nicotinate rings by ligand coordination and their use as efficient catalysts”, *New Journal of Chemistry*, vol. 41, núm. 4, pp. 1509–1517, 2017, doi: 10.1039/c6nj03790a.
- [126] K. Sahu, A. Bisht, A. Dutta, T. Som, y S. Mohapatra, “Morphological, optical, catalytic and photocatalytic properties of RF magnetron sputtered Au-Cu<sub>2</sub>O-CuO nanocomposite thin films”, *Surfaces and Interfaces*, vol. 26, oct. 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2021.101436.
- [127] U. Bogdanović, V. Lazić, V. Vodnik, M. Budimir, Z. Marković, y S. Dimitrijević, “Copper nanoparticles with high antimicrobial activity”, *Mater Lett*, vol. 128, pp. 75–78, ago. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.04.106.
- [128] A. Mishra, M. Kumari, S. Pandey, V. Chaudhry, K. C. Gupta, y C. S. Nautiyal, “Biocatalytic and antimicrobial activities of gold nanoparticles synthesized by *Trichoderma* sp.”, *Bioresour Technol*, vol. 166, pp. 235–242, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2014.04.085.
- [129] K. Białas, D. Moschou, F. Marken, y P. Estrela, “Electrochemical sensors based on metal nanoparticles with biocatalytic activity”, *Microchimica Acta*, vol. 189, núm. 4. Springer, el 1 de abril de 2022. doi: 10.1007/s00604-022-05252-2.

- [130] S. Phadtare *et al.*, “Immobilization and Biocatalytic Activity of Fungal Protease on Gold Nanoparticle-Loaded Zeolite Microspheres”, *Biotechnol Bioeng*, vol. 85, núm. 6, pp. 629–637, mar. 2004, doi: 10.1002/bit.10856.
- [131] Q. Yu *et al.*, “Cu<sub>2</sub>-xS<sub>x</sub> Capped AuCu Nanostars for Efficient Plasmonic Photothermal Tumor Treatment in the Second Near-Infrared Window”, *Small*, vol. 18, núm. 8, feb. 2022, doi: 10.1002/smll.202103174.