



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS

**"ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA DE
NANOPARTÍCULAS Cu-Ag SINTETIZADAS
POR CEMENTACIÓN"**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRA EN METALURGIA Y CIENCIAS DE
LOS MATERIALES**

PRESENTA

**LIC.FIS.MAT.MA. DEL SOCORRO AGUILAR
HERNÁNDEZ**

ASESOR:

DR. GERARDO ANTONIO ROSAS TREJO

MORELIA, MICHOACÁN, JUNIO DEL 2012



Í N D I C E

	Página
Resumen	i
Objetivo General	ii
Objetivos Específicos	ii
<u>Capítulo I. Revisión bibliográfica</u>	
I.1- Nanotecnología	1
I.1.1.-Aplicaciones de la nanotecnología	2
I.1.2.-La nanotecnología simple	2
I.1.3.-Nanotecnología de la fabricación en pequeña escala	4
I.1.3.1.- Dispositivos de medición (sensores)	4
I.1.3.2.-Materiales electrónicos	5
I.1.4.-Nanotecnología de la construcción en grande escala	5
I.1.5.-Nanopartículas	6
I.2.-Nanopartículas núcleo-coraza	7
I.3.-Métodos de síntesis de nanopartículas núcleo-coraza	7
I.3.1.-Método sol-gel	7
I.3.2.-Método de la micela inversa	8
I.4.-Propiedades y aplicaciones de las nanopartículas núcleo-coraza	9
I.4.1.-Nanopartículas inorgánicas núcleo-coraza	9
I.4.2.-Nanopartículas metal-cerámico	10

I.4.3.-Nanopartículas de semiconductores cerámicos	11
I.4.4.-Nanopartículas con núcleo orgánico y coraza inorgánica	12
I.4.5.-Nanopartículas de núcleo inorgánico y coraza orgánica	12
I.5.-Estado del arte de las nanopartículas núcleo Cu y coraza Ag	13
I.6.-Mecanismo de formación de las nanopartículas	15
I.6.1.-Nucleación y crecimiento	19
I.6.2.-Control del proceso de crecimiento	21
I.7.-Solubilidad del sistema Cu-Ag	27
I.8.-Proceso de cementación Química	29

Capítulo II. Procedimiento experimental.

II.1- Diagrama de flujo	32
II.2.- Materiales y reactivos	33
II.3.-Síntesis de nanopartículas bimetálicas Cu-Ag	33
II.3.1.-Nanopartículas de Cu	33
II.3.1.1.-Protocolo de la síntesis de partículas de cobre	35
II.3.2.-Cementado de Ag en las nanopartículas de Cu	38
II.3.2.1.-Protocolo del proceso de cementación	38
II.4.-Caracterización por microscopía electrónica de transmisión	40
II.4.1.-Preparación de la muestra	40

Capítulo III. Resultados.

III.1.-Síntesis de partículas utilizando temperatura y altas concentraciones de precursor.	42
III.2.-Síntesis de partículas a temperatura ambiente y bajas concentraciones de precursor.	54
III.3.-Estructura y morfología de las partículas, mediante la técnica de alta resolución (HREM)	64
III.4.-Discusión de los resultados de nanopartículas de cobre	69
III.4.1.-Efecto de la relación de $\text{NaBH}_4/\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la síntesis de nanopartículas de cobre.	69
III.4.2.- Efecto de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de cobre	71
III.4.3.- Efecto del PVP en la síntesis de nanopartículas	71
III.5.-Partículas bimetálicas núcleo(Cu)-coraza(Ag) obtenidas por reducción y cementación.	72
III.6.-Discusión de los resultados de la síntesis de nanopartículas de Cu núcleo-Ag coraza.	85

Capítulo IV. Conclusiones.

Referencias bibliográficas	90
----------------------------	----

RESUMEN

En el presente trabajo, se desarrolló la síntesis de partículas de cobre por reducción química, partículas que fueron obtenidas, bajo una variación en la relación molar de la sal precursora ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)-agente reductor (NaBH_4) y temperaturas en el intervalo de 25°C a 50°C . Bajo estas condiciones fueron obtenidos diferentes tamaños de partícula de cobre que van desde 4nm hasta 916nm.

En lo que respecta a la estructura, se obtuvieron partículas del tipo simple macla (STP) y algunas estructuras del tipo múltiple macla (MTP), aunque en su mayoría las partículas corresponden a la estructura cubica centrada en las caras (FCC).

También en una segunda etapa se desarrolló la síntesis de partículas bimetálicas núcleo(Cu)-coraza(Ag) por los métodos de reducción y cementación. Durante este proceso se hizo una variación en la concentración de nitrato de plata desde 0.001 a 0.004 M. Obteniendo partículas con tamaño promedio de 276 nm.

La caracterización de las muestras se llevo a cabo mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM), utilizando las técnicas de alta resolución (HREM) y contraste Z (HAADF).

OBJETIVOS

Objetivo General.

Sintetizar nanopartículas de Cu-Ag mediante la combinación de los procesos químicos de reducción y cementación.

Objetivos Específicos.

- Explorar las condiciones óptimas, para la síntesis de nanopartículas de Cobre (Cu).
- Estudiar el efecto de la relación molar de sal de nitrato de plata (AgNO_3) en nanopartículas de cobre, en el proceso de cementación, para producir nanopartículas bimetálicas en el núcleo cobre y en la coraza plata.

CAPÍTULO I

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

I.1. -Nanotecnología

La nanotecnología consiste en la investigación y el diseño de materiales o dispositivos a nivel atómico y molecular. Un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro, que correspondería aproximadamente a 10 átomos. Sin embargo, formular una definición precisa de la nanotecnología es una tarea difícil.^[1]

La Fundación Nacional de Ciencias (USA), define a la nanotecnología como "la investigación y el desarrollo tecnológico a nivel atómico o molecular, en la escala de longitud de aproximadamente de 1 a 100 nanómetros, para proporcionar un entendimiento fundamental de fenómenos y materiales en la nanoescala, crear y usar estructuras, dispositivos y sistemas que tienen nuevas propiedades y funciones."^[1,5]

La nanotecnología no se trata simplemente de pequeñas partículas, materiales o productos, es una tecnología que promete contribuir a múltiples fronteras de la ciencia y la tecnología ^[2].

La investigación en nanotecnología se basa en descubrimientos de la física y la química que han llevado a la comprensión esencial de las propiedades físicas y químicas de los materiales a nivel de las moléculas y por lo tanto a la capacidad de manipular las propiedades ^[2].

I.1.1.-Aplicaciones de la Nanotecnología

Existen tres clases generales de aplicaciones de la nanotecnología basadas en el grado de control sobre la síntesis, caracterización y posicionamiento de los nano-materiales^[3].

En primer lugar, se utiliza la nanotecnología simple para describir aplicaciones que involucran la producción en masa de los nano-materiales.

La segunda clase de aplicaciones de la nanotecnología es la "fabricación en pequeña escala." Esta categoría se refiere al uso de los nano-materiales para la construcción de materiales avanzados, dispositivos y sistemas. Dentro de los próximos 5 a 15 años, la nanotecnología de la "fabricación en pequeña escala" podría tener un impacto importante en diferentes productos en una gama de distintas industrias. Llamamos a la clase final de aplicaciones de la nanotecnología de la "fabricación en grande escala." En esta categoría se describe la visión, aún no realizada de auto-ensambladores llamados nanorobots.

I.1.2.-La nanotecnología simple

Esta se refiere a productos que son fabricados a través de la producción en masa y la dispersión de los nanomateriales en forma aleatoria. En otras palabras, no hay fabricación precisa y posicionamiento de las nanoestructuras. Ejemplos de la nanotecnología simple es el uso de nanomateriales como catalizadores y revestimientos en materiales compuestos y textiles. Los catalizadores son sustancias que regulan la velocidad de las reacciones químicas, y el tipo de catalizador varía según el área superficial. Las nanopartículas que presentan una gran área superficial pueden servir como excelentes catalizadores en ciertas

reacciones. Por ejemplo, los óxidos de metal a nanoescala se utilizan actualmente en los convertidores catalíticos^[3]. Las nanopartículas de aluminio pueden ser encontradas en energéticos mejorando el rendimiento de propulsores de cohetes y como iniciadores de explosivos sin plomo^[4]. Finalmente, los investigadores están utilizando nanopartículas para desarrollar una tecnología que convierte el carbón directamente en combustible líquido^[5]. Recubrimientos y películas, tradicionalmente compuestas de resinas y pinturas, se colocan en los objetos para que sean duraderas y darles otras cualidades. Las nanopelículas sirven como recubrimientos invisibles que son más durables y rentables que los revestimientos tradicionales.

Los recubrimientos compuestos por nanopartículas pueden ser utilizados como revestimientos en paredes resistentes al graffiti, como cera utilizada por los esquiadores para aumentar la tracción, y en lociones bronceadoras transparentes^[6]. La industria del vidrio ha comenzado a vender ventanas de auto-limpieza recubiertas con nanopartículas repelentes a la suciedad. Los compuestos son combinaciones de diferentes materiales. El uso de nanomateriales en compuestos puede aumentar sus propiedades mecánicas, disminuir su peso, mejorar su resistencia química y térmica, y modificar su interacción con la luz y otras radiaciones. Como tal, es probable mejorar las propiedades de los metales, plásticos, textiles, etc. Por ejemplo, los compositos cerámicos a base de nanopartículas tienen un rendimiento superior como revestimientos protectores en medios ambientes expuestos a extremas condiciones térmicas y mecánicas.

I.1.3.- Nanotecnología de la fabricación en pequeña escala

Se describe la segunda clase de la nanotecnología como de la "fabricación en pequeña escala", ya que principalmente implica el uso de nanomateriales para la construcción de nuevos materiales, dispositivos y sistemas. A diferencia de "nanotecnología simple", "la fabricación en pequeña escala" requiere la capacidad para la fabricación de nanoestructuras con precisión. La capacidad de aprovechar las propiedades novedosas mecánicas, eléctricas, químicas, y ópticas de los nanomateriales que podrían tener un gran impacto en numerosos productos y en una amplia gama de industrias.

La siguiente discusión ofrece una breve explicación de algunos de los diferentes tipos de productos que se verán afectados por la nanotecnología de la "fabricación en pequeña escala". Los productos se pueden agrupar en seis clases diferentes: sensores, electrónicos, comunicaciones, energía, ciencias de la vida, industria aeroespacial y de defensa.

I.1.3.1.- Dispositivos de medición (sensores)

Algunas de las aplicaciones iniciales de nanotecnología de la "fabricación en pequeña escala", que llegará al mercado en los próximos tres a diez años será una amplia gama dispositivos de medición (sensores).

En primer lugar, las nanoestructuras se están utilizando para desarrollar mejores sensores. Estos dispositivos pueden ser utilizados para la detección de fugas, monitoreo médico, vigilancia en los riesgos ambientales y de control industrial. Los nanotubos y nanocables pueden servir como base para estos sensores, ya que cambian su resistencia eléctrica cuando se exponen a álcalis, halógenos y otros

gases. Varias empresas de nueva creación se apresuran a colocar en el mercado los sensores que son más pequeños, más sensibles, y consumen menos energía.

I.1.3.2.-Materiales electrónicos

Una segunda categoría general de productos que puede mejorar sustancialmente la nanotecnología de la "fabricación en pequeña escala" son los materiales electrónicos, dispositivos y sistemas. Examinamos el impacto de la nanotecnología en el procesamiento de computadoras, memorias, almacenamiento de datos y tecnologías de visualización. La ley de Moore, una observación empírica de los años sesentas, sostuvo que el número de transistores que cabrían en un circuito integrado de silicio se duplicaría cada 18 a 24 meses. La microelectrónica ha avanzado en este camino de casi cuarenta años. Los Chips modernos, tienen un tamaño de unos pocos centímetros cuadrados, pero su capacidad aproximada es de 100 millones de transistores.

En los próximos 10 a 12 años, la electrónica del silicio no será capaz de aumentar la velocidad de computación a la tasa actual. El desvío de las señales en el chip causado por la inestabilidad térmica de transistores densamente poblados, y excesivos costos de fabricación prevén que el uso actual del silicio caiga^[7].

I.1.4.- Nanotecnología de la construcción en grande escala

Nos referimos a la clase final de nanotecnología como "de la construcción en grande escala", debido a que se intenta revolucionar la fabricación a una capacidad macroscópica^[8]. Este tipo de nanotecnología a veces se llama fabricación molecular

y fue concebida por K. Eric Drexler a finales de 1970. Drexler ha pronosticado que la nanotecnología molecular con el tiempo permitirá a los científicos evitar la muerte por la reparación celular, construir todo desde computadoras, a transbordadores espaciales, eliminar la contaminación, la reconstrucción de las plantas y los animales extintos, y de manera eficiente la producción de alimentos para acabar con el hambre en el planeta^[9]. Otros han previsto nanorobots que viajarán por todo el cuerpo humano utilizando los motores moleculares y computadoras, tratamiento de patógenos, para eliminar el cáncer y el VIH como una amenaza para la vida del paciente, condiciones traumáticas graves y lesiones provocadas por quemaduras y accidentes, mejorar la capacidad mental y las habilidades físicas, y retrasar el envejecimiento^[10]. Una idea común en estas aplicaciones es el concepto de mecano-síntesis ^[11].

I.1.5. -Nanopartículas

Las nanopartículas son entidades ultra finas de tamaño nanométrico. "Nano" es un prefijo que denota la potencia 10^{-9} m, es decir, una milmillonésima parte. Esta definición de nanopartículas varía dependiendo de los materiales, los campos y las aplicaciones en cuestión. En sentido estricto, las partículas mayores a 10nm son consideradas como las más pequeñas, donde las propiedades físicas de los materiales sólidos cambian drásticamente ya que por debajo de ellas se encuentran los puntos cuánticos^[12].

I.2. -Nanopartículas núcleo-coraza

Las nanopartículas núcleo-coraza son nanoestructuras que tienen el núcleo de un material y están recubiertas de otro. Se encuentran en rangos de tamaño entre 20 y 200nm. También estructuras tipo composito de partículas núcleo-coraza incrustadas en la matriz de un material están en uso. La razón de utilizar las nanopartículas tipo núcleo-coraza es el mejoramiento de las propiedades.

Considerando el tamaño de las nanopartículas, el material de la coraza puede ser elegido de tal manera que la aglomeración de las partículas se pueda prevenir. Esto implica que la monodispersidad de las partículas se mejore.

La estructura núcleo-coraza aumenta la estabilidad térmica y química de las nanopartículas, mejora la solubilidad, disminuye la citotoxicidad y permite la conjugación con otras moléculas. La coraza puede prevenir la oxidación del núcleo del material^[13,14]. Cuando el núcleo de la nanopartícula se recubre con una capa de polímero o con una capa inorgánica como sílice, la capa permite que sea posible alcanzar la estructura híbrida con una relación función / propiedad superior a las del núcleo por lo tanto, las funciones pueden ser previstas de forma sinérgica^[15].

I.3. -Métodos de síntesis de nanopartículas núcleo-coraza

A continuación se describen algunos métodos de síntesis que hasta hoy en día se utilizan:

I.3.1. -Método Sol-Gel

Este método se utiliza en general para la síntesis de nanopartículas metálicas metal / polímero con núcleo de óxido en la matriz inorgánica que forma un gel, como

la sílice. Sin embargo, algunas nanopartículas semiconductoras también se han sintetizado por este método^[16,17]. Los pasos pueden ser en general la formación de una solución conteniendo la sal del metal y el compuesto a base de sílice. La solución es entonces tratada con calor y en la gelificación, la sal metálica reduce a las nanopartículas de metal en una atmósfera de hidrógeno. Estas son sometidas a calor en atmósfera ambiente formando una coraza de óxido alrededor de las nanopartículas de metal. Para el núcleo polimérico y la coraza de óxido de metal las nanopartículas poliméricas pueden añadirse a la solución de sales metálicas y entonces se oxidan.

Se han sintetizado por este método partículas de Hierro / óxido de hierro, estaño / óxido de estaño, cobre / óxido de cobre en una matriz de sílice^[18,19,20]. Hay alguna referencia en la síntesis de nanopartículas de polipirrol/ óxido de hierro^[21] y CdSe / CdS obtenidas por este método^[22].

I.3.2.-Método de micelas inversa

Una de las principales preocupaciones en la síntesis de nanopartículas y en específico nanopartículas núcleo-coraza es el lograr el control del tamaño y la morfología. Esto se puede obtener mediante la realización de la síntesis de emulsiones o soluciones que forman micelas. Las micelas se forman mediante la mezcla de reactivo acuoso con un surfactante adecuado. Las micelas deben actuar como centro de nucleación y crecimiento epitaxial de las nanopartículas.

La relación molar del surfactante al agua (w) es un parámetro que afecta el tamaño y la morfología de las partículas resultantes. Estas partículas pueden ser procesadas para obtener la estructura núcleo-coraza mediante la polimerización -

oxidación como se mencionó anteriormente. Otra es que la superficie pueda ser recubierta con otros metales o silica^[23,24,25]. Carpenter^[26] ha discutido la técnica de micelas reversibles, para la síntesis de nanopartículas de hierro con una coraza de oro.

Un método similar se ha propuesto por Kumbhar^[27] para la estructura núcleo-coraza de cobalto/platino. Wang^[28] discutió las partículas de óxido de hierro con núcleo de oro pero usando la reactividad para el intercambio de ligante y ensamblar las partículas en películas delgadas. Las partículas poliméricas también se pueden sintetizar si la emulsión del monómero es termodinámicamente estable^[29-30].

I.4.- Propiedades y aplicaciones de nanopartículas núcleo-coraza.

Las propiedades de los nanomateriales son diversas y no se pueden generalizar a pesar de que las partículas en comparación podrían ser de un material o composición similar. Esta regla es aplicable a las nanopartículas núcleo-coraza por lo tanto, tratamos de clasificarlas en términos generales sobre la base del material con que se hace el núcleo y la coraza de los nanocompuestos. En este sentido podemos agrupar a las nanopartículas como:

I.4.1.-Nanopartículas inorgánicas núcleo-coraza

El núcleo, la coraza, o ambos están hechos de materiales cerámicos. Los materiales cerámicos en su mayoría son comercialmente utilizados en la síntesis de nanopartículas por lo tanto la mayoría son de metales, óxidos semiconductores o de óxidos lantánidos.

I.4.2. -Nanopartículas metal-cerámico

El núcleo o la coraza deben contener componentes metálicos. El núcleo de estas estructuras puede ser un metal u óxido de metal o un cerámico como la sílice, mientras que la coraza puede ser cualquier material cerámico como sílice o puede ser de un metal u óxido de metal. El nanocomposito más utilizado núcleo-coraza es de núcleo de oro o de plata con la coraza de sílice. Las nanopartículas de oro/sílice tienen aplicaciones en sensores ópticos ya que, el espesor de la capa de sílice altera la propiedad óptica de las nanopartículas de oro. La capa de sílice hace a las nanopartículas de oro biocompatibles^[31,32]. Las partículas de plata / sílice se puede utilizar en imágenes de fluorescencia y la región de emisión depende del espesor de la capa de sílice. La estructura se puede invertir para formar nanopartículas con un núcleo de sílice y coraza de oro. El espesor de la capa de oro puede ser variado y se pueden obtener en una gama de colores.

Estas partículas tienen aplicaciones en bio-imágenes fluorescentes. La interacción de un metal con los fluoróforos aumenta la estabilidad de la foto, mejora la fluorescencia y reduce el tiempo de vida. También nanopartículas núcleo-coraza fluorescentes mejoran la imagen de una sola partícula. Otras nanopartículas núcleo-coraza cobre / óxido de cobre encuentran aplicación en bio-imágenes ópticas^[33], y estas caen en la categoría de las nanopartículas de metal / óxido de metal.

Las imágenes magnéticas para aplicaciones biológicas son la tendencia hoy en día y las partículas que se adaptan a estas necesidades son nanocompuestos de óxido de hierro/sílice, óxido de hierro/oro^[34-35]. El primero es un nanocompuesto cerámico/cerámico, mientras que este último es un nanocompuesto óxido de

cerámico / metal. El recubrimiento de oro en óxido de hierro lo hace compatible con los microchips y la capa de sílice evita la aglomeración y permite la conjugación.

Algunas otras nanopartículas en esta categoría núcleo-coraza incluyen nanopartículas de estaño/óxido de estaño^[36]. Que se utilizan en el procesamiento de alimentos y como sensores de humedad, la estructura núcleo-coraza, oro / paladio se utiliza como catalizador^[37].

I.4.3.-Nanopartículas de semiconductores cerámicos

Estos tipos de nanopartículas tienen núcleo de un material semiconductor, aleación de semiconductores u óxido metálico o con la coraza de un material semiconductor cerámico, óxido de metal o material cerámico como sílice^[38]. Estas estructuras pueden ser binarias con núcleo y la coraza o una estructura terciaria con núcleo y dos corazas.

La estructura binaria más común es bien conocida por el nombre puntos cuánticos de compuestos cerámicos de metales del grupo 3 y grupo 5 o grupo 4 y grupo de 6 metales. CdSe / Cds, CdSe / ZnS, ZnSe / ZnS, CdTe /CdS, son nanopartículas utilizadas para bio-imágenes fluorescentes^[39].El espesor de la coraza determina el rango de emisión de estas partículas. Las nanopartículas binarias núcleo-coraza CdSe / CdTe son estables y tienen una alta conductividad. La adición de iones aceptores a las nanopartículas CdSe / ZnS pueden mejorar las propiedades de fluorescencia^[40-41]. Las propiedades mecánicas se pueden mejorar mediante la adición de poliaminas de alto rendimiento y polipirroles^[42,43]. Las propiedades electrónicas pueden ser mejoradas y el tamaño monodisperso de las nanopartículas de puntos cuánticos depende del material de la matriz. Puntos

cuánticos, pueden dispersarse en una matriz de Titania presentando mejor luminiscencia que los puntos cuánticos en soles.

Los puntos cuánticos tienen propiedades magnéticas cuando la estructura núcleo- coraza tiene Co/Cd o Cd /Co^[44,45,46]. Hay estructuras complejas tales como ZnS, Zn_xCd_{1-x}S y polimetilmetacrilato(PMMA) en la matriz, que muestran la variación en la luminiscencia de Zn/Cd^[47]. Hay también estructuras ternarias que tienen propiedades magnéticas, como el óxido de hierro / CdSe / ZnSe^[45]. Estos son bifuncionales y tienen propiedades de fluorescencia y magnéticas. Así, es posible detallar una imagen en vivo.

I.4.4.-Nanopartículas con núcleo orgánico y coraza inorgánica.

El núcleo de estas partículas consta de compuestos orgánicos y pueden ser polímeros. La coraza es inorgánica y puede ser de un metal, sílice o silicio. La estructura entra en la categoría de polímero/metal o polímero/cerámico, polietileno/plata y polilactida/oro^[46]. Estos se utilizan en reemplazo de articulaciones debido a su alta resistencia a la corrosión y a la abrasión, se pueden utilizar para mejorar las propiedades de otros materiales. Muchas de estas nanopartículas fabricadas consisten de un polímero/sílice y algunas de ellas son poliácido / sílice y poliestireno-metil-metacrilato / sílice^[47,48-49].

I.4.5.-Nanopartículas de núcleo inorgánico y coraza orgánica.

Este tipo de nanopartículas están formadas con núcleo cerámico, óxido de metal o sílice y coraza de un material orgánico o polímero. Algunas de las partículas

en esta categoría son $\text{SiO}_2/\text{PAPBA}$ ^[50], $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PVA}$ (Alcohol polivinílico), CuS/PVA ,^[51,52] $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PANI}$ (Poly anilina)^[53,54], y $\text{TiO}_2/\text{celulosa}$.

La capa del surfactante ácido poli-3-amino-fenil-boronico (PAPBA) evita la aglomeración de las partículas y ayuda a mantener el control del tamaño. El material $\text{SiO}_2/\text{PAPBA}$ se utiliza en dispositivos ópticos, sensores y dispositivos eléctricos. La capa de alcohol polivinílico PVA o polianilina PANI previene la oxidación del $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ mejorando así la estabilidad. Estos materiales $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}/\text{polimeros}$ son polímeros conductores^[55,56] que se utilizan en la industria eléctrica. La adición de celulosa mejora las propiedades del pigmento de TiO_2 . Algunos de estos híbridos encuentran aplicación en la odontología como material de relleno.

I.5. -Estado del arte de las nanopartículas núcleo Cu y coraza Ag.

Recientemente, se prepararon partículas Ag-Cu utilizando el proceso de ablación por láser utilizando etanol como disolvente^[57], evaporación térmica en ultra alto vacío^[58], y procesos de reducción de alcohol asistido por microondas^[59]. También han sido elaboradas por evaporación térmica en ultra alto vacío y por procesos de reducción de alcohol asistido por microondas^[60].

Masaharu y Co.^[61] prepararon nanopartículas núcleo Cu y coraza Ag (Cu-Ag), mediante un proceso de reducción de poliul en dos pasos bajo burbujeo de gas N_2 . Se confirmó la formación de partículas de Cu-Ag con un tamaño promedio de 80 nm). La oxidación de las partículas de Cu fue eliminada en gran medida por la coraza de Ag que las cubre.

La preparación de partículas Cu-Ag en solución, se espera que sea más difícil que la de Ag-Cu debido a que la reacción de desplazamiento se produce por la adición de iones Ag^+ a la solución de base Cu resultante del potencial del electrodo de un nivel superior de Ag^+ / Ag (0,80 V) que el de Cu^{2+}/Cu (0,34 V). En este caso, el electrodo de hidrógeno estándar se utiliza como un electrodo de referencia.

Aunque se han preparado partículas núcleo-coraza Cu-Ag utilizando técnicas de deposición de fase vapor^[62] ha habido pocos reportes de la formación de estas partículas utilizando métodos químicos en solución.

Cazayous^[59]. Obtuvo partículas de Ag-Cu con alto rendimiento por evaporación térmica y de Ag y Cu en ultra alto vacío, sin embargo, en este método es necesario un sistema de ultra alto vacío, se requiere un método más simple y de bajo costo para la producción en masa de Ag-Cu.

Nakamura^[63] preparó partículas de Ag-Cu, por medio de una síntesis en dos pasos asistida por microondas de reducción de alcohol. Aunque este método es una técnica simple de bajo costo para la producción en masa de Ag-Cu en solución, su rendimiento máximo fue de sólo el 17%. El bajo rendimiento de partículas Ag-Cu impide la medición intrínseca de las propiedades ópticas y químicas y la aplicación práctica de esta técnica.

Masaharu Tsuji^[64] desarrolló un método sencillo de preparación de partículas Ag-Cu, usando un método de polioli quien obtuvo un alto rendimiento, del 100%.

I.6. -Mecanismo de formación de las nanopartículas

Hay múltiples factores que pueden afectar el tamaño y la forma de nanocristales producidos en una solución a través de la nucleación y el proceso de crecimiento. Teniendo los materiales metálicos a modo de ejemplo, en las etapas iniciales, los átomos del metal de valencia cero se forman ya sea a través de reducción de los iones por ruptura de enlaces de los compuestos.

Estos átomos de metal chocan para producir pequeñas agrupaciones que son termodinámicamente inestables y pueden disolverse antes de llegar a un radio crítico (r^*) o superar una barrera de energía libre crítica (ΔG^*) y convertirse en núcleos estables termodinámicamente.

Estos núcleos se convertirán en nanopartículas consumiendo átomos libres de la solución o de pequeños grupos inestables ($r < r^*$)^[65]. En la teoría clásica de nucleación, el proceso de nucleación puede ser descrito de acuerdo a la energía libre de Gibbs. El exceso de energía libre (ΔG_r), contiene dos términos compitiendo, es decir, los cambios en la energía superficial y en la energía libre del nuevo volumen alcanzando el máximo cuando los grupos crecen hasta un tamaño crítico.

El exceso de energía libre puede ser descrito por las ecuaciones siguientes:

$$\Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \frac{RT \ln S}{V_m} \quad (1)$$

donde r es el radio de las agrupaciones, γ la energía libre superficial por unidad de área, R la constante de los gases ideales, ΔG_v el cambio de energía libre entre los átomos de soluto en la solución y el volumen del cristal, T la temperatura de reacción, V_m el volumen molar del cristal, y S relación entre las concentraciones de soluto en las condiciones de saturación y de equilibrio. Con base en la ecuación. (1) y Boltzmann, el número de grupos (N_r) en función del radio r se puede escribir como:

$$N_r = N_0 \times e^{\left(-\frac{\Delta G_r}{RT}\right)} \quad (2)$$

dónde: N_0 es el número total de átomos libres de soluto por unidad de volumen. Cuando el soluto está por debajo de la saturación, es decir, $S \leq 1$, el ΔG_r sigue siendo positivo y aumenta con el crecimiento de las agrupaciones. La nucleación no es favorecida en estos sistemas. Sólo cuando el soluto está sobresaturado, es decir, $S > 1$, el ΔG_r puede disminuir con el aumento del radio de las agrupaciones, y los grupos se estabilizan con el crecimiento.

La relación entre ΔG_r o N_r y r bajo la condición saturada puede ser ilustrada en la Figura I.1, como se ilustra en la Figura 1A, hay un exceso crítico de energía libre, ΔG^* , asociado con el radio crítico de las agrupaciones, r^* . Cuando el radio es menor que el valor crítico, el sistema reduce su energía libre mediante la disolución de los grupos, y al mismo tiempo se forman nuevos debido a las colisiones espontáneas.

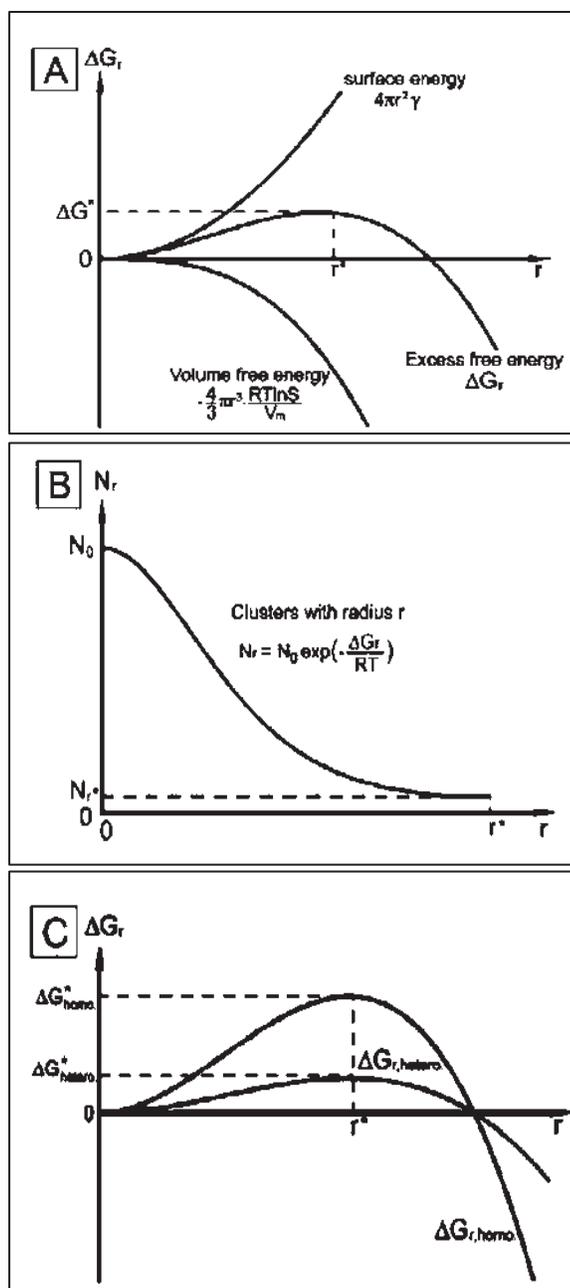


Figura I.1. Ilustraciones de; (A) La energía libre de exceso global general, (B) el número promedio de grupos, y (C) La energía libre de exceso global específica para la nucleación heterogénea y homogénea, en función del tamaño de la agrupación respectivamente. (T. Young, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95, 65-87.)

Las expresiones de radio crítico r^* y la energía libre máxima de exceso ΔG^* se puede escribir de la siguiente forma^[65].

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} = -\frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (3)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(RT \ln S)^2} \quad (4)$$

Cuanto menor sea el radio crítico, o la energía libre máxima de exceso, es más fácil la formación de núcleos, ya que los grupos tienen necesidad de incorporar algunos átomos o superar una barrera de energía pequeña para volverse estables.

Los núcleos no pueden formarse si un sistema de reacción tiene grandes valores de radio crítico o energías libres de exceso máximas. Sin embargo, cuando nanocristales pequeños están presentes en el sistema, se puede liberar parte de la energía en la superficie a través de la interacción con otras especies. Esta interacción cambia la nucleación y el crecimiento posterior de las agrupaciones. En esencia, el radio crítico, el exceso de energía libre de Gibbs, el número de núcleos, y la velocidad de formación de una segunda especie en las partículas existentes puede ser descrito con las siguientes ecuaciones^[65-66].

$$r_{\text{hetero}}^* = -\frac{2\gamma V_m}{RT \ln S} \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{Hetero}}^* = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(RT \ln S)^2} \cdot S(\theta) \quad (6)$$

Donde $S(\theta)$, es un valor numérico menor que la unidad, es un factor de forma que describe la relación geométrica entre los sitios de nucleación heterogénea por unidad de volumen. La energía libre de exceso global (ΔG_r) en función del tamaño de la agrupación (r) para la nucleación homogénea y heterogénea puede ser representado esquemáticamente en la figura 1c. La barrera de energía crítica es, generalmente, menor para la nucleación heterogénea que para la homogénea por un factor de $S(\theta)$, mientras que ellas deberán tener radios similares de núcleo crítico.

I.6.1.-Nucleación y crecimiento

La separación entre las etapas de nucleación y crecimiento es una condición fundamental para asegurar que todos los núcleos se forman durante la etapa de nucleación y que ya no hay nucleación durante el posterior crecimiento, de tal manera que todos los núcleos preformados crecerán al mismo tiempo lo que lleva a la formación de nanopartículas de un solo tamaño^[67].

De acuerdo con el modelo de La Mer, la formación de las partículas coloidales se consigue por la nucleación de una solución sobresaturada homogénea seguida por la difusión o crecimiento que se obtiene ya sea por adición molecular o por la aglomeración de otras partículas sólidas^[68]. La condición de sobresaturación es necesaria ya que la barrera de energía para la nucleación sólo puede ser superada en soluciones sobresaturadas, donde la probabilidad de choques moleculares sea la

necesaria para que la secuencia paso a paso de adición molecular sea lo suficientemente alta^[69].

La figura I.2. Muestra un diagrama de La Mer para la formación de partículas coloidales monodispersas por nucleación homogénea y crecimiento. Durante el período de prenucleación (Etapa I), la concentración del metal (solute) en la solución aumenta y llega a la concentración de saturación, lo que corresponde a la solubilidad de equilibrio del soluto en el disolvente correspondiente. Sin embargo, la nucleación no tiene lugar hasta que la concentración del metal alcanza un valor crítico de sobresaturación (Fase II) por encima del equilibrio o solubilidad límite.

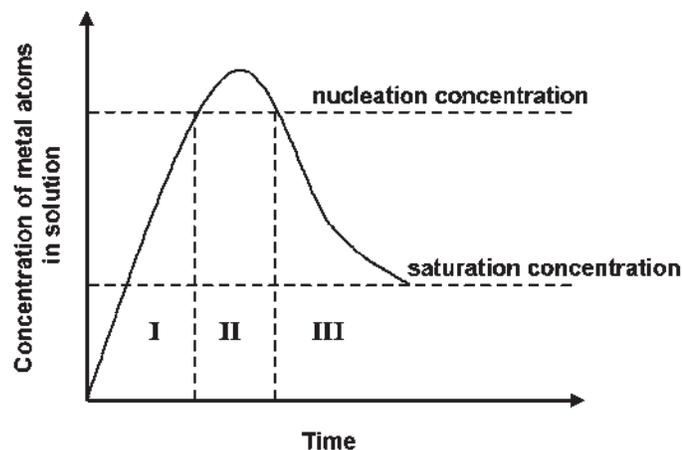


Figura I.2. Modelo de "La Mer" para la formación de sistemas monodispersos por el control de la nucleación homogénea y crecimiento: I. Periodo de prenucleación, II. Etapa de nucleación; III. Etapa de crecimiento (Reproducido de Viau et al., 1996).

Este valor crítico representa la energía de activación para generar la nucleación espontánea. Después de la nucleación inicial, la concentración de solutos

baja por debajo del nivel crítico de sobresaturación (Etapa III) y se detiene la nucleación. Al mismo tiempo, procede el crecimiento de las partículas hasta que la concentración del metal es de nuevo igual al equilibrio en el límite de solubilidad. Por lo tanto, la nucleación y el crecimiento se encuentran separados para la producción de partículas coloidales de tamaños uniformes. Obviamente, se desea que la velocidad de nucleación sea rápida para una completa separación de la fase de la nucleación de la del crecimiento con el fin de generar partículas de metal monodispersas.

En la práctica, la separación automática de la nucleación y crecimiento es difícil de lograr por lo tanto, la concentración del soluto es normalmente muy alta y rápidamente disminuye por debajo del nivel crítico de sobresaturación para que se logre una etapa de nucleación bien definida.

El modelo de La Mer para la separación de la nucleación y crecimiento ha sido ampliamente aplicado en diversas síntesis de partículas monodispersas en soluciones homogéneas.

I.6.2.-Control del proceso de crecimiento

El control del proceso de crecimiento es importante en la síntesis de nanopartículas monodispersas, ya que la distribución del tamaño de las partículas se ve influenciado por el proceso de crecimiento posterior. Por otra parte, el tamaño de partícula final también será determinado por el paso del crecimiento. Las nanopartículas, en general, crecen por adición molecular a través de la adición gradual de las entidades monoméricas del soluto o por el proceso de crecimiento

secundario, en donde la aglomeración de las partículas primarias se produce y forman partículas grandes secundarias^[70].

Además de las teorías y ecuaciones mencionadas anteriormente, también podemos utilizar la teoría cinética de la nucleación, desarrollada en base a un formalismo de Gibbs, para describir cómo la preferencia por la nucleación homogénea o nucleación heterogénea es diferente en diferentes entornos sintéticos.

Utilizando la ecuación de velocidad de reacción de Arrhenius comúnmente usada para determinar la velocidad de un proceso térmicamente activado, la velocidad de nucleación, J , se puede expresar como:

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) = A \exp\left\{-f \frac{16\pi\Omega^2\gamma_i^3}{3(kT)^3[\ln(1+\sigma)]^2}\right\}, 0 < f \leq 1 \quad (7)$$

Donde A es el factor pre-exponencial, Ω es el volumen molecular, γ_i es la energía libre interfacial entre los núcleos sólidos y la fase líquida, y σ es la sobresaturación relativa. La variable, f , es un parámetro que describe la influencia de los cuerpos extraños en la barrera de energía de nucleación. Para una nucleación homogénea f es igual a 1. Puesto que f no puede ser mayor que 1, la nucleación heterogénea siempre es cinéticamente más favorable que la nucleación homogénea.

Además, para un sistema determinado de síntesis, donde la temperatura, T , y la energía interfacial, γ_i , entre los dos materiales están fijas, se puede derivar que la nucleación heterogénea dominará en sobresaturaciones bajas, mientras que la nucleación homogénea se prefiere a sobresaturaciones altas^[71]. En otras

palabras, la nucleación homogénea genuina puede ser considerada como un límite superior a la nucleación heterogénea, ya que requiere un alto grado de sobresaturación, lo que no puede ser alcanzado fácilmente en condiciones de reacciones estándar^[72].

Aunque muchos modelos han sido propuestos en las últimas décadas, para describir la nucleación y crecimiento de pequeñas partículas^[73,74], todavía no se tiene un conocimiento profundo de la naturaleza de la nucleación homogénea y heterogénea, sobre todo cuando partículas extrañas están involucradas.

Muchos de los estudios relativos a la síntesis de nanoestructuras de varios componentes recientemente han presentado ya sea una estructura núcleo-coraza o una estructura híbrida, los cuales se originan en un proceso de nucleación heterogénea. A pesar de esta similitud, los detalles de sus mecanismos de crecimiento epitaxial no son los mismos y dan lugar a estructuras completamente diferentes.

Para revelar el mecanismo detallado, realizando la función de desajuste de red (F) que existe entre el material depositado y las partículas sembradas existentes los procesos de crecimiento sin semilla son de importancia definitiva.

Tenga en cuenta que el tamaño de los átomos y los cristalitos formados de estos dos materiales son generalmente diferentes, lo que conduce a disposiciones específicamente preferidas para estos materiales. Considerando el material A nucleado en la superficie del material B, que actúa como una semilla y prevé sitios de nucleación heterogénea, el cambio de energía por el desajuste reticular F se puede definir como^[74]:

$$\Delta\gamma = \gamma_A + \gamma_i + \gamma - \gamma_B \quad (8)$$

En general, tres tipos de diferentes modelos de crecimiento se pueden observar de acuerdo a los valores de la energía global de exceso $\Delta\gamma$ (Fig. I.3)^[75].

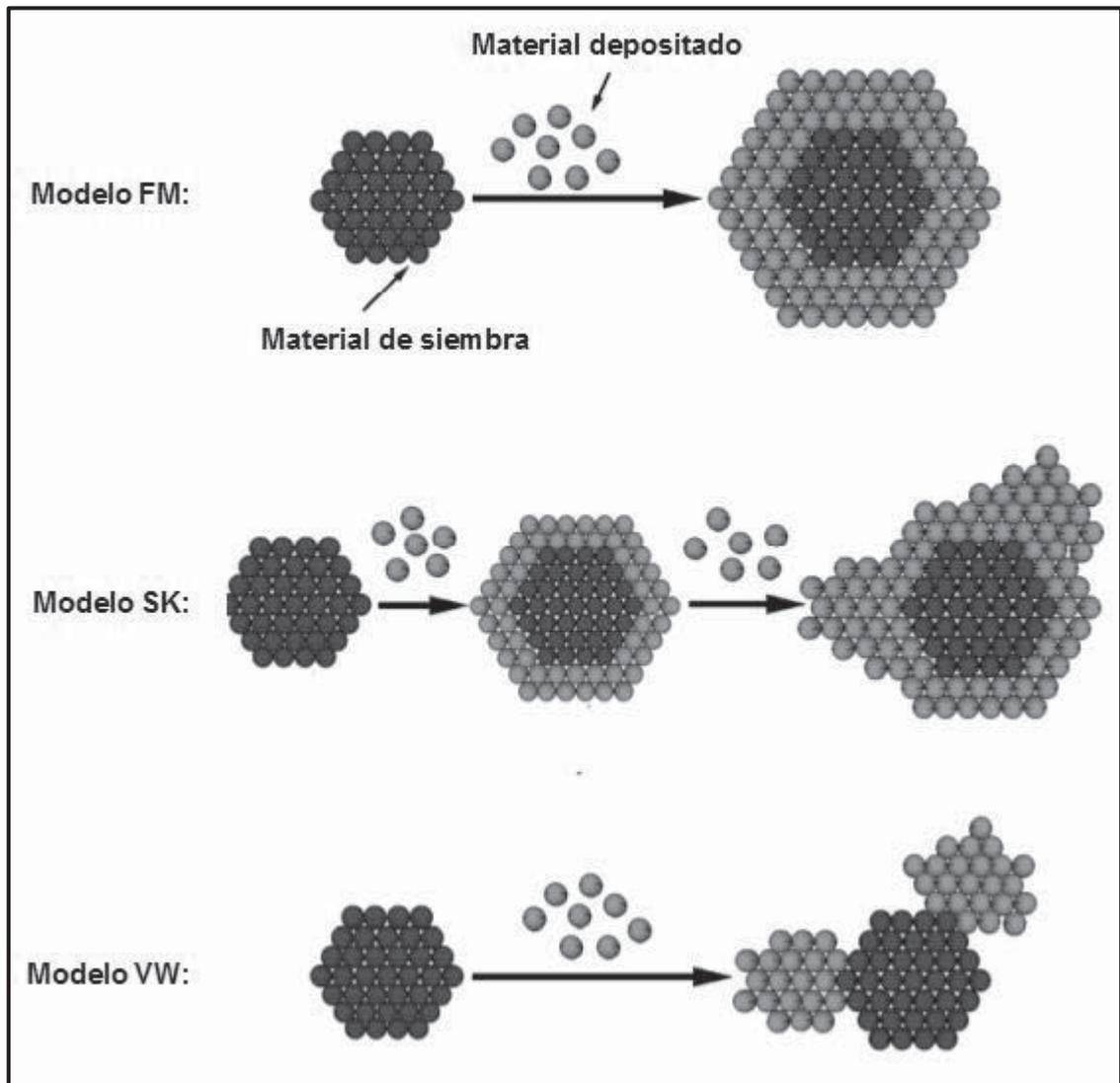


Figura I.3. Ilustraciones esquemáticas del modelo de FM, el modelo de VW, y el modelo de SK para el crecimiento excesivo de un material secundario sobre una partícula sembrada. (Cortesía: Hoy Nano, 2009, 4, 143-164).

Ellos son: i)-Frank vander Merwe (FM) o el modelo de capa a capa, ii) Volmer Weber (VW) o en el modo de islas 3D, y iii) Stranski-Krastanow (SK) o el modelo de capa húmeda-isla 3D. En el modelo de FM, de crecimiento capa por capa se requiere que la suma de la energía superficial del material depositado, la energía de deformación, y la energía de la interface sea menor que la energía superficial del material de siembra con el fin de que el mojado ocurra. Esto significa que el valor de la energía libre de exceso global deberá ser negativo.

Por el contrario, si el valor de $\Delta\gamma$ es positivo, lo que significa que la depositación incrementara la energía superficial de la estructura, la capa puede reducir su energía total mediante la formación de islas 3D gruesas y aisladas además de relajar tensiones por el uso de dislocaciones interfaciales desalineadas^[76]. Este tipo de crecimiento se define por el modelo de SK. Se ha demostrado experimentalmente que el crecimiento epitaxial de varios sistemas semiconductor/semiconductor con grandes desajustes de red ($> \sim 2\%$) (Por ejemplo, Ge/Si ^[77-78], y $InGaAs/GaAs$ ^[79-80] y $InGaAs/GaAs$ ^[81]) a través del modelo SK^[82]. Se ha encontrado que durante el crecimiento de capa-capa la energía de deformación y se incrementa linealmente con el número de capas de tensión.

Como resultado, cuando el grosor llega en un momento determinado, la suma de las energías superficiales γ_i , γ_A y la de deformación excede γ_B . En este punto el modo de crecimiento se transforma del modelo FM al modelo de SK que conduce a la formación de islas 3D sobre capas húmedas 2D.

Este tipo particular de crecimiento es conocido como el modelo de VW. Estos tres modelos son muy útiles para la predicción y adaptación de los resultados de crecimiento de nanoestructuras con varios componentes. Por ejemplo, con el fin de obtener una nanoestructura híbrida, el crecimiento excesivo debe satisfacer

las condiciones que se aplican tanto en el modelo de SK o el modelo de VW. De este modo, el crecimiento podrá formar islas aisladas en 3D en lugar de capas que resultan en una nanoestructura híbrida como en una estructura core-shell.

En el crecimiento epitaxial de nanoestructuras de varios componentes, muchos otros factores también tienen un papel importante en el crecimiento excesivo de la fase secundaria. Por ejemplo, un gran desajuste reticular evita el crecimiento excesivo de conformación de los materiales secundarios. Si el desajuste reticular entre los dos materiales es mayor al 5% aproximadamente, el término energía de deformación tendrá una gran influencia haciendo el modelo de SK o el modelo de VW sea el modelo de crecimiento preferido.

Además, de la energía en la superficie y del desajuste reticular, otros factores como la energía del enlace metálico^[83], el pH de la solución de crecimiento^[84], y la velocidad de agitación^[85] también deben ser considerados en varios sistemas de sobrecrecimiento.

Si bien estos conceptos se desarrollaron por primera vez para explicar el crecimiento de la película, no debería haber una diferencia fundamental entre el crecimiento y la síntesis coloidal de la película en términos de nucleación heterogénea.

Los tres modelos de crecimiento deben utilizarse, al menos en algunos casos, en la comprensión de la formación de una serie de nanoestructuras complejas sintetizadas en solución, como nanoestructuras núcleo-coraza e híbridas.

Otras consideraciones deben ser tomadas durante el crecimiento de los núcleos heterogéneos, lo que puede determinar la morfología final. Un factor clave es el llamado la maduración de Ostwald^[86-87].

La fuerza impulsora para este efecto se debe a la energía total de las partículas involucradas^[88] con el fin de disminuir la energía total del sistema, los cristalitas más pequeños, tienen una mayor energía superficial y se disuelven eventualmente en la solución.

Las especies disueltas vuelven a crecer formando partículas más grandes^[89-90]. Esta definición general sólo requiere que la masa se transfiera entre las partículas, sin embargo, en otros casos, la masa y la transferencia de electrones se requieren para que un proceso de maduración de Ostwald se produzca.

I.7. -Solubilidad del sistema Cu-Ag

La figura I.4, muestra el diagrama de equilibrio del sistema Cu-Ag (Sistema eutéctico binario). Los sistemas eutécticos binarios, aparecen cuando la solubilidad de un componente en otro es limitada. (Ej., Cu-Ag, Pb-Sn). En estos diagramas tendremos tres regiones monofásicas: α , β y líquido (L). Las dos primeras son las soluciones sólidas terminales, en las que el componente mayoritario incluye al otro como soluto, y la fase L corresponde a la fase líquida en la que la solubilidad es total. Además aparecen también tres regiones bifásicas: $\alpha+L$, $\beta+L$ y $\alpha+\beta$.

Las líneas que separan entre sí las diferentes fases sólidas se denominan líneas de solubilidad. En estos sistemas siempre existe una composición que congela a una temperatura más baja que todos los demás componentes. Esta temperatura, que es la mínima a que una fase líquida puede existir (siempre que el enfriamiento sea lento), se conoce como temperatura eutéctica (TE). Al punto del diagrama de fases que nos determina para que composición (CE) se produce este fenómeno se denomina punto eutéctico, y es un punto invariante ($F=0$) pues en él coexisten las

tres fases. Cuando el líquido que presenta la composición eutéctica se enfría lentamente, se transforma simultáneamente en las formas sólidas α y β .

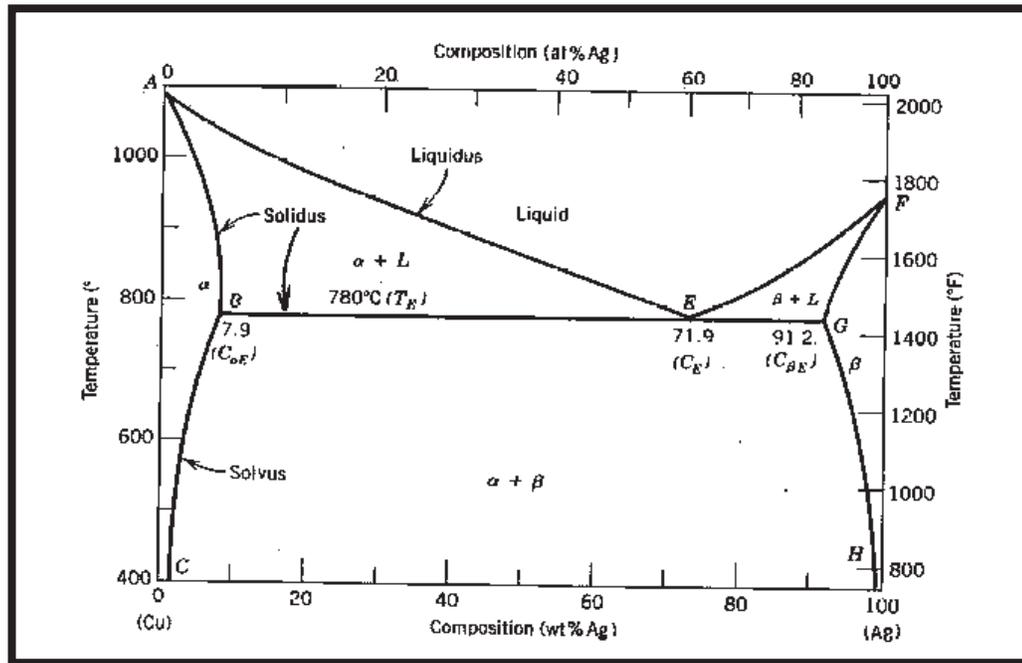


Figura I.4. Diagrama de equilibrio del sistema Cobre-plata, (Adapted from metals Handbook: Metallography, Structures and Phase Diagrams. Vol 8, 8th edition, ASM Handbook Committes, T. Lyman, Editor, American Society For Metals, 1973, P.253.)

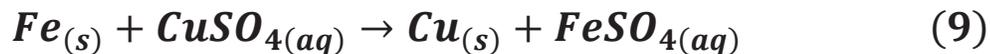
Debido a las bajas velocidades de difusión en estado sólido, la mezcla eutéctica no será generalmente homogénea y puede presentar diferentes morfologías: láminas, varillas, globular y acicular, principalmente. Además, es frecuente que puedan distinguirse fácilmente las microestructuras de las fases que aparezcan antes de la temperatura eutéctica (proeutécticas o primarias) de las que aparecen una vez sobrepasada ésta.

I.8. -Proceso de Cementación química

La cementación es un proceso heterogéneo en el que los iones se reducen a valencia cero en una interfaz metálica sólida. El proceso a menudo se utiliza para refinar las soluciones de lixiviación que es un proceso de la metalurgia extractiva.

La cementación de cobre es un ejemplo común. Los iones de cobre en solución, a menudo provenientes, de un proceso de lixiviación de mineral, se precipitan fuera de la solución en presencia de hierro sólido. El hierro se oxida, y los iones de cobre se reducen a través de la transferencia de electrones.

El mecanismo de cementación en donde el cobre queda recubriendo al hierro en una pieza metálica puede ser observado en la figura I.5.



Originalmente, se parte de una solución de sulfato de cobre representada en el inciso (a), en este caso, la pieza metálica es introducida a la solución durante un periodo de tiempo lo que es indicado en el inciso (b), puede verse en el esquema(c), que iones de cobre (Cu^{2+}) se acercan al sólido compuesto de átomos de Fe^0 , al cabo del mismo la pieza metálica queda recubierta con una película homogénea denotada por el cambio de color en la superficie (rojiza) inciso (d), siguiendo el mecanismo de oxido-reducción de acuerdo a la reacción de la ecuación 9. Como se puede notar en el esquema (e), los iones de cobre (Cu^{2+}) quedan reducidos sobre la superficie de la pieza metálica y átomos de Fe^0 salen a la solución como iones Fe^{2+} .

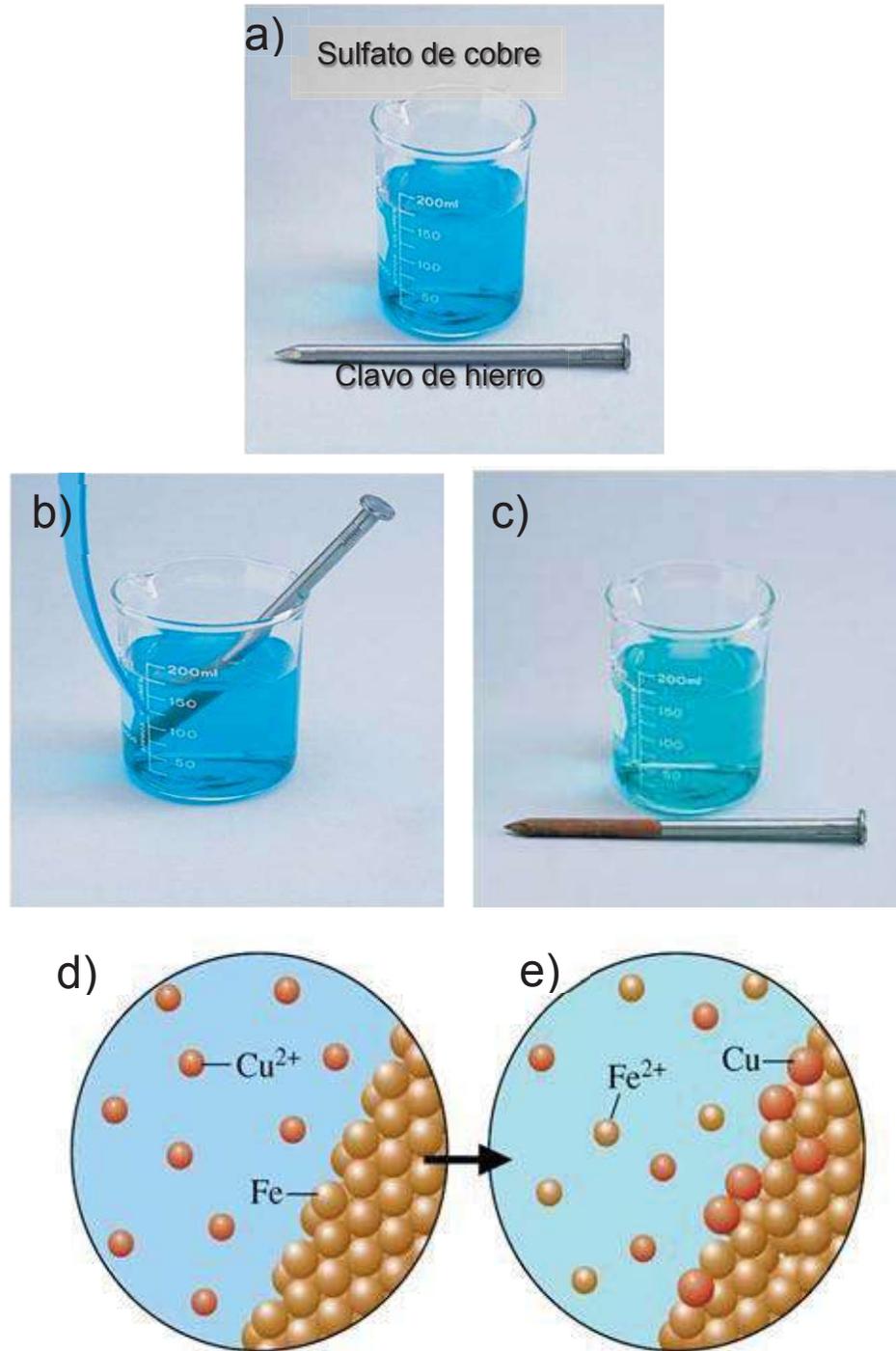


Figura I.5. Mecanismo de cementación en el sistema Cu-Fe.

Otro ejemplo típico de cementación se presenta en la figura I.6. Que corresponde al mecanismo de cementación representado en la ecuación 10, el cual es una reacción de oxido-reducción, en donde el nitrato de plata acuoso oxida al cobre haciéndolo

pasar a la solución, mientras que la plata en solución se reduce a plata metálica la que aprovecha la nucleación heterogénea quedando como una fina capa sobre la superficie de la pieza de cobre. Es justamente este mecanismo el que se desea aprovechar en este trabajo para lograr partículas nanométricas tipo núcleo-coraza en donde se realiza primeramente la síntesis de nanopartículas de cobre y posteriormente el proceso de cementación utilizando plata como nitrato.

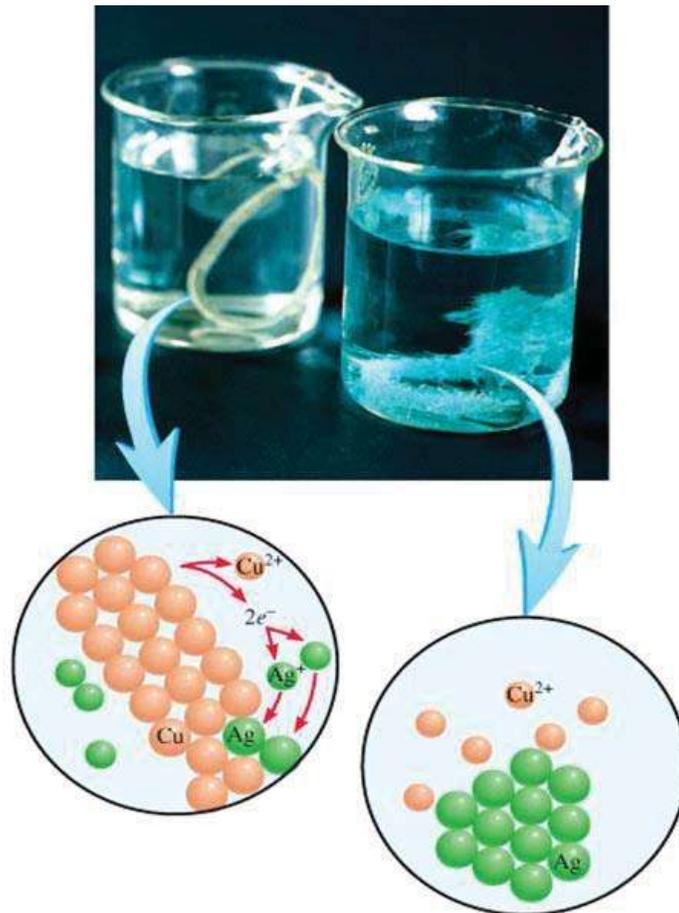
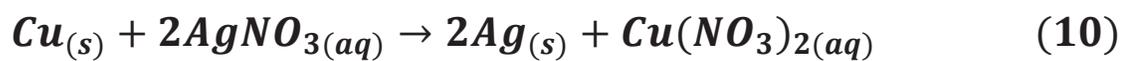


Figura I.6. Mecanismo de cementación en el sistema Ag-Cu.



CAPÍTULO II

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

II.1.-Diagrama de flujo

La figura II.1 presenta el diagrama de flujo de los pasos que se siguieron para el desarrollo de este trabajo.

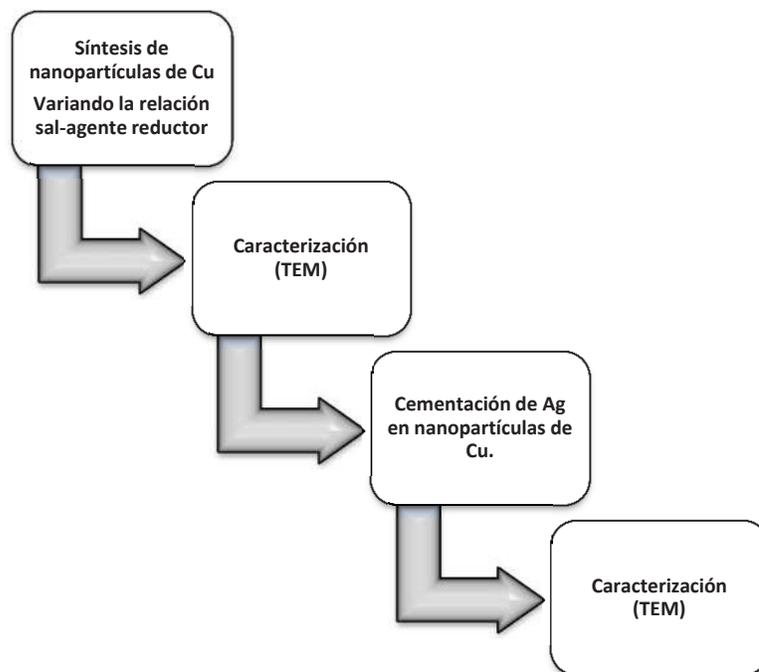


Figura II.1 Diagrama de flujo de los pasos experimentales seguidos en el presente trabajo.

A continuación se describirán ampliamente los pasos experimentales seguidos, de acuerdo al diagrama de flujo presentado.

II.2.-Materiales y reactivos

Los reactivos utilizados para los experimentos se mencionan en la tabla II.1, en la que se muestra el grado reactivo y el porcentaje de pureza.

En lo que respecta al material, se hizo uso de una balanza analítica modelo APX-200, marca Denver Instrument, un agitador magnético CIMAREC Thermo Scientific y material de cristalería (Pyrex).

Reactivo	% Pureza
Cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	99.4% J.T.Baker
Nitrato de plata (AgNO_3)	99.0% Meyer
Borohidruro de sodio (NaBH_4)	99.9%,A.Aldrich
Polivinilpirrolidona (PVP)	99.9 %Sigma-Aldrich
Agua desionizada	

Tabla II.1. Reactivos utilizados en el presente trabajo.

II.3.-Síntesis de nanopartículas bimetálicas Cu-Ag

II.3.1.-Nanopartículas de Cu

Los reactivos utilizados para la preparación de las nanopartículas de Cu fueron pesados en una báscula analítica y se utilizaron pipetas volumétricas para medir los volúmenes correspondientes.

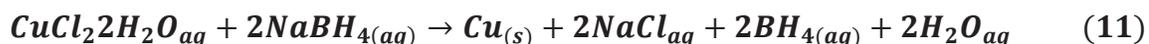
La tabla II.2 muestra las distintas concentración de sal metálica ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), agente reductor (borohidruro de sodio) y agente desaglomerante (PVP) usadas en los experimentos, asimismo las temperaturas a la cual fue realizada la reacción.

#	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M)	NaBH_4 (M)	PVP (M)	T (°C)	Tiempo de reacción
1	8.8	0.12	0.9	50	inmediato
2	8.8			50	5 min
3	7.92			40	inmediato
4	7.92			40	5 min
5	7.33			30	inmediato
6	7.33			30	5 min
7	5.6	11.2	0.9	25	inmediato
8	2.43	14.6	0.9	25	inmediato
9	0.01	0.009	0.01	25	inmediato
10	0.01	0.02	0.005	25	inmediato
11			0.01	25	inmediato
12			0.01	25	inmediato

Tabla II.2. Distintas concentraciones de reactivos, temperaturas y tiempos utilizados en los experimentos.

II.3.1.1.-Protocolo de síntesis de partículas de cobre

Las partículas fueron preparadas de acuerdo al método de Rivera Betancourt ^[91], utilizando pequeñas variaciones, por ejemplo, el número de revoluciones durante la agitación de las soluciones, la secuencia en la adición del agente desaglomerante y la variación en las concentraciones de sal metálica. La reacción química resumida corresponde a la reacción mostrada en la ecuación 11. El valor de la energía libre de la ecuación 11 es -201.92 kCal lo que significa que es una reacción espontánea.



$$\Delta G = -201.92 \text{ kCal.} \quad (12)$$

Como primer paso, se pesaron las cantidades de sal de cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), borohidruro de sodio (NaBH_4), utilizado como agente reductor y Polivinilpirrolidona (**PVP**) como desaglomerante.

Como siguiente paso, se procedió a diluir los reactivos por separado en agua destilada, iniciando con la sal metálica $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ la cual fue diluida en un matraz Erlenmeyer, así mismo en vasos de precipitado fue diluido el agente reductor y el desaglomerante, ambas diluciones fueron sometidas a agitación magnética utilizando una parrilla, por un tiempo de 20 minutos, calentándose la solución a una de temperatura dentro de un rango de 25 a 50 °C mientras la solución de sal metálica estuvo bajo agitación magnética constante, se agregó el agente reductor y posteriormente el desaglomerante variando el tiempo de la adición de este último

de acuerdo a lo presentado en la tabla II.3. Como último paso para detener la reacción, se agregaron 30 ml de agua destilada fría, dejando la solución en agitación magnética por 10 minutos.

La figura II.2 ilustra con algunas imágenes los pasos experimentales realizados en la síntesis de las partículas de cobre. La solución resultante fue utilizada de manera directa para la caracterización de las partículas, de acuerdo a lo descrito en la sección II.4.

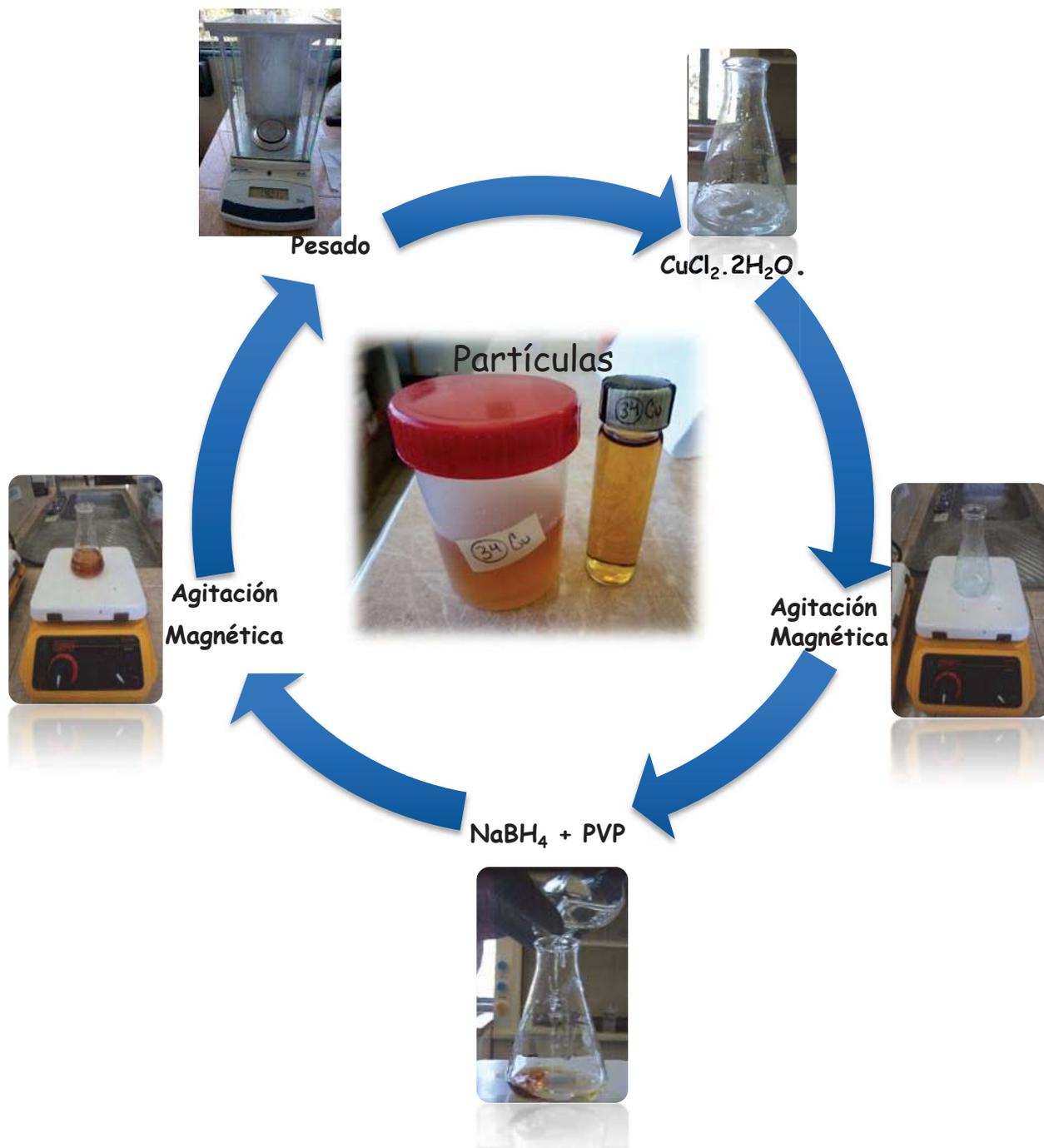


Figura II.2. Etapas en el desarrollo de la síntesis de las partículas de cobre.

II.3.2.-Cementado de Ag a las nanopartículas de Cu

La tabla II.4 muestra las concentraciones seleccionadas de sal de cloruro de cobre, borohidruro de sodio y PVP para la adición de plata como nitrato en los experimentos de cementación.

#	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M)	NaBH_4 (M)	PVP (M)	AgNO_3 (M)
13	0.01	0.02	0.01	0.001
14				0.002
15				0.003
17	0.01	0.009	0.005	0.004

Tabla II.3. Concentraciones utilizadas en los experimentos de cementado Ag-Cu.

II.3.2.1.-Protocolo del proceso de cementación

Durante el proceso de cementación realizado, de acuerdo a la reacción (13), la cual tiene un ΔG negativo, se desea que átomos de las partículas de cobre se vayan a la solución y proceda una depositación de átomos de plata sobre la superficie de las partículas de cobre. Un aspecto que se debe de cuidar para que este proceso se realice con éxito, es que la cantidad de agente reductor remanente de la reacción (13) debe ser nula o mínima después de haberse formado las nanopartículas de cobre, de lo contrario algunas nanopartículas de plata monometálicas podrían nuclearse. Esto es, habiendo agente reductor, los procesos de reducción de sal de

plata mediante borohidruro y el proceso de cementación, podrían competir y dado que la reacción de reducción a partir de la sal de plata tiene un ΔG más negativo (reacción 13), la reacción de cementación podría no efectuarse. Sin embargo, el valor de ΔG , registrado para la reacción de cementación, correspondiente a la adición de plata a cobre microestructural, podría variar por el uso de cobre nanoestructural.



$$\mathbf{\Delta G = -13.79 Kcal.} \quad (14)$$

Obtenidas las nanopartículas de Cu en solución se procedió a agregar la concentración de sal metálica (AgNO_3) lo cual se llevó a cabo de la siguiente manera:

La sal metálica de plata (AgNO_3) se diluyó en 10 ml de agua destilada, utilizando agitación magnética durante 60 minutos, dicha solución fue adicionada a las nanopartículas de Cu estando en agitación magnética, una vez dada la reacción se agregó el agente desaglomerante y finalmente, se procedió a parar la reacción agregando 30 ml de agua destilada.

II.4.-Caracterización por microscopía electrónica de transmisión.

Las muestras resultantes fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de transmisión, empleando un microscopio Phillips Tecnai F-20 (figura 2.3), cuyo filamento es de emisión de campo y trabaja a un voltaje de 200 KeV. Las técnicas analíticas empleadas fueron campo claro, oscuro, alta resolución y análisis químico (EDS).

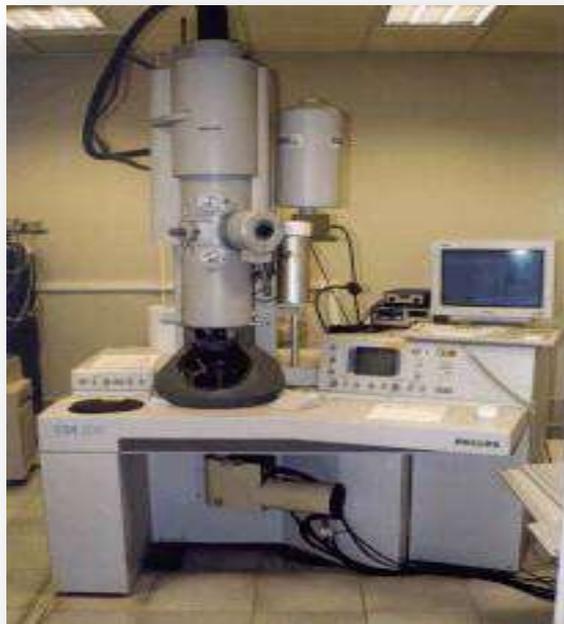


Figura II.3. Microscopio electrónico de transmisión (Phillips Tecnai F-20).

II.4.1.-Preparación de la muestra

Para la caracterización de la muestra, esta fue preparada previamente empleando la siguiente metodología (Figura II.4): utilizando un tubo capilar se recogió una porción mínima (microlitros) de la muestra, colocando una gota en una

rejilla de cobre de un tamaño de 3mm de diámetro, la cual tiene un soporte de una película amorfa de carbón, esta rejilla se deja secar aproximadamente 10 minutos a temperatura ambiente, y posteriormente es introducida al microscopio, de otro modo, si la muestra no es secada, la baja presión en el mismo causará que el agua se evapore, saliendo violentamente del espécimen y alterando la observación de la estructura de los mismos y contaminando la columna del TEM. La rejilla se coloca en un portamuestras para su introducción al microscopio a través de una cámara de vacío.



Figura II.4. Esquema de la preparación de la muestra.

CAPÍTULO III

RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados derivados de la síntesis química por reducción de la sal precursora cloruro de cobre hidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) utilizando como agente reductor el borohidruro de sodio (NaBH_4) y como agente desaglomerante el polivinilpirrolidona (PVP).

Los resultados se presentan de la siguiente manera; en primer lugar, una sección ilustra la morfología y los tamaños obtenidos usando concentraciones altas de sal precursora y a una temperatura de reacción de 30, 40 y 50 °C. Una segunda sección muestra los resultados que se obtuvieron cuando se realizó la síntesis a temperatura ambiente y usando bajas concentraciones de sal metálica. Por último, una tercera sección, corresponde a los resultados generados de la síntesis de partículas bimetálicas Cu-Ag a través del método de cementación con una variación en la concentración de Ag.

III.1. -Síntesis de partículas utilizando temperatura y altas concentraciones de precursor.

La figura III.1. Presenta imágenes de campo claro obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión (MET) para una relación de sal precursora a

agente reductor igual a 0.16, una concentración de sal igual a 2.43 M y 0.9 M de PVP adicionado.

En los incisos 1a-b se observan partículas con tamaños mayores a $1\mu\text{m}$ cuya morfología es aproximadamente rectangular, las cuales se encuentran aglomeradas. En los incisos 1c-d se muestran imágenes a mayores ampliaciones que denotan la presencia de cristales rectangulares, estos pueden notarse en la imagen, por causa de las diferencias de contraste por espesor en donde unos cristales aparecen más oscuros por el espesor y otros más claros.

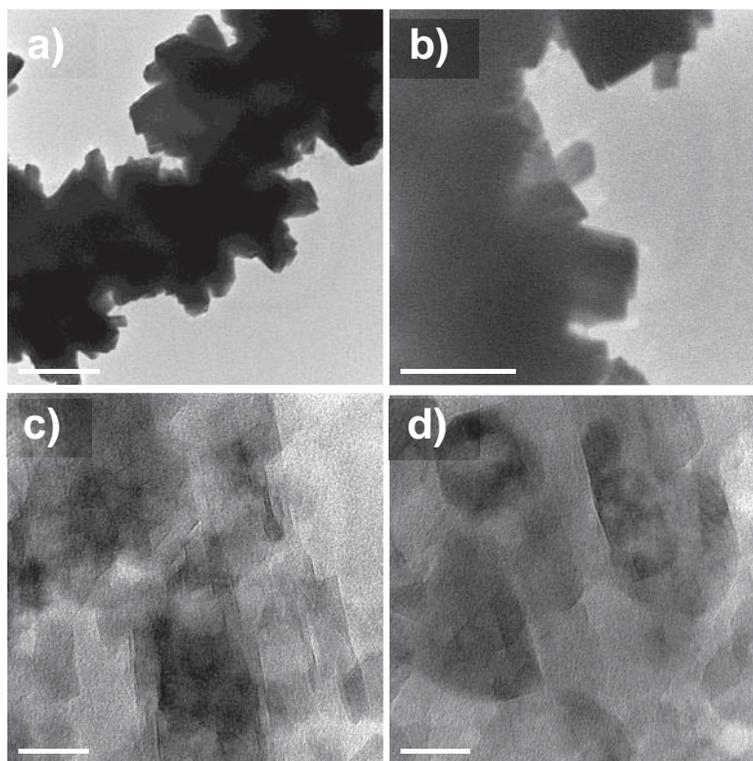


Figura III.1. a) y b) Imágenes de campo claro; c) y d) campo claro a mayores ampliaciones. Utilizando una relación de sal precursora a agente reductor igual a 0.16.

La figura III.2 muestra una imagen de alta resolución (MET) de uno de los cristales ilustrados en la figura III.1c. La distancia entre los planos mide 2.25 \AA la cual aproximadamente pertenece a la distancia 2.3 \AA del óxido de cobre (CuO) cuya estructura es monoclinica y sus parámetros de red son $a=4.689 \text{ \AA}$, $b=3.42 \text{ \AA}$, y $c=5.13 \text{ \AA}$ $\beta=99.57^\circ$. (Tarjeta 00-089-5899)

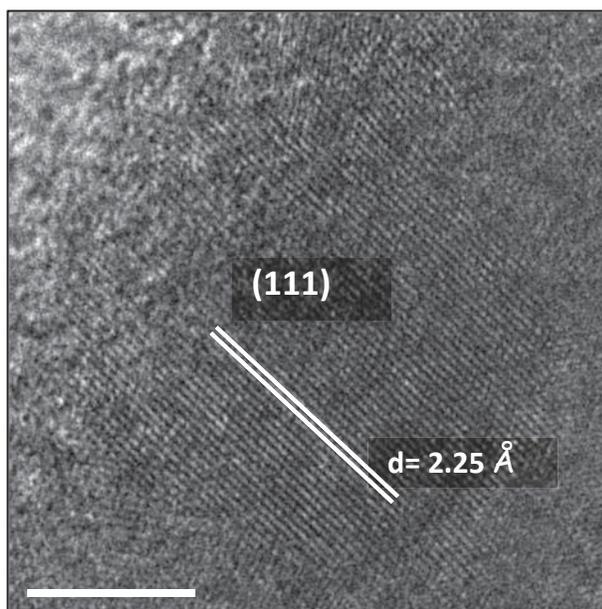


Figura III.2. Imagen obtenida por HRTEM de los cristales, mostrando los planos (111) correspondiente al óxido de cobre (CuO).

Estos resultados sugieren que al utilizar una temperatura de 50°C comparada con la temperatura ambiente, la velocidad de reducción es más rápida, debido a esto las partículas tienden a crecer por encima del estado nanométrico además de aglomerarse y oxidarse. En la literatura ha sido reportado que las partículas de cobre se oxidan fácilmente^[92], en la presente investigación al utilizar una temperatura de 50°C para la reacción de reducción se considera que se favorece

con esa velocidad, la oxidación de las partículas, el crecimiento y su aglomeración inmediatamente antes de la adición del PVP de acuerdo con la metodología experimental aquí empleada. Otro factor que quizá influya en el crecimiento excesivo de las partículas, es la cantidad de sal empleada, la cual fue excesiva para las actuales condiciones de reducción, en este caso una excesiva condición de sobresaturación conduce a una mayor velocidad de nucleación y por lo tanto la etapa de crecimiento antes de la adición del PVP se prolonga lo que conlleva a la obtención de grandes partículas. Dadas estas condiciones al haber un crecimiento rápido de las partículas, la cantidad adicionada de PVP en el proceso no impidió la aglomeración de estas.

La figura III.3. a) y b) muestra imágenes de campo claro obtenidas por TEM de las partículas de Cu después de la síntesis química, empleando 8.8M de sal y una relación de sal a agente reductor igual a 73 efectuando la reacción a 50°C. A esta muestra le fue adicionada una cantidad de 0.9M de PVP. Así mismo, en estas imágenes se observa un exceso de sal, notada por los residuos como líneas generados a la hora del secado de la muestra. La figura 3c es el histograma que ilustra el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas de los incisos a) y b). Se observan partículas cuyo tamaño promedio es de 730 nm, con una amplia distribución de tamaños que va desde 200nm a 1 μ , aunque se presentan partículas con una mayor frecuencia en un rango de 600 a 800 nm, la mayoría de las mismas tiene una morfología semiesférica, y se encuentran dispersas.

El análisis realizado por microscopia a estas muestras sugiere que la cantidad utilizada de sal fue excesiva, con respecto al agente reductor cuya concentración fue 0.12 M, en primer lugar, esto queda denotado por la presencia de sal sobre la película de carbón amorfo durante la preparación de esta muestra, en

segundo lugar, las partículas reducidas presentan tamaños que se encuentran lejos del rango nanométrico (1-100 nm), es decir, el incremento de la concentración de la sal conlleva a un crecimiento excesivo de las partículas de Cu.

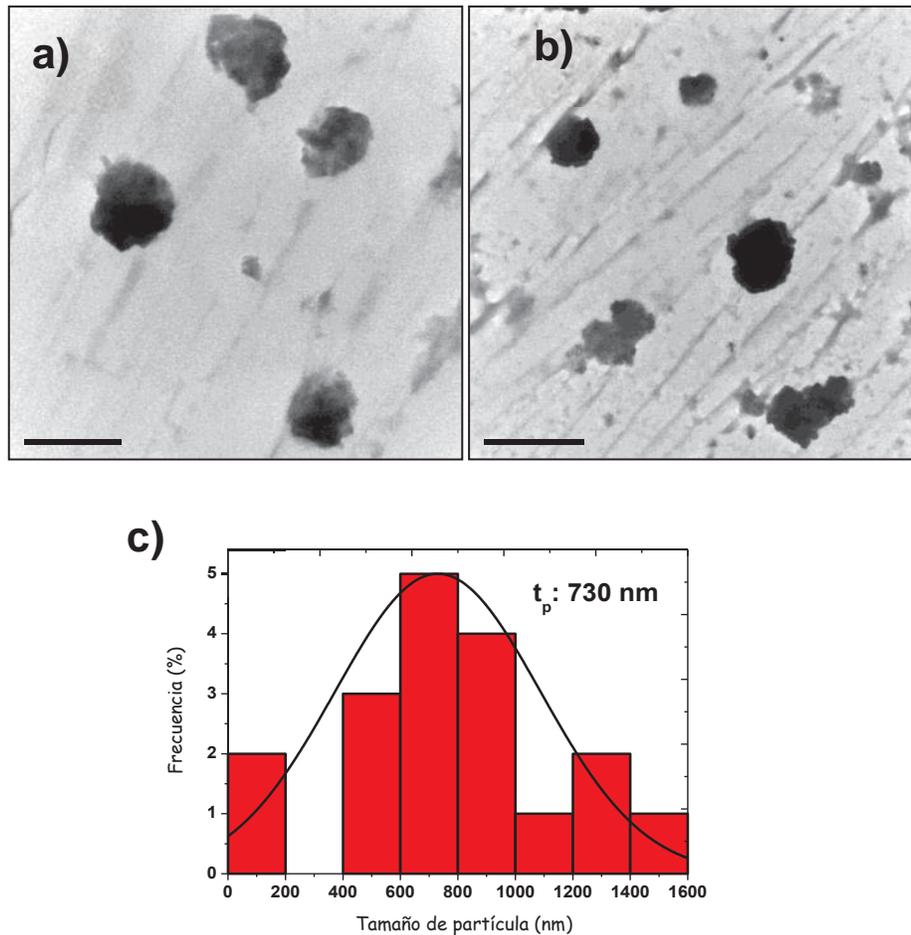


Figura III.3. a) y b) Imágenes de campo claro de las partículas de Cu, empleando una relación de sal a agente reductor igual a 73, efectuando la reacción a 50°C. y adicionando 0.9M de PVP. c) histograma que muestra el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas.

Similar a la muestra de la figura III.1, la reacción de reducción en la figura III.3 se efectúa con temperatura de 50°C, lo que sugiere, una mayor velocidad de

reducción de las partículas que, por ejemplo en condiciones ambientales, esto implica que la agregación molecular o el crecimiento secundario fue mayor, induciendo a un crecimiento excesivo de las partículas.

Como se observa sigue dominando una velocidad rápida de reacción, la que conlleva no solo al crecimiento excesivo de las partículas sino también posiblemente a su oxidación, esta aseveración, parte de que las partículas con mayor tiempo para el crecimiento quedan relativamente, más tiempo expuestas a la atmósfera oxidante y por lo tanto pueden oxidarse. A diferencia de la muestra de la figura III.1, las partículas no se encuentran aglomeradas, en este caso la cantidad de agente reductor fue menor. De esta forma, dado el exceso de sal, todo el agente reductor fue utilizado aquí y la presencia de una menor cantidad de partículas lo denota.

La figura III.4. Muestra los resultados obtenidos para un espécimen empleando 8.8M de sal y una relación a agente reductor igual a 73, efectuando la reacción a 50°C y agregando 0.9M de PVP, como se podrá notar, comparando esta muestra y las correspondientes a la figura III.3. Fueron sintetizadas bajo las mismas condiciones salvo por la demora, en esta última, en la adición del PVP que se agregó después de 5 minutos. Estos experimentos se realizaron con la finalidad de conocer el efecto del desaglomerante en el crecimiento de los sólidos. Los resultados se muestran en las imágenes de campo claro de los incisos a) y b), adicionalmente se presenta el tamaño promedio y la distribución de tamaño de estas partículas en la misma figura en el inciso c).

Como se aprecia en la figura III.4 las partículas tienen una morfología en forma de estrellas cuyo crecimiento es preferencial. El tamaño promedio de estas morfologías es de 638 nm y presentan una distribución de tamaño amplio. Las

partículas no presentan aglomeración (individuales) y se encuentra que las dimensiones de sus protuberancias están dentro del rango nanométrico.

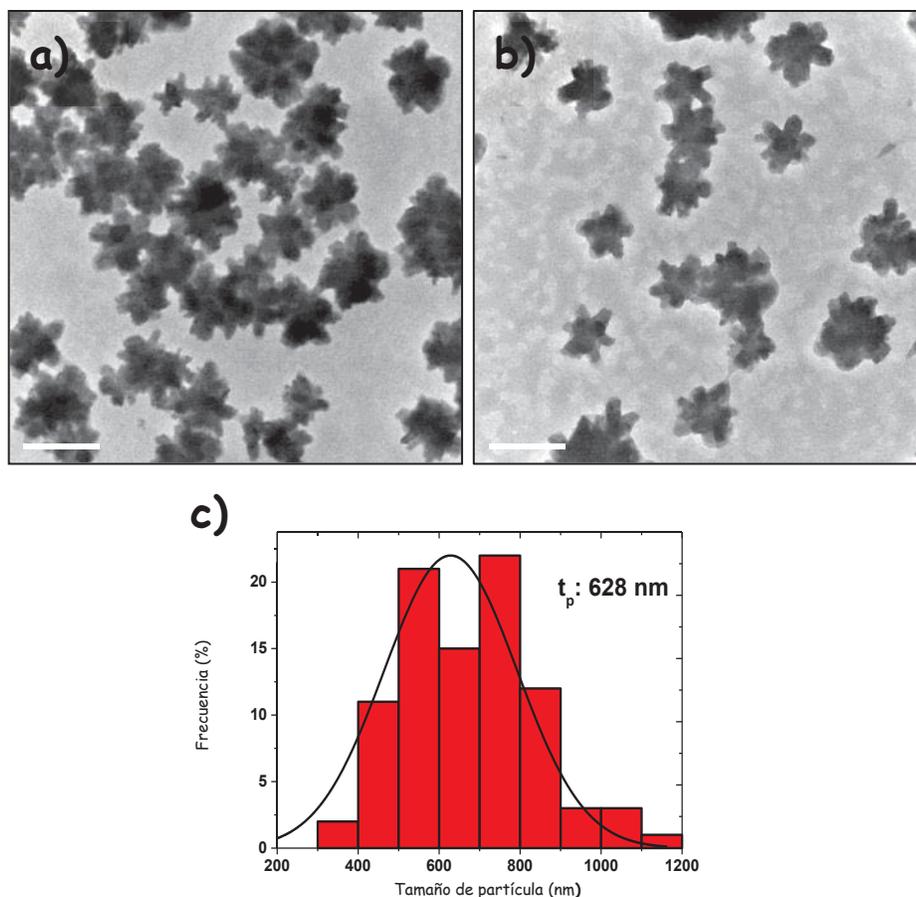


Figura III.4. a) y b) Imágenes de campo claro de las partículas usando una relación de sal a agente reductor igual a 73, efectuando la reacción a 50°C y agregando 0.9M de PVP. c) histograma que muestra el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas.

La figura III.5. a) corresponde a una imagen de campo claro a mayores ampliaciones, en donde se puede apreciar más claramente el crecimiento morfológico y el tamaño de las protuberancias de las partículas con una forma parecida a una estrella. En esta figura III.5 también se aprecia que el crecimiento de los brazos fue aproximadamente simétrico lo que sugiere que se trata de un

policristal, por otro lado, brazos no simétricos (figura III.5b) también se encuentran presentes indicando el crecimiento de dos o más núcleos intercalados como consecuencia de una aglomeración de cristales. La figura III.5 c) corresponde a una imagen de contraste Z (HAADF) de una partícula individual cuya imagen de campo claro se presenta en la figura III.5 d). En la imagen de HAADF se aprecia un contraste en los picos de la partícula, mientras que un mayor contraste se observa en el centro de las mismas.

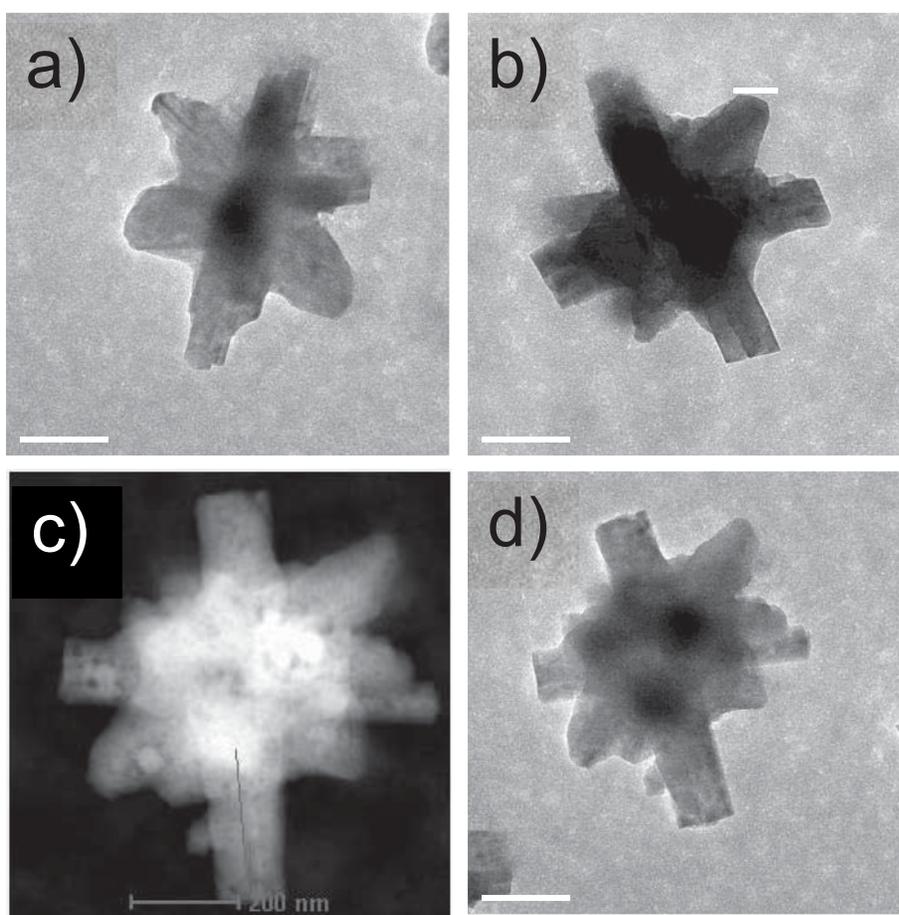


Figura III.5. a) y b) Imágenes de campo claro a mayores ampliaciones de las partículas producidas en la figura III.4 utilizando 8.8M de sal y una relación de sal a agente reductor igual a 73, efectuando la reacción a 50°C y agregando 0.9M de PVP., c) imagen de composición y d) campo claro de la imagen en c).

Este comportamiento es normal en partículas individuales, en donde en las zonas más delgadas la intensidad por transmisión de los electrones es menor mientras que en las zonas más gruesas, se dispersan más conduciendo a una zona de mayor contraste.

Otro aspecto que quizás tiene influencia en el crecimiento de estas partículas es que el proceso de crecimiento secundario de las mismas, el cual es llamado la aglomeración de Oswald, se dejó que procediera durante 5 minutos.

La figura III.6 y III.7 muestran los resultados obtenidos para un espécimen empleando una relación de sal a agente reductor igual a 66, utilizando 7.92 M de sal metálica, esta reacción se efectuó a 40°C, adicionando 0.9 M de PVP el cual fue adicionado con 5 minutos de demora para el caso de la figura III.7 comparada con la figura III.6

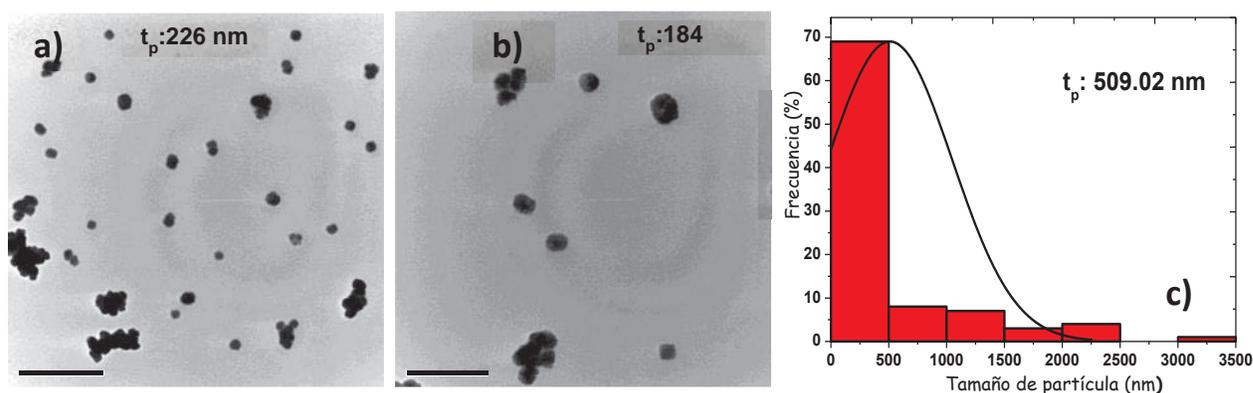


Figura III. 6. a) y b) Imágenes de campo claro de las partículas de Cu con una relación de sal a agente reductor igual a 66. Reacción efectuada a 40°C, adicionando 0.9 M de PV, c) histograma que muestra el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas.

Obteniendo para el primer caso partículas con una morfología esférica y un tamaño promedio de partícula de 509nm y en lo que respecta al segundo caso se obtuvo partículas con morfología semejante a una estrella y tamaño promedio de 916 nm

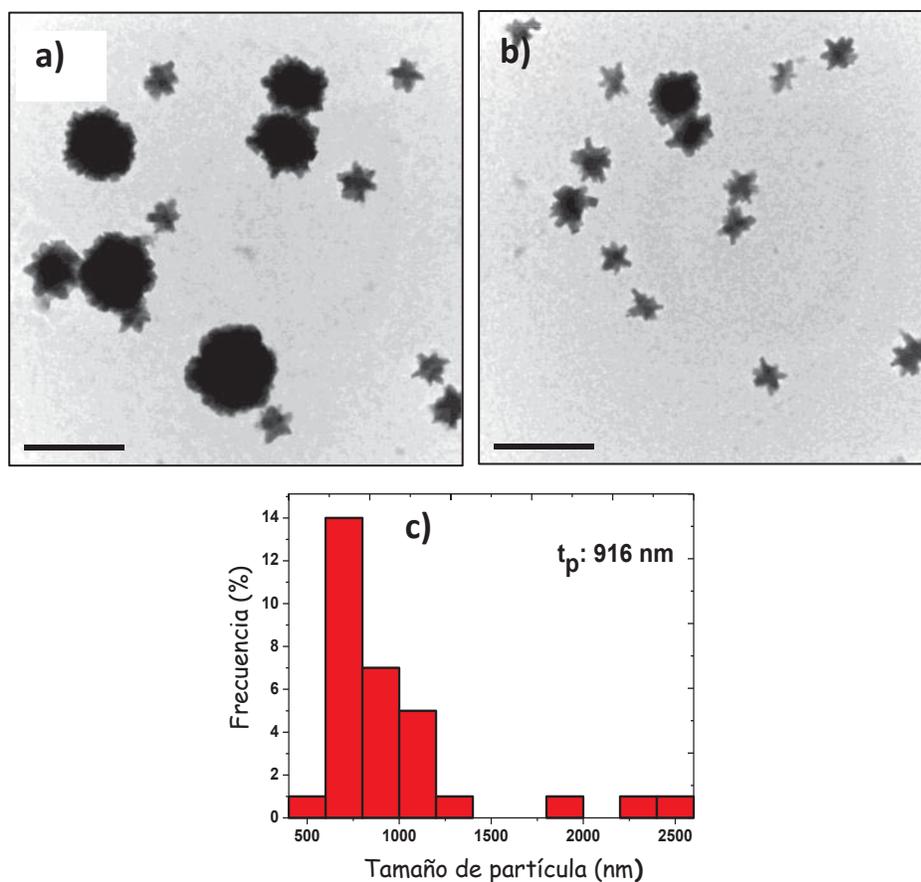


Figura III.7 a) y b) Imágenes de campo claro de las partículas de Cu utilizando una relación de sal a agente reductor igual a 66, esta reacción se efectuó a 40°C, adicionando 0.9 M de PVP el cual fue adicionado con 5 minutos de demora c) histograma que muestra el tamaño y la distribución.

La figura III.8 y III.9 muestran los resultados obtenidos para el caso donde se procedió a utilizar una relación de sal a agente reductor igual a 61, empleando 7.33 M de sal metálica, esta reacción se efectuó a 30°C, adicionando 0.9 M de PVP el cual fue adicionado con 5 minutos de demora para el caso de la figura III.9 comparada con la figura III.8. En esta síntesis se obtuvieron partículas con una morfología semiesférica, sin embargo, son partículas con un tamaño muy grande que superan 1micra lo cual no es el objetivo del presente trabajo.

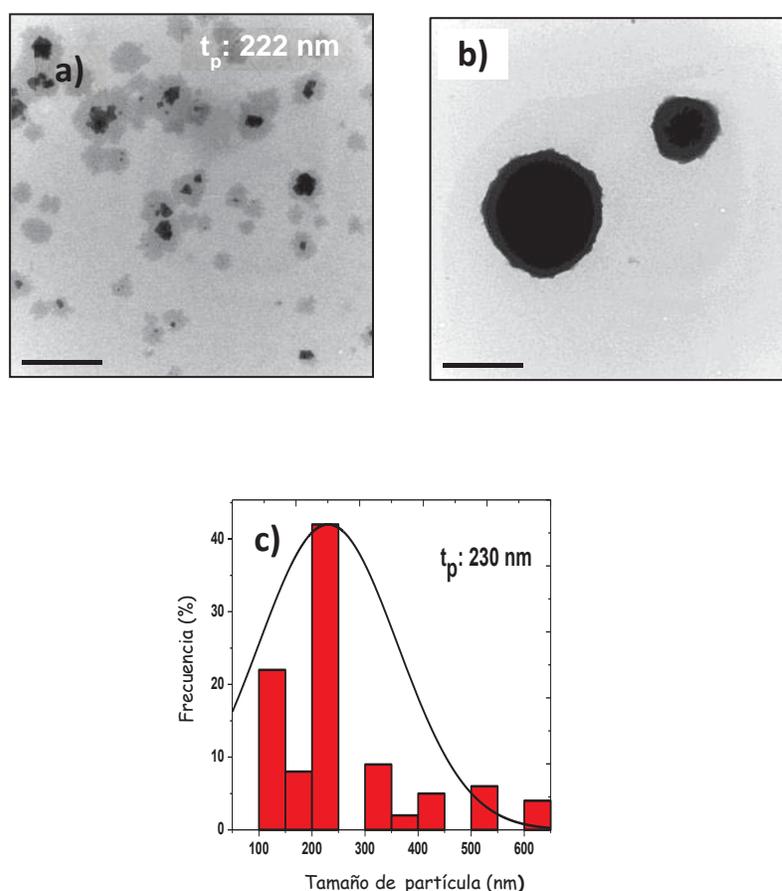


Figura III.8. a) y b) Imágenes de campo claro de las partículas de Cu para una relación de sal a borohidruro de 61. c) histograma que muestra el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas

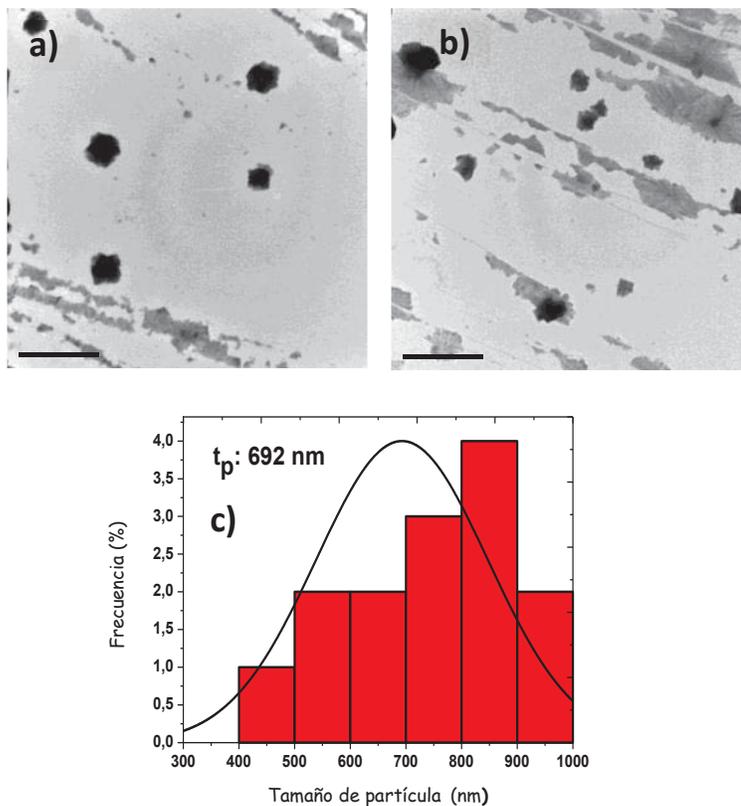


Figura III.9. a) y b) Imágenes de campo claro de las partículas de Cu utilizando una relación de sal a borohidruro de 61. Adicionando 0.9M de pvp con una demora de 5 minutos, c) histograma que muestra el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas.

III.2.-Síntesis de partículas a temperatura ambiente y bajas concentraciones de precursor.

Del análisis de los resultados de la sección III.1 fue determinado que conforme aumenta la temperatura, incrementa de manera considerable la velocidad de reducción de la sal de Cu, lo que resulta en un crecimiento excesivo no homogéneo y contribuye con la oxidación del material. Asimismo los resultados obtenidos nos indican que grandes relaciones de sal a agente reductor influyen de igual forma en el tamaño de las partículas reducidas y aparentemente las condiciones de sobresaturación de sal a alta temperatura conlleva a la precipitación de la sal, cuando la solución regresa a las condiciones de equilibrio. Por todo esto, se optó por efectuar la síntesis de las partículas utilizando bajas concentraciones de sal, agente reductor y temperatura ambiente.

La figura III.10. Presenta imágenes en campo claro con su respectivo histograma de los productos obtenidos para una relación sal-agente reductor igual a 1.1, empleando una concentración de sal igual a 0.01M, adicionando 0.01M de PVP. Cada una de estas imágenes presenta el tamaño promedio de partícula obtenido directamente sobre la imagen, en donde se aprecia que para estas condiciones de síntesis hay una substancial reducción en el tamaño de partícula alcanzando estas la escala nanométrica y con una morfología semiesférica. También se aprecia que las partículas se encuentran principalmente dispersas, lo que indica un efecto favorable en la cantidad adicionada del agente desaglomerante. De esos histogramas se puede notar una distribución bimodal de tamaño de partícula la primera distribución con un 70% cae en el rango nanométrico y la segunda distribución fuera del rango nanométrico corresponde a un 30%.

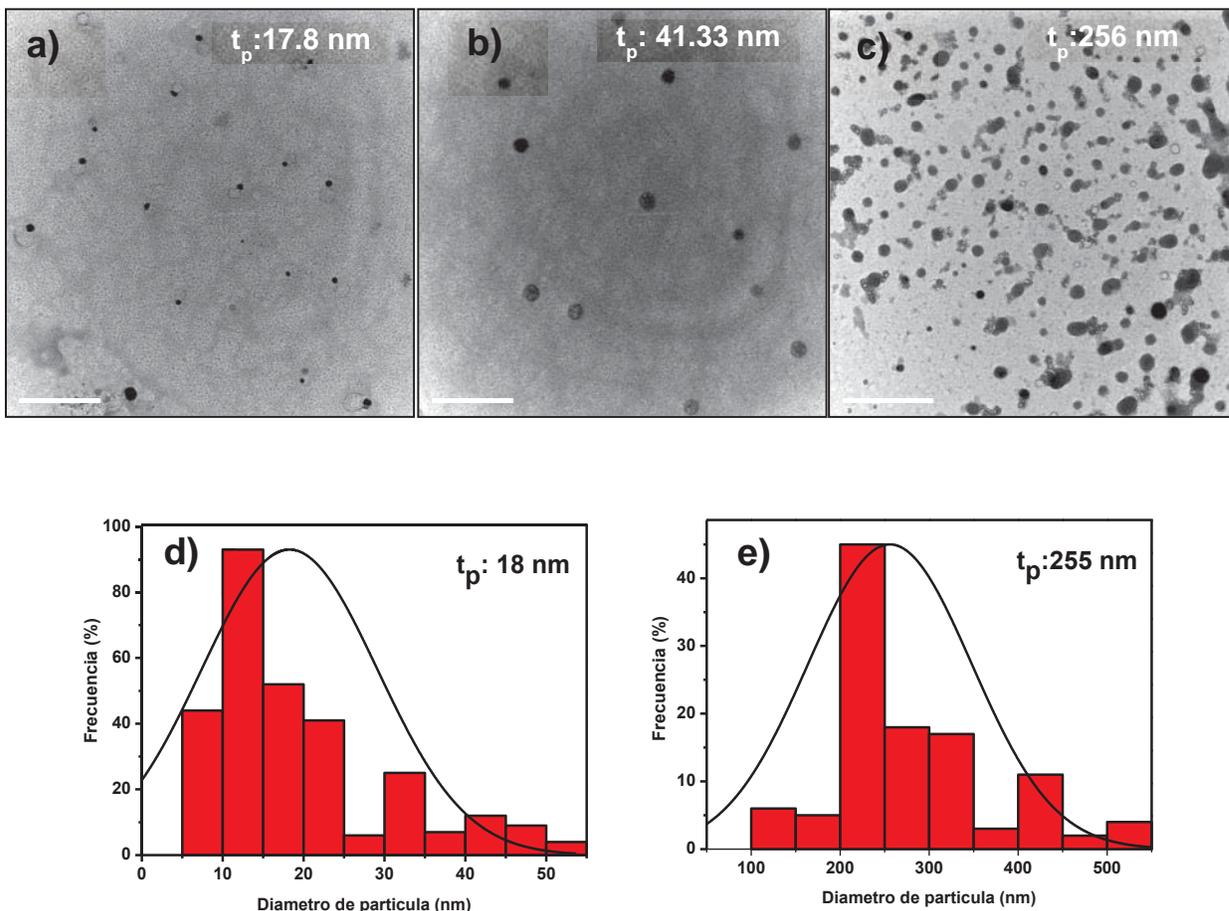


Figura III.10. a) - c) Imágenes de campo claro obtenidas de la síntesis de partículas de Cu. d)-e) Muestran el tamaño promedio y distribución de tamaño de las partículas. Relación sal-agente reductor igual a 1.1 , adicionando 0.01M de PVP.

En la figura III.11. Se presenta el análisis químico efectuado a estas partículas en donde se puede notar que aparecen los picos correspondientes a los elementos Cu, O y C. Este último proviene de la película del soporte del portamuestras. Ya se ha mencionado en la sección anterior que las partículas de cobre se oxidan fácilmente en contacto con el aire por lo tanto es posible que las partículas presente una pequeña capa superficial de óxido de Cu, sin embargo los

resultados posteriormente presentados de los estudios de alta resolución deberán confirmar este hecho.

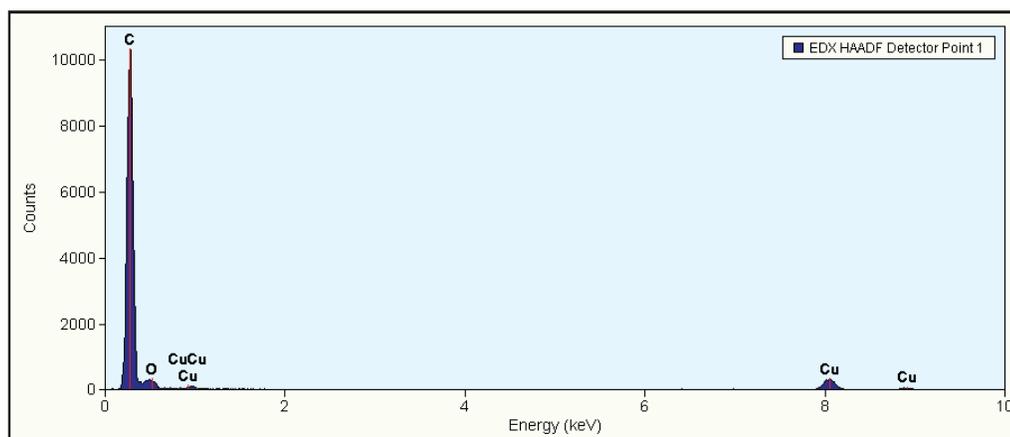


Figura III.11. Análisis químico efectuado por EDS de las partículas de Cu.

Los tamaños de partícula obtenidos para esta concentración (figura III.1) sugieren un mejor balance entre la cantidad de sal utilizada y la cantidad de agente reductor, para la obtención de partículas en un rango nanométrico. De esta forma, los experimentos posteriores fueron realizados utilizando concentraciones relativamente bajas de sal y concentraciones relativamente altas de agente reductor, particularmente la relación utilizada para estos experimentos fue igual a 1.1 que en comparación a la próxima anterior relación es 70 veces menor (73). Con respecto al desaglomerante(PVP), se puede decir que la cantidad empleada fue 10 veces menor al caso anterior en donde la concentración de sal era mayor y se aprecia una dispersión (no aglomeración) aceptable entre las partículas por lo que se considera que la cantidad utilizada fue adecuada.

La figura III.12. muestra imágenes de campo claro (TEM) e histograma de las partículas de cobre reducidas empleando 0.01M de sal y 0.02M de borohidruro, por lo tanto siendo una relación de sal a agente reductor igual a 0.5, agregando 0.005M de agente desaglomerante. En cada una de las imágenes de esta figura se indica en la parte superior el tamaño promedio de partícula obtenido. Como puede ser notado estos tamaños promedio de partícula caen dentro del rango nanométrico por lo que este trabajo se acerca al cumplimiento de uno de los objetivos planteados.

El tamaño y la distribución de tamaños pueden ser mejor apreciadas en el histograma correspondiente, en donde se encuentra que el tamaño promedio de partícula bajo estas condiciones fue de 42 nm, obteniéndose una distribución de tamaño de partícula muy amplia con una fracción pequeña de partículas aun fuera del rango nanométrico. Una distribución amplia del tamaño de partícula se obtiene cuando el proceso alcanza la maduración de Oswald en este las partículas se aglomeran formando partículas más grandes y núcleos pequeños tienden a disolverse, particularmente esto sucede cuando los reactivos se están agotando. De estas micrografías se aprecia que la forma de las partículas no es estrictamente esférica lo que sugiere un crecimiento secundario de las mismas, de igual forma, el histograma indica que una alta frecuencia de partículas presentan tamaños entre 1 y 10 nm, situaciones que permiten afirmar que el proceso de síntesis alcanzó la maduración de Ostwald.

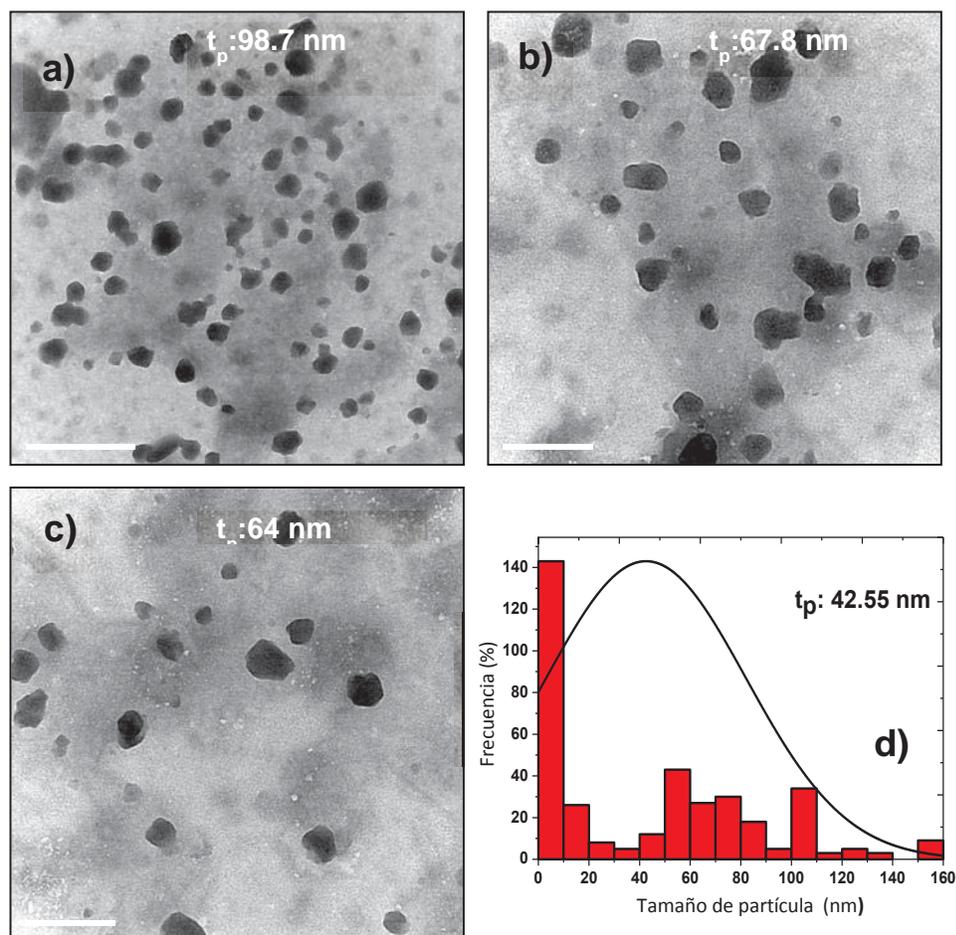


Figura III.12. Imágenes de campo claro e histograma de las partículas de cobre reducidas empleando 0.01M de sal y 0.02M de borohidruro.

La técnica de HAADF nos permite hacer un estudio de contraste donde puede ser observada la intensidad en la imagen, la cual depende del número atómico de la muestra observada. La figura III.13 es una imagen de HAADF obtenida a las muestras de las partículas de cobre (ver figura III.12) donde el contraste más

luminoso corresponde a las nanopartículas de cobre, lo cual corrobora la existencia de estas.

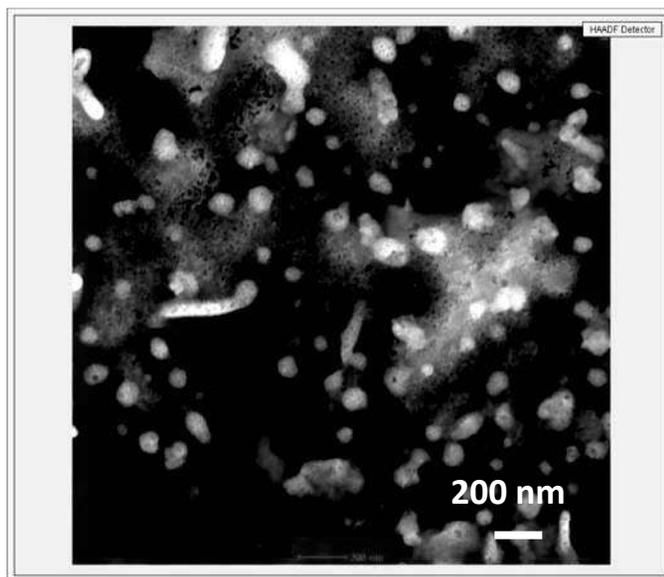


Figura III.13. Imagen de HAADF de las partículas de cobre, empleando 0.01M de sal y 0.02M de borohidruro.

La Figura III.14. Corresponde a los productos obtenidos de la síntesis por reducción utilizando una concentración de sal de 0.01M, una concentración de borohidruro igual a 0.02M y una adición de surfactante igual a 0.01M, calculándose que la relación de sal a borohidruro fue de 0.5. Estas imágenes fueron obtenidas por la técnica de campo claro (TEM), y presentan una morfología aproximadamente esférica y clara evidencia de partículas con un rango de tamaño nanométrico, cuyo tamaño promedio es de 4.3 nm aunque con una mayor frecuencia de partículas de 5.5 nm.

Los resultados para este caso, indican que el objetivo de la obtención de partículas nanométricas de cobre ha quedado aquí cabalmente cumplido. Otra observación que se puede puntualizar es que las partículas aparecen con muy buena distribución, dado que la aglomeración notada es nula, lo que indica que la cantidad de agente desaglomerante utilizado fue la correcta.

El pequeño tamaño de estas nanopartículas sugiere que se encuentran clasificadas dentro de las llamadas "puntos cuánticos", debido a que todas sus propiedades se gobiernan por la mecánica cuántica. De igual forma, el tamaño promedio tan pequeño obtenido sugiere que la velocidad de nucleación fue rápida generando una gran cantidad de núcleos cuyo radio crítico de tamaño fue igualmente pequeño, para convertirse posteriormente en partículas estables. Por otro lado, la velocidad de crecimiento, dado el tamaño tan pequeño, fue lenta. La mayor cantidad de PVP aquí empleada, con respecto a la muestra anterior en donde se usó 0.005M influyó en el tamaño de las partículas impidiendo un crecimiento por agregación de unas partículas con otras como es el caso de la concentración anterior.

La figura III.15, muestra imágenes de campo claro (TEM) correspondientes a las partículas obtenidas por síntesis química utilizando concentraciones iguales a 0.01M de sal metálica y 0.02M de borohidruro, adicionando 0.01M de agente desaglomerante (PVP). Como se podrá notar las concentraciones para esta muestra fueron idénticas a las concentraciones utilizadas en la muestra III.14, sin embargo, una diferencia en el procedimiento de síntesis fue aplicada, la cual consistió en ver la influencia de la agitación excesiva del PVP, obteniéndose mejor dispersión entre las partículas.

En las imágenes se observan partículas nanométricas con una morfología esférica y un tamaño promedio igual a 5nm, la distribución de tamaño de estas partículas y la dispersión fueron adecuadas por tanto las condiciones de agitación (120 rev/min durante 60 min) utilizadas en uno u otro caso demuestran que son adecuadas para la dispersión del agente desaglomerante en el medio de reacción (agua).

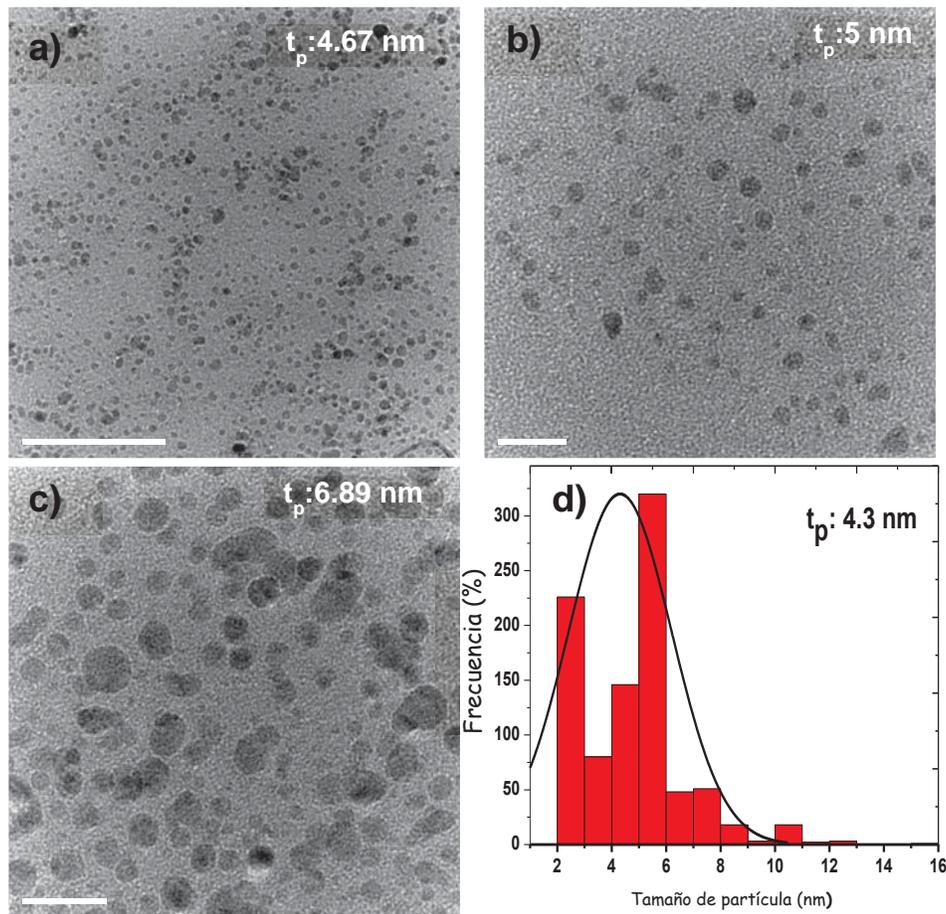


Figura III.14. Imágenes de campo claro (TEM) e histograma que evidencian la presencia de partículas con un rango de tamaño nanométrico, para una relación de sal a agente reductor igual a 0.5.

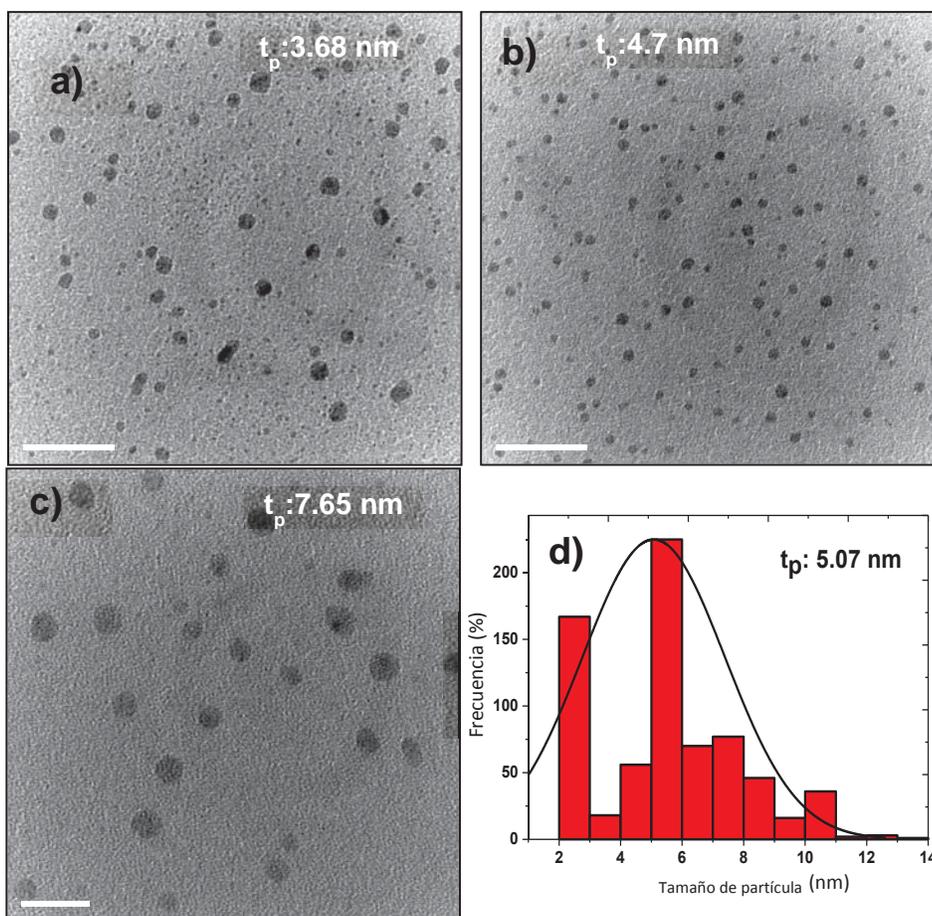
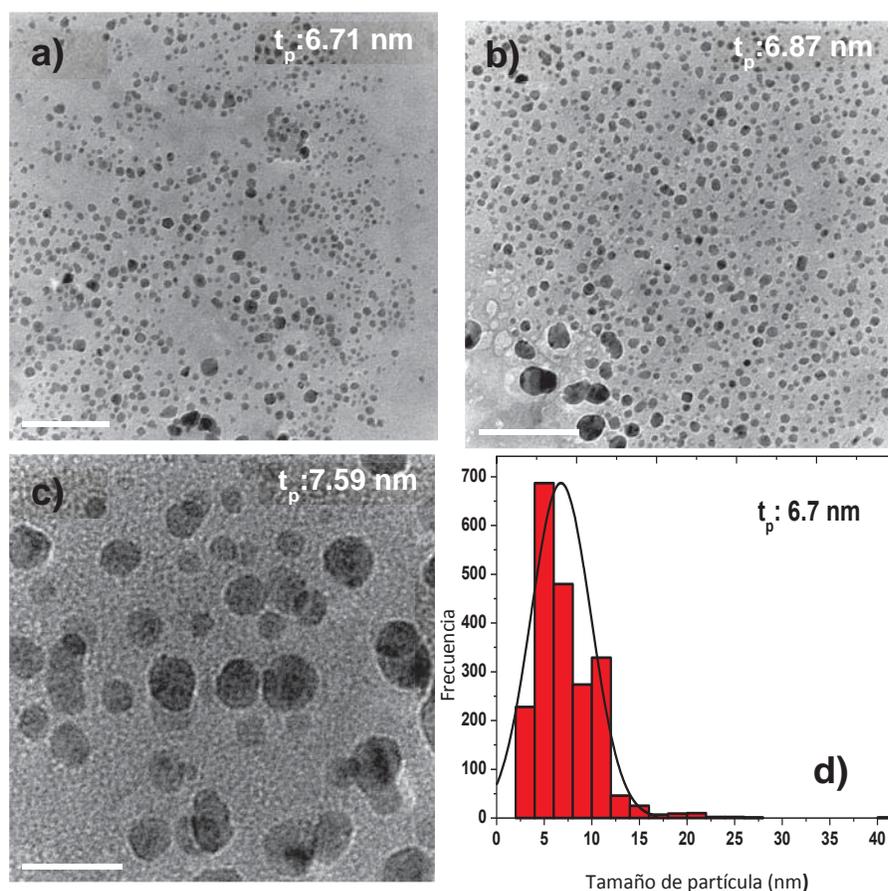


Figura III.15. a)-c) Imágenes de campo claro (TEM) ,d) histograma que muestra el tamaño y distribución de partícula obtenido para una concentración de sal igual a 0.01M Y una concentración de borohidruro igual a 0.02M.

La figura III.16 presenta imágenes de campo claro (TEM) correspondientes a las nanopartículas de cobre, obtenidas utilizando una concentración de sal metálica igual a 5.6M, una concentración de borohidruro de 11.2M y adicionando 0.90M de PVP, por lo tanto, la relación de sal a borohidruro fue de 0.5. Es importante señalar que esta concentración de sal es substancialmente mayor con respecto a las cuatro anteriores composiciones tratadas, y el objetivo de la misma, fue corroborar según los estudios de síntesis que al conservar la relación de sal precursora a agente

reductor, siendo de 0.5, es posible obtener las nanopartículas de cobre, ya que, no dependen directamente de la cantidad de sal precursora utilizada. Como se aprecia en las imágenes de la figura III.16, los productos obtenidos caen dentro del rango nanométrico y ocupan tamaños promedio de partícula similares a los de las muestras de la figura III.15, por lo tanto, la relación de sal a agente reductor igual a 0.5 es correcta para obtener nanopartículas de Cu independientemente de la cantidad de sal que se haya utilizado. Asimismo, las partículas muestran una morfología esférica, cuyo tamaño promedio obtenido del histograma correspondiente, es igual a 6.7 nm en un rango de distribución de tamaño de 1 a 20nm.



III.16.a)-c) Imágenes de campo claro (TEM) utilizando una relación de sal a agente reductor de 0.5, d) histograma que muestra el tamaño y distribución de partícula.

III.3. -Estructura y morfología de las partículas, mediante la técnica de alta resolución (HREM)

La figura III.17 y III.18 presentan imágenes de alta resolución que corresponden a los productos obtenidos para una relación sal-agente reductor igual a 1.1 M, empleando una concentración de sal igual a 0.01M, adicionando 0.01M de PVP. Estas partículas fueron analizadas previamente mediante las técnicas de campo claro, en donde se había manifestado que las partículas eran semiesféricas, tal y como se aprecia de estas imágenes.

Los presentes estudios denotan que las partículas son semiesféricas. En particular la figura III.17 muestra una cuyo tamaño corresponde aproximadamente a 30nm. Esta partícula muestra una resolución entre líneas igual a 2.06 Å siendo esta aproximadamente igual a la distancia de 2.08 Å que corresponde a los planos cuyos índices de Miller son (111) del cobre. De la misma forma, se encuentra una distancia entre líneas de 1.87 Å que aproximadamente corresponde a la distancia de 1.8Å° perteneciente a los planos (200) del cobre. Por lo tanto, estos resultados confirman la síntesis de las nanopartículas de Cu para estas condiciones experimentales. Además, se observó que para esta relación sal-agente reductor una distribución bimodal que es también aquí representada, como se puede observar en la figura III.10. En esta figura, también se puede notar que las partículas pequeñas están en esa imagen en un rango de 3 a 5nm, este tamaño corresponde a las partículas denominadas puntos cuánticos. La presencia de una distribución bimodal supone el inicio del proceso de maduración de Oswald.

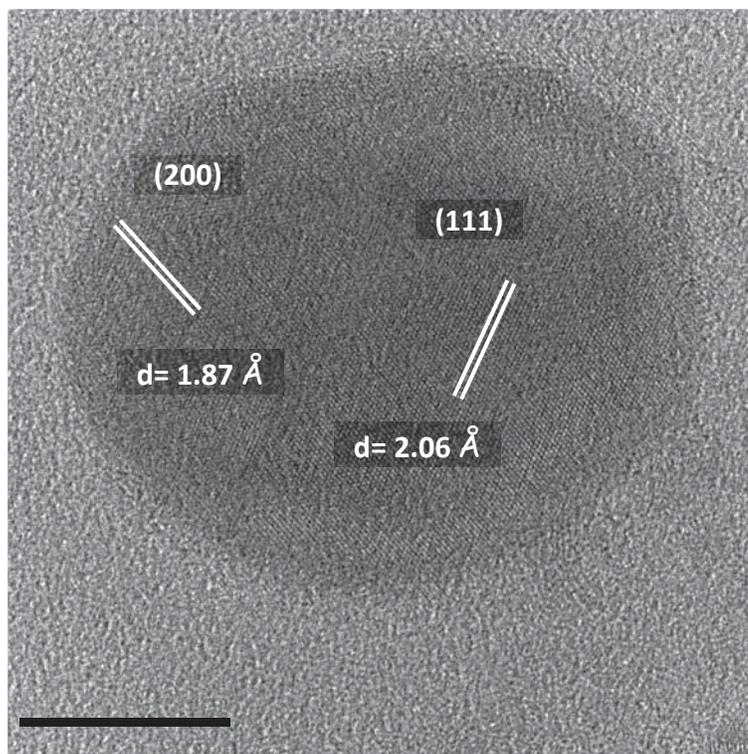


Figura III.17. Imagen de alta resolución de nanopartículas de Cu

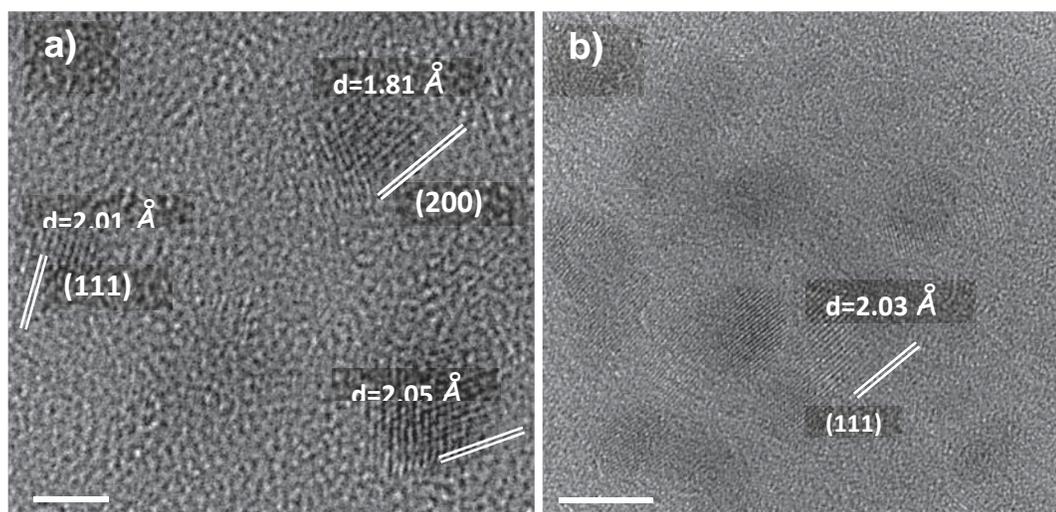


Figura III.18. Imágenes de alta resolución de nanopartículas de cobre para una relación sal a agente reductor igual a 1.1 M

La Figura III.19, corresponde a las imágenes de alta resolución de los productos obtenidos de la síntesis por reducción utilizando una concentración de sal de 0.01M, una concentración de borohidruro igual a 0.02M y una adición de surfactante igual a 0.01M, deduciéndose que la relación de sal a borohidruro fue de 0.5.

Estas imágenes confirman una morfología aproximadamente esférica de partículas con un tamaño de 5nm aproximadamente. En general, las partículas presentan una estructura del tipo cúbica centrada en las caras (FCC), ubicando algunas de ellas del tipo de simple macla (STP). Las distancias entre sus planos indican una orientación preferente en la mayoría de las partículas aproximadamente a lo largo de la dirección [110] dada la presencia de las distancias interplanares pertenecientes al plano (111).

La figura III.20. Presenta imágenes de alta resolución ahora correspondientes a las nanopartículas de cobre, obtenidas utilizando una concentración de sal metálica igual a 5.6M, una concentración de borohidruro de 11.2M y adicionando 0.90M de PVP, por lo tanto, la relación de sal a borohidruro fue de 0.5. Como se aprecia en las imágenes de los incisos a)-d), las partículas en general muestran una morfología semiesférica con un tamaño de 10 y 15nm las cuales presentan una estructura del tipo de simple macla (STP). Otras partículas con una morfología parecida a un elipsoide se presentan en los incisos e) y f) de la figura III.20 cuya estructura indica que pertenecen al tipo de múltiple macla (MTP). El tamaño de estas partículas es mayor siendo aproximadamente de 35nm de largo por 15nm de ancho inciso e). Este tipo de partícula se presenta indistintamente del tamaño como puede ser observado en el inciso f), en donde la partícula es claramente pequeña con un tamaño de 7nm. En todos los casos estas partículas presentan distancias interplanares que corresponden a las distancias del cobre, por

lo que estos resultados confirman los presentados en las secciones anteriores con respecto a la presencia de nanopartículas de cobre.

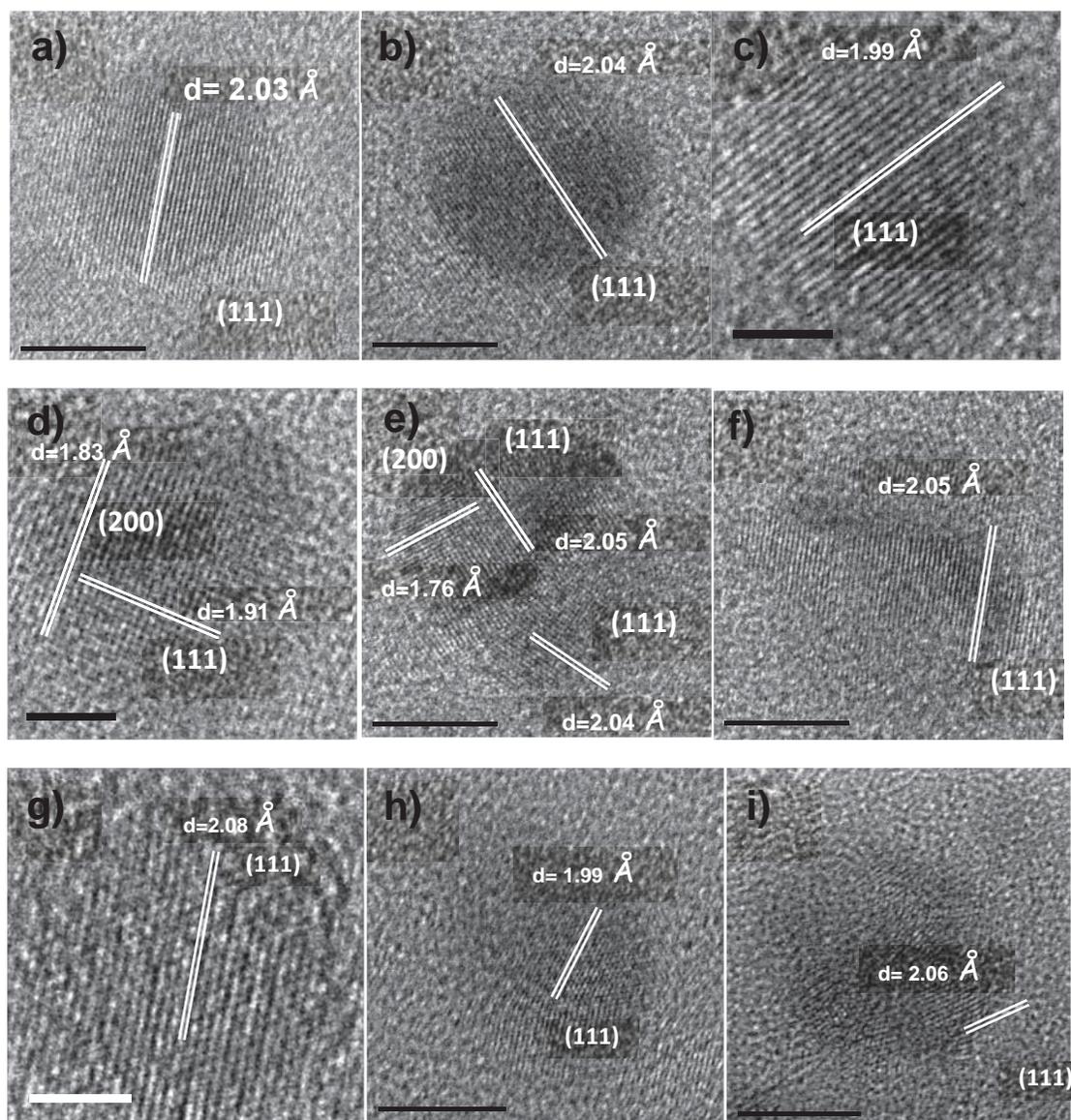


Figura III.19. Imágenes de alta resolución de nanopartículas de cobre para una relación sal a agente reductor igual a 0.5

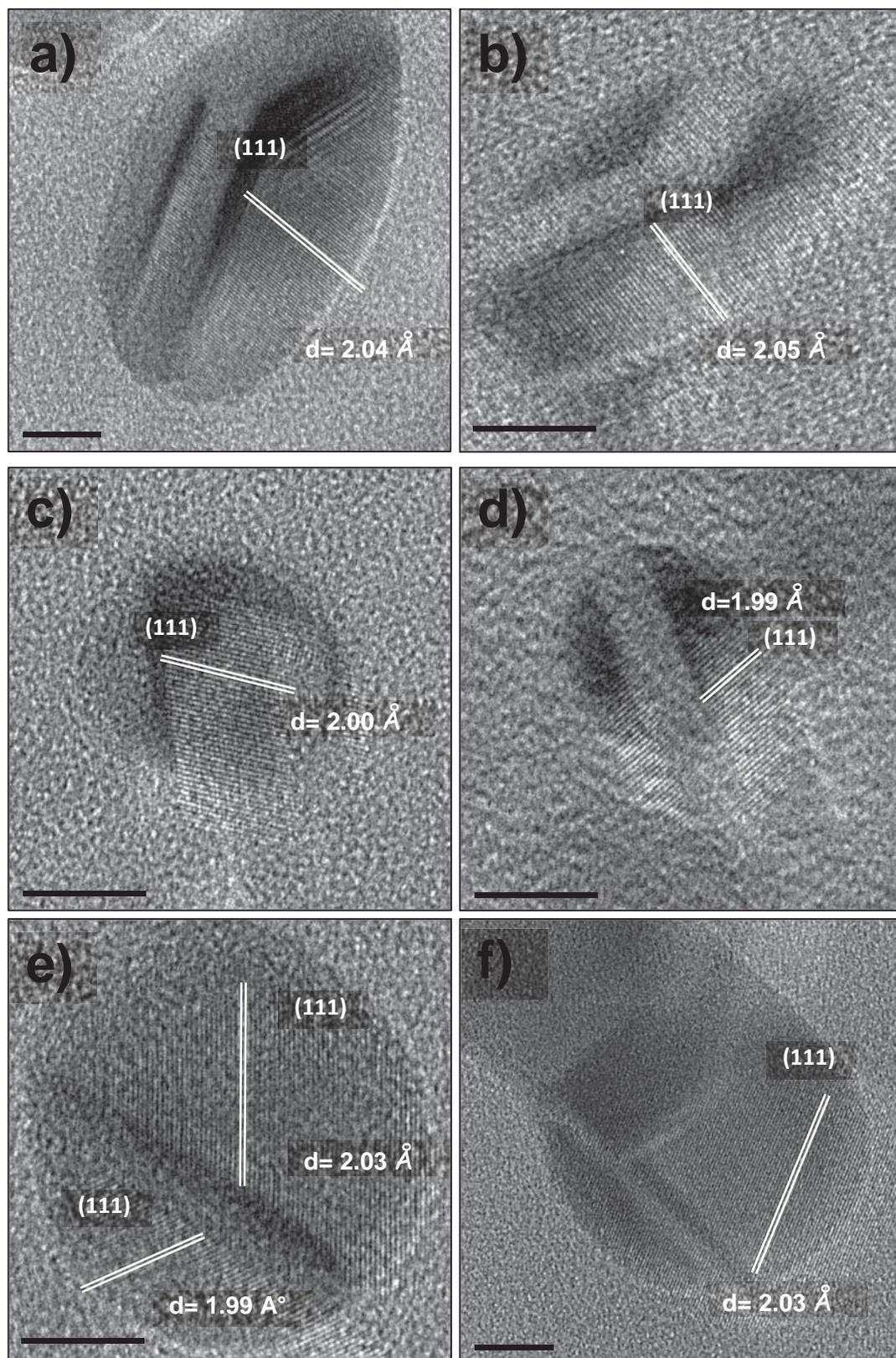


Figura III.20. Imágenes de alta resolución de nanopartículas de cobre para una relación sal a agente reductor igual a 0.5M.

III.4.- Discusión de los resultados de nanopartículas de cobre

III.4.1.- Efecto de la relación de $\text{NaBH}_4/\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en la síntesis de nanopartículas de cobre.

En este trabajo, al aumentar la relación molar de 0.01 hasta 2, el tamaño de partícula obtenido disminuyó, esto es, cuando la relación $\text{NaBH}_4/\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fue menor se obtuvo un tamaño de partícula mayor debido a que la velocidad de reducción es más lenta y a que el número de núcleos formados fue menor.

Haitao Zhu y Col. en 1995^[94], desarrollaron un método novedoso para sintetizar nanopartículas de cobre, mediante la reducción de CuSO_4 con hidracina en etilenglicol, bajo irradiación de microondas (ver tabla III.1). El resultado mostró que la hidracina utilizada actúa como agente reductor y la irradiación de microondas como fuente de calentamiento aumentando la velocidad de reacción y las velocidades de nucleación, que conllevan a la disminución del tamaño de partícula.

Estos resultados coincidieron con los obtenidos por Haitao Zhu, quien obtuvo partículas con un tamaño de 15nm, utilizando una relación molar de sal a agente reductor ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}/\text{CuSO}_4$) de 1.5, a través de un método por radiación de microondas y a una temperatura de 196 °C, lo que da una de las ventajas del actual método, ya que, se obtuvieron nanopartículas a temperatura ambiente al utilizar una relación igual a 2 logrando obtener nanopartículas de cobre con un tamaño que cae dentro del rango de 4-42 nm.

Por otro lado, Haitao no utilizó un agente desaglomerante, lo que indica que es probable que las partículas a través de ese método se aglomeren y en el presente

caso de síntesis química si se utilizó, PVP como medio para evitar la aglomeración de las nanopartículas, lo cual no presentó mayor problema.

Comparando los presentes resultados con los de Omar E. Rivera-Betancourt (ver tabla III.1), quien obtuvo partículas con un tamaño de 150 y 95 nm a temperaturas de 5, 15, 25 y 35°C a través de un método de síntesis química, utilizando como agente reductor la hidracina, similar a Haitao Zhu en su método, Omar E. Rivera bajo estas condiciones, obtuvo partículas de cobre fuera del rango nanométrico, esto implica que es necesario optimizar la condiciones de síntesis para lograr nanopartículas de cobre bajo ese método.

Coautores	Método	Agente reductor Sal precursora	Temperatura	Desaglomerante	Tamaño promedio
Haitao Zhu	Irradiación de microondas	$\frac{N_2H_4 \cdot H_2O}{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = 1.5$	196 °C	Ausencia de un polímero protector	15 nm
Omar E. Rivera- Betancourt	Reducción Química	$\frac{N_2H_4}{CuCl_2} = 20$	5, 15, 25 y 35 °C	Ausencia de un polímero protector	150 Y 95 nm
Método utilizado	Reducción Química	$\frac{NaBH_4}{CuCl_2 \cdot 2H_2O} = 2$	25 °C	$\frac{PVP}{CuCl_2 \cdot 2H_2O} = 0.05$ $\frac{PVP}{CuCl_2 \cdot 2H_2O} = 0.16$ $\frac{PVP}{CuCl_2 \cdot 2H_2O} = 1$	42 nm 6.7nm 5 nm

Tabla III.1 Comparación de las condiciones experimentales entre el presente estudio y de otros investigadores para la síntesis de nanopartículas de cobre.

III.4.2.- Efecto de la temperatura en la síntesis de nanopartículas de cobre

En este trabajo, utilizando una relación de agente reductor a sal precursora igual a $\text{NaBH}_4/\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.01$ y temperaturas de 30, 40 y 50 °C, se observó que a medida que la temperatura disminuye el tamaño de partícula disminuye (obsérvese figura III.3, III.6 y III.8).

Comparando estos resultados con los obtenidos por Haitao Zhu, quien al aumentar la temperatura de reacción, aumentó la velocidad de reducción y nucleación así, el número de núcleos formados durante la fase de nucleación aumenta y disminuye el tamaño de partícula, sin embargo, también indica que esto depende de la velocidad de calentamiento. Por otra parte, Omar E. Rivera-Betancourt, obtuvo la síntesis de partículas de cobre a temperaturas más altas, el aumentó tanto de espesor y la densidad de la capa de cobre, también observó que la monodispersidad de las partículas disminuye, lo que significa que el comportamiento que presentan las partículas de cobre en el presente trabajo, no solo depende del aumento de la temperatura y de una velocidad de calentamiento alta, si no de la relación molar de sal a agente reductor, la cual es baja, lo que implica que el agente reductor no fue suficiente para reducir toda la sal esto fue corroborado con la presencia de cloruro de sodio en imágenes de TEM.

III.4.3.- Efecto del PVP en la síntesis de nanopartículas

Al utilizar una relación molar de agente reductor a sal metálica $\text{NaBH}_4/\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 2$ y una relación de agente desaglomerante a sal precursora $\text{PVP}/\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ igual a 0.05, 0.16 y 1, se obtuvo, que a medida que la relación del agente desaglomerante

umentó, el tamaño de partícula disminuye y la distribución de tamaños es más homogénea. (Figura III.12, III.14 III.15 Y III.16).

Tanto en el caso de Haitao como en el de Omar E. Rivera-Betancourt, la síntesis de nanopartículas de cobre se realizó, sin un agente desaglomerante específico, aunque la hidracina fue considerada como un agente desaglomerante. Esto podría explicar por qué los tamaños de partículas obtenidas se salen de la escala nanométrica y al utilizar PVP en el presente estudio los tamaños de nanopartícula fueron más pequeños.

III.5.-Partículas bimetálicas núcleo(Cu)-coraza(Ag) obtenidas por reducción y cementación.

La figura III.21, ilustra imágenes de campo claro obtenidas utilizando una relación molar de sal precursora ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a agente reductor (NaBH_4) de 0.5, adicionando 0.002M de nitrato de plata (AgNO_3) y 0.01M de agente desaglomerante (PVP).

Para formar las partículas tipo núcleo-coraza, se debe recordar que en primer lugar, fueron sintetizadas las nanopartículas de cobre y una vez formadas se procedió a agregar la sal de plata siguiendo un procedimiento de nucleación heterogénea. Aquí es importante hacer mención que durante la formación de las partículas de cobre la cantidad de agente reductor que deberá estar presente, en este caso particular del sistema Cu-Ag debe ser mínima. Esto se debe a que si la velocidad de reducción de las partículas de plata, es mayor con respecto a la de cobre, la preferencia del proceso de reducción de nanopartículas de plata individuales, será mayor que para el proceso de cementación y nucleación heterogénea de la sal de plata sobre las partículas de cobre.

En la muestra correspondiente a la figura III.21, las partículas de plata se formaron individualmente alcanzando tamaños mayores a 50 nm. Esto se atribuye a que las partículas de plata además de su nucleación y posterior crecimiento tuvieron una velocidad grande de reducción con respecto a las nanopartículas de cobre. Y también se puede reafirmar ya que, en los presentes estudios bajo las condiciones experimentales empleadas, nunca las partículas de cobre alcanzaron dentro de su geometría esférica un tamaño superior a los 50 nm.

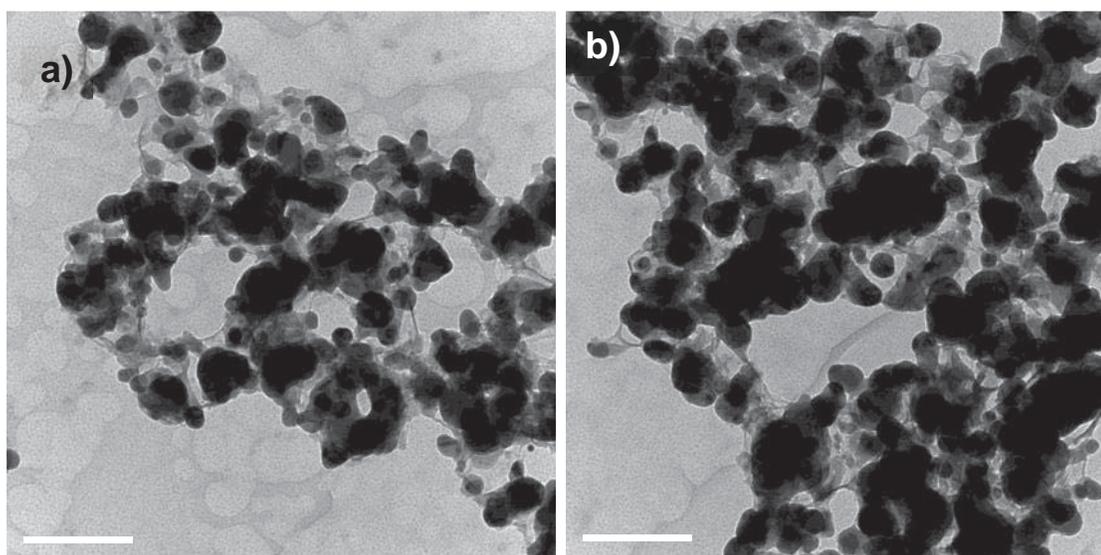


Figura III.21. Imágenes de campo claro (TEM) de nanopartículas de cobre con una adicción de 0.002M de nitrato de plata.

La figura III.22. presenta imágenes de campo claro (TEM) de nanopartículas de cobre a las cuales le fue adicionado 0.003M de nitrato de plata, utilizando una relación molar de sal precursora ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a agente reductor (NaBH_4) igual a 0.5 y 0.01M de agente desaglomerante (PVP).

En estas imágenes se puede apreciar claramente la presencia de nanopartículas dispersas con diferentes tamaños. La distribución de tamaños se presenta en el histograma de la misma figura. El tamaño promedio de partícula correspondió aproximadamente a 40 nm, aunque una gran frecuencia de partículas tienen un tamaño entre 20 y 30 nm. Sin embargo, se observa que una pequeña frecuencia de partículas alcanza tamaños hasta de 110 nm y por otro lado, también se observan partículas tan pequeñas de 10 nm, con baja frecuencia.

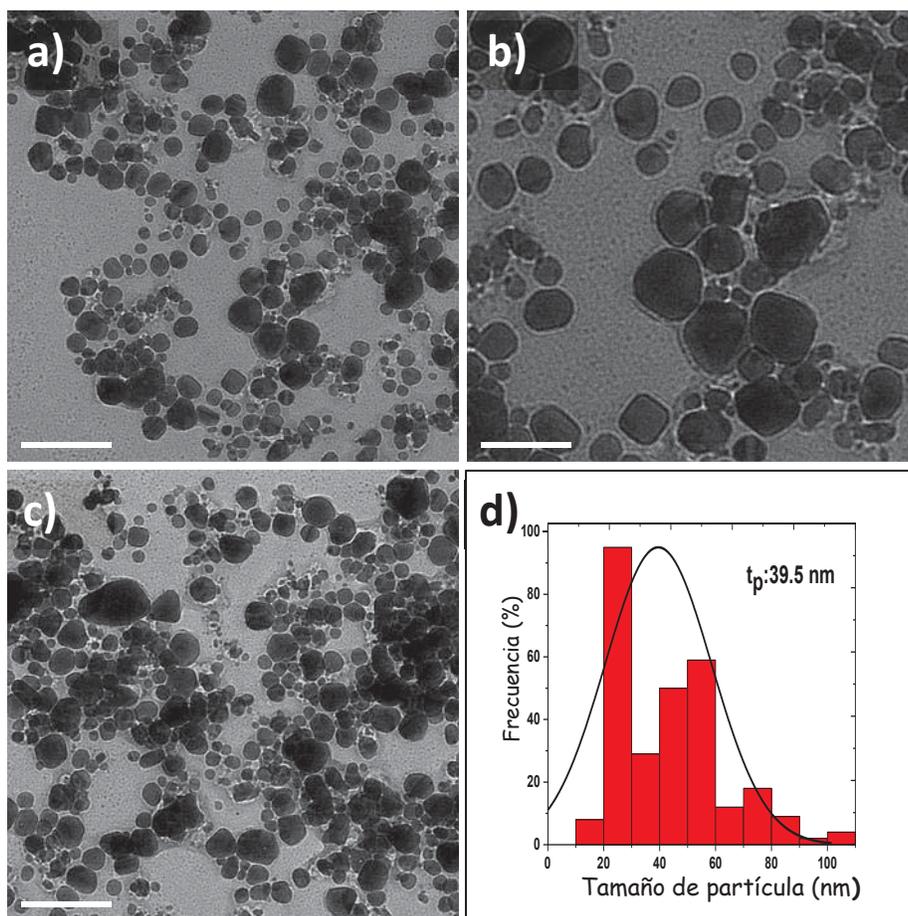


Figura III.22 a)-c) Imagen de campo claro (TEM) de nanopartículas de cobre con una adición de 0.003 M de nitrato de plata. d) Histograma que muestra el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula.

Al acercarnos sobre estas imágenes a un nivel de alta resolución (figura III.23), se encuentra que las partículas tienen un interlineado, cuyo espaciado es aproximadamente igual a 2.3 \AA , que pertenece a los planos del tipo (111) de la plata. En estas imágenes las partículas presentan un tamaño de a) 15, b) 20 y c) 40 nm.

En comparación con las imágenes para la composición anterior (figura III.21) se observa que las partículas no se encuentran aglomeradas sino bien dispersas. Es importante señalar que cuando se realiza un análisis químico por EDS, la cantidad de plata con respecto al cobre es mayor (figura III.24).

Durante la reacción de cementación (ecuación 13) se desea que las partículas de cobre reduzcan la sal de plata y esta se deposite sobre la superficie de las partículas de cobre utilizando una nucleación heterogénea, en el mismo mecanismo, átomos de cobre pasan a formar parte de la solución. Como se ha mencionado previamente en el capítulo I, esta reacción de oxidación-reducción ocurre espontáneamente a nivel macro, por ende, es posible que cerca del nivel molecular ocurra más espontáneamente. Como esta reacción ocurre fácilmente, también se debe considerar aquí que a este nivel puede haber una velocidad de reducción, tal que, las partículas de cobre se reduzcan en forma total pasando a solución y dejando las nanopartículas de Ag como el único sólido remanente.

En este momento se debe recordar que la figura III.13, muestra todas las características de las nanopartículas de cobre, utilizadas en este experimento de cementación, dada la ausencia primordial de las nanopartículas con una configuración tipo núcleo-coraza (Core-Shell) y el tamaño promedio de partícula de cobre (aprox. 4-7nm) estos resultados sugieren, una alta velocidad en el proceso de cementación

que aunada a la cantidad de plata adicionada invirtió el proceso de disolución de cobre y crecimiento de partículas de plata. Esto quiere decir que para que el proceso de cementación tome lugar, se requieren ya bien, mayores tamaños de nanopartículas de cobre o concentraciones de plata menores a 0.03 M debido a que las partículas de plata se forman de manera individual bajo estas condiciones, lo cual no es el objetivo del presente trabajo.

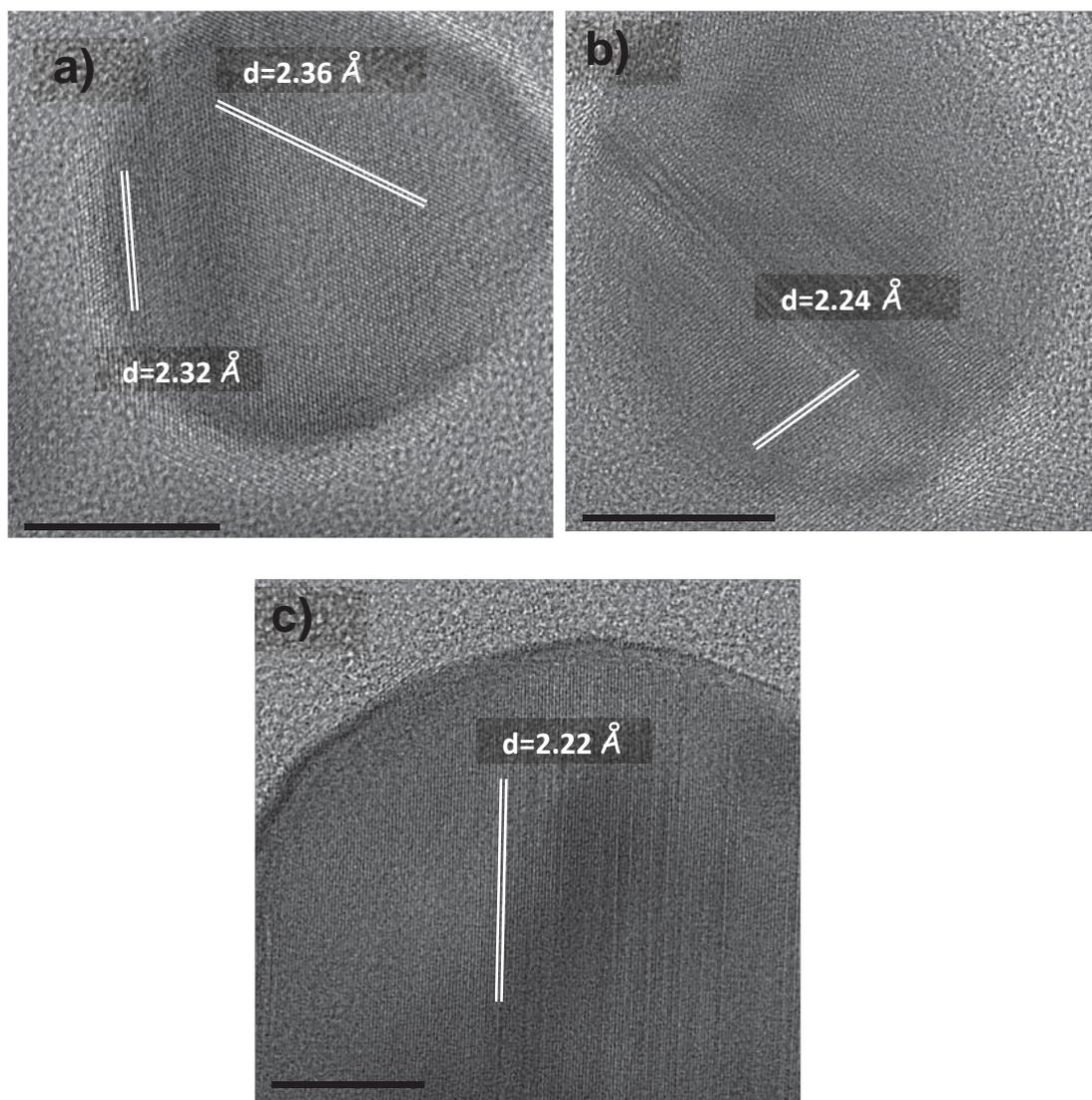


Figura III.23. a)-c) Imágenes de alta resolución correspondientes a las partículas de plata obtenidas al utilizar una concentración de 0.003 M de nitrato de plata.

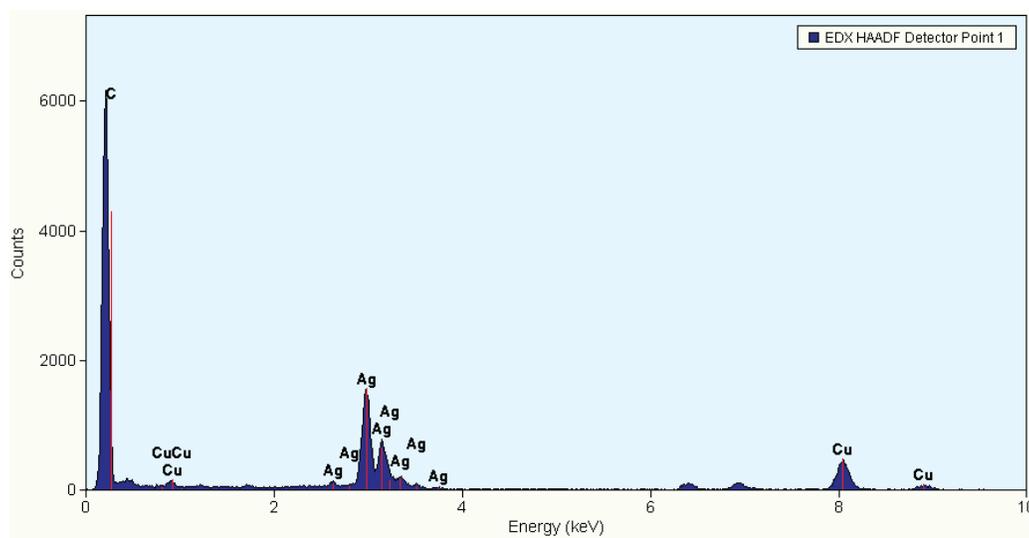


Figura III.24. Análisis químico (EDS) realizado a las imágenes de la figura 20

La figura III.25, presenta imágenes de campo claro (TEM) correspondientes a las nanopartículas de cobre, las cuales fueron cementadas utilizando plata en una concentración de 0.001M. Estas partículas fueron obtenidas utilizando una relación molar similar a las dos concentraciones anteriores (0.5) y la misma cantidad de PVP. Como se puede observar, aparecen nanopartículas dispersas, de varios tamaños y en menor proporción que las muestras anteriores (pues fue adicionada menor cantidad de plata). Alrededor de estas partículas se aprecia otro tipo de sólido nucleado, cuya morfología de crecimiento es cúbica, dada la configuración de estas partículas, se puede suponer que la partícula nucleada en primer lugar, corresponde a la partícula interior cuya morfología es semiesférica.

Atendiendo las teorías del contraste por masa, cuando un haz de electrones interactúa con un sólido, se puede deducir que la partícula cuyo contraste es inferior (partícula semiesférica), presente un número atómico superior y viceversa. Aunque en esta imagen la partícula semiesférica aparece pequeña realmente tiene un tamaño alrededor de 40 nm, mientras que los cubos formados alrededor de esa partícula, alcanzan tamaños hasta de 200 μm , es de señalar que, a pesar de la nucleación del cubo sobre la partícula, el hábito de crecimiento de la misma no se pierde.

Durante la reacción de reducción utilizando borohidruro, de acuerdo a la ecuación III.11, uno de los subproductos es la sal de cloruro de sodio (NaCl), que en ocasiones debido al procedimiento de secado de las muestras y habiendo un exceso, puede precipitar en forma de cubos, lo cual está de acuerdo con la imagen mostrada en la figura III.25.

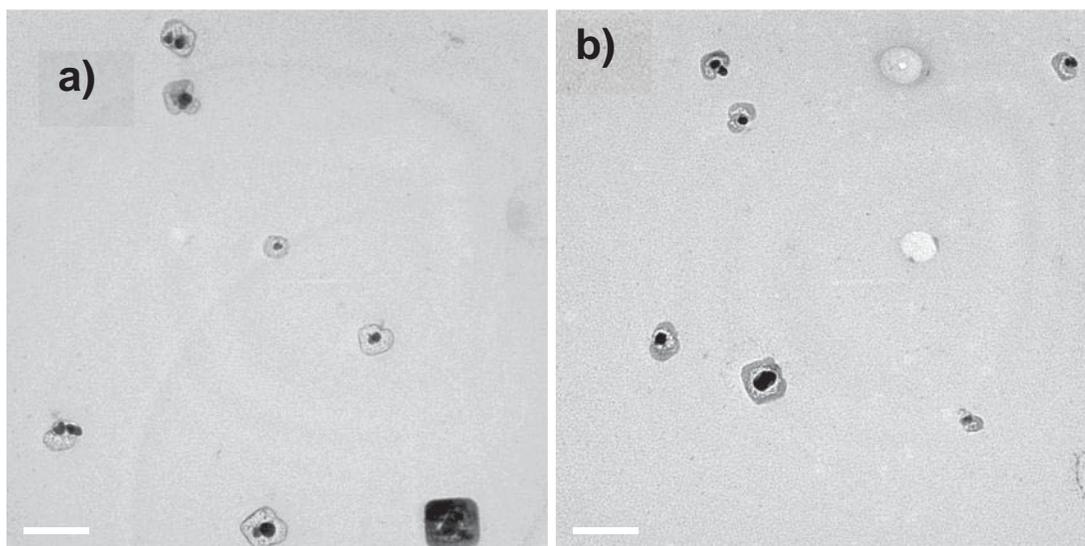


Figura III.25. a)-b) Imágenes de campo claro (TEM) de nanopartículas de cobre con una adicción de 0.001M de nitrato de plata.

Con el fin de aclarar la composición de estas nanopartículas fueron realizados estudios de microscopía electrónica de alta resolución. La figura III.26 a)-c), presenta tres micrografías obtenidas por esta técnica alrededor de la interface entre estas dos especies. En la primera de éstas, se aprecia una partícula cuyas distancias medidas (2.2 Å) corresponden a los planos (111) pertenecientes a la plata con estructura FCC. Alrededor de esta partícula se determinaron los planos (200) cuyas distancias son 2.6 y 2.7 Å (figuras c y d), que pertenecen al cloruro de sodio. Otra evidencia más de que esta fase puede ser debida a la cristalización del NaCl, se ilustra en la figura III.26 d), en donde se observa un arreglo cuadrado entre las líneas de resolución, este arreglo solamente puede ser debido a una fase cúbica y comprueba porqué el hábito cristalino del sólido depositado es cúbico.

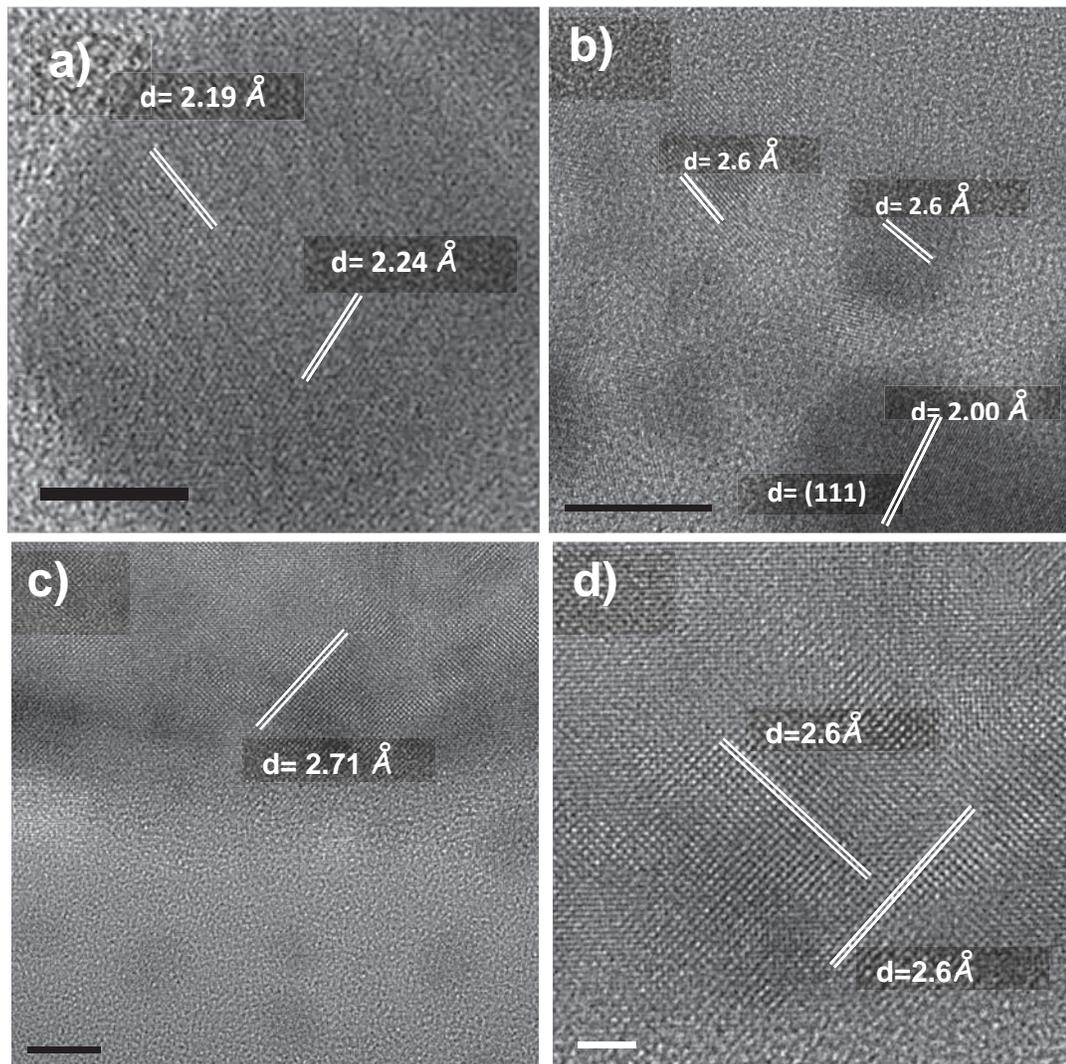


Figura III.26. Imágenes de alta resolución de las partículas obtenidas en la figura III.25

La figura III.27 muestra una imagen obtenida mediante la técnica de contraste Z (HAADF) en la que se observan los contrastes generados por número atómico entre los dos tipos de partículas (semiesférica y cuadrada). En esta se puede notar que el contraste de los cubos es mayor con respecto a la partícula que

rodea por tal el número atómico de este material es menor, lo que es consistente entre la comparación de los números atómicos del cloruro de sodio y la plata.

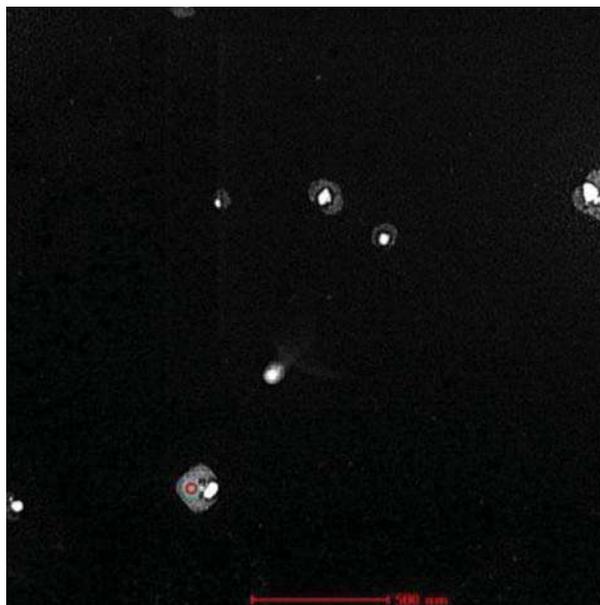


Figura III.27. Imagen de campo oscuro (HAADF) de las partículas Cu-Ag que se muestran en la figura 23.

Como se ha logrado constatar de las anteriores muestras una reducción excesiva de las partículas de cobre deja ahora a este elemento en solución y a la plata presente como partículas individuales. De esta forma, para lograr las nanopartículas núcleo-coraza, concentraciones menores de sal de plata deben adicionarse a las nanopartículas de cobre ya existentes, o el tamaño de las nanopartículas deberá crecer para alcanzar una oxidación limitada dejando una configuración de este tipo. En el presente trabajo se optó por incrementar la cantidad de sal de cobre para contar con nanopartículas de mayor tamaño.

Estos resultados también confirman los obtenidos en las dos composiciones previas, referentes a la disolución de las partículas de cobre toda vez efectuado el proceso de cementación, en donde el cobre metal siendo una nanopartícula pequeña queda completamente reducida en la solución y en cambio ocurre la nucleación de la plata. Es importante señalar que siendo el proceso espontáneo, la velocidad de reducción de la plata debe ser grande.

En la figura III.28 a)-c) se presentan imágenes de microscopía de transmisión, correspondientes a las nanopartículas de cobre utilizando una relación molar de sal metálica a agente reductor (borohidruro de sodio) igual a 1.1, partículas que fueron cementadas adicionando 0.004M de nitrato de plata, usando 0.005M de PVP. En la figura III.28 a) se ilustra una imagen de campo claro de las partículas producidas por el proceso de cementación, en estas imágenes se puede notar que el tamaño promedio de estas partículas es 276 nm el cual se encuentra fuera del rango nanométrico, sin embargo, algunas de las partículas presentan un contraste distinto en el centro y en el exterior de la misma, denotando una configuración tipo núcleo-coraza. De acuerdo con las teorías del contraste por masa o espesor de imágenes, para el caso de la técnica de campo claro, como ya se mencionó, una mayor intensidad se obtiene en la imagen de aquella porción cuyo espesor, densidad o número atómico sea menor, en este caso, el núcleo siendo de cobre y aun estando en la zona más gruesa de la partícula su contraste por el número atómico es menor.

Este tipo de contraste puede ser mejor observado amplificando algunas de las partículas antes señaladas. La figura III.28 b) muestra con mejor claridad el contraste de esas imágenes tipo núcleo-coraza. La figura III.28 c) ilustra una imagen de campo oscuro en donde se aprecia el carácter monocristalino en la superficie de las mismas.

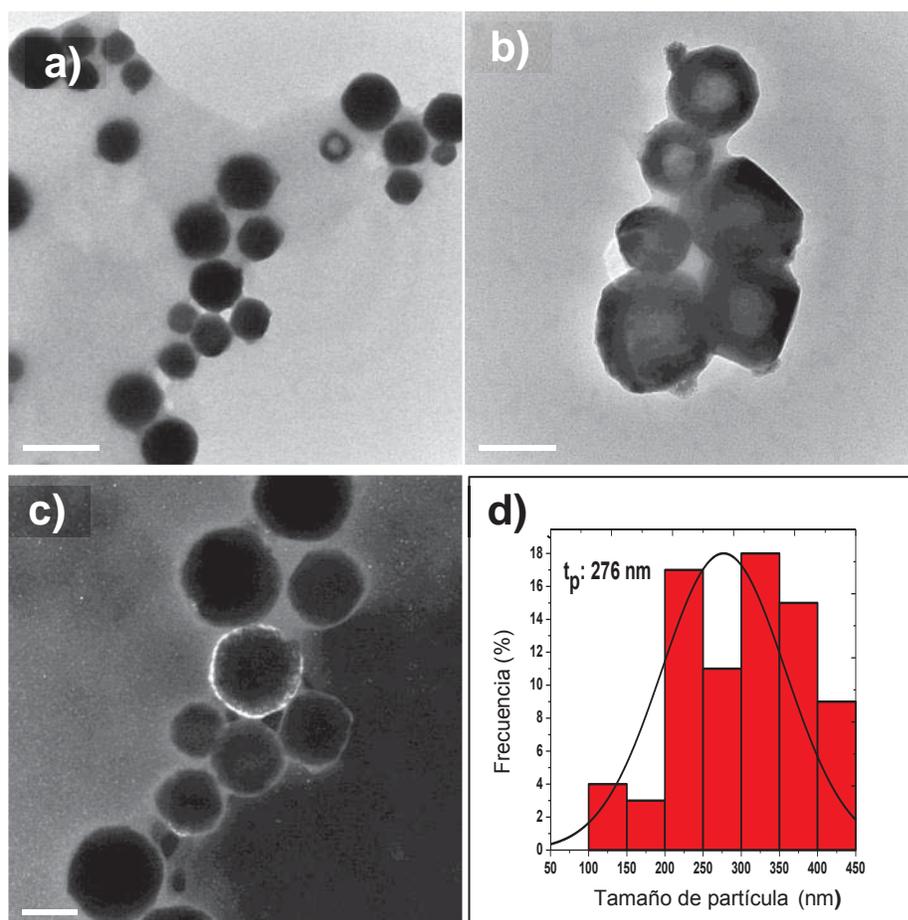


Figura III. 28. a), b) Imágenes de campo claro (TEM) de nanopartículas de cobre con una adicción de 0.004 M de nitrato de plata. c) Imagen de campo oscuro correspondiente a nanopartículas de cobre cementadas con nitrato de plata, d) histograma que muestra el tamaño de partícula.

Sin embargo, las imágenes de contraste Z son invaluable para confirmar si las partículas formadas presentan una configuración tipo núcleo-coraza. En este sentido las figuras III.29 a)-d) muestran micrografías obtenidas por esta técnica y en donde se aprecia que el interior de las partículas tiene un contraste menor al exterior confirmando indudablemente la formación de configuraciones núcleo-

coraza. Según las teorías del contraste por número atómico (HAADF), se dispersan más electrones en la medida que el número atómico es mayor, en el caso de estas partículas el mayor contraste es el obtenido en la superficie de la partícula y el menor contraste se obtiene en el centro, estas observaciones sugieren que el cobre cuyo número atómico es menor (29) se encuentra en el núcleo de la partícula y la plata con un número atómico mayor (47) se encuentra rodeando a las partículas de cobre.

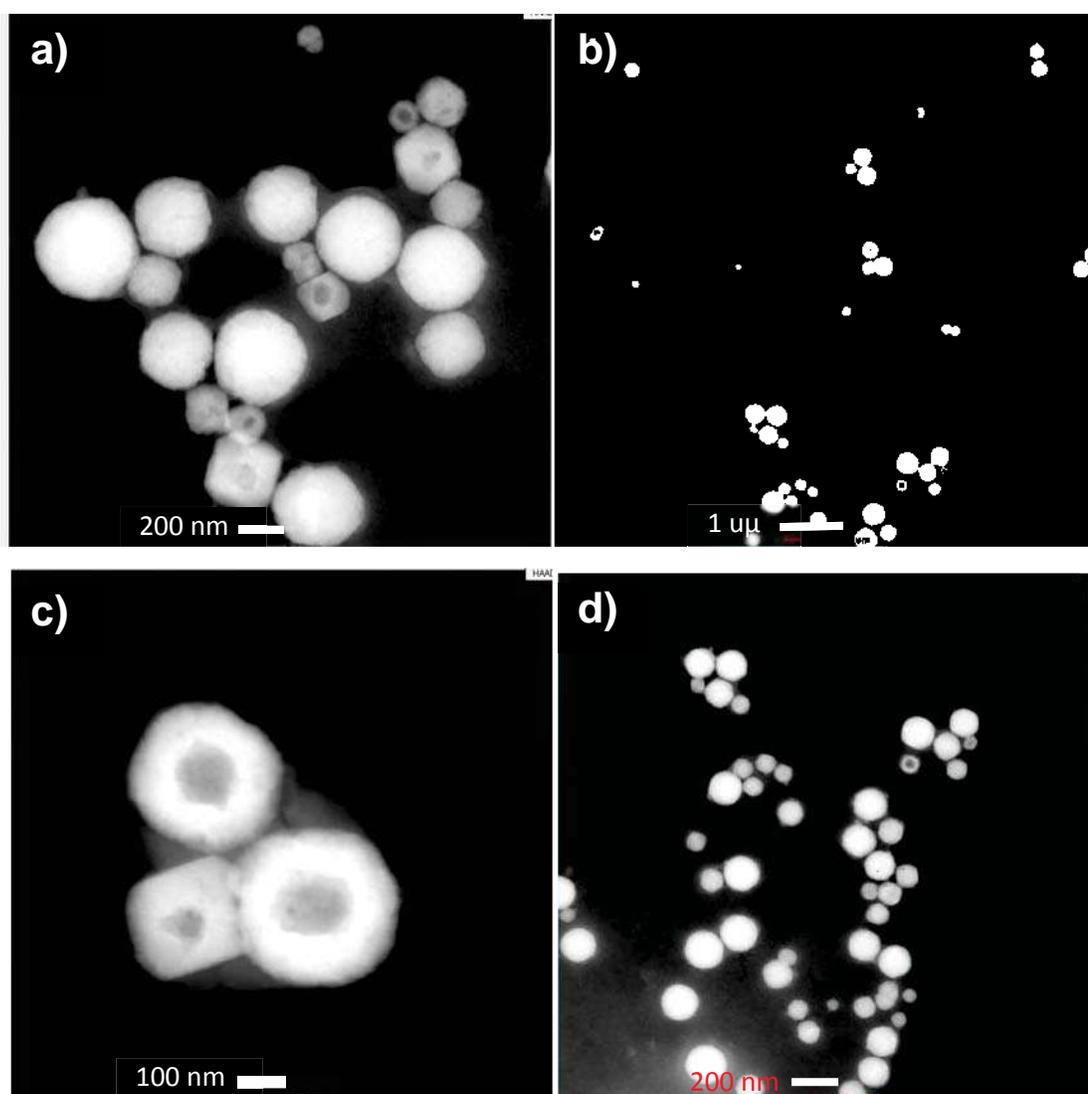


Figura III.29. a)-d) Imágenes de campo oscuro (HAADF).

III.6. -Discusión de los resultados de la síntesis de nanopartículas de Cu núcleo-Ag coraza.

En contraste con la gran cantidad de estudios basados en la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza que implica la preparación de partículas de Au, Ag, Pd y Pt, los trabajos que se han hecho para Cu^[93] son escasos.

Recientemente, partículas de Ag-Cu han sido preparadas por diferentes métodos de síntesis, sin embargo, pocos estudios se han realizado usando un método químico en solución.

Masaharu y Co.^[61] sintetizaron nanopartículas núcleo Cu-coraza Ag, mediante un proceso de reducción de poliol en dos pasos. Ellos obtuvieron nanopartículas de Cu-Ag con un tamaño promedio de 80nm. La reacción se llevó a cabo a 196°C.

Una de las ventajas de utilizar este método químico, se debe a que es posible obtener corazas de Ag con un espesor uniforme, lo que no se ha logrado utilizando otras técnicas en fase de vapor^[61]. Por otro lado, la coraza de Ag, puede suprimir la velocidad de oxidación del componente de Cu en solución. En base a esto, se espera que las partículas Cu-Ag obtenidas, utilizando este método químico, tengan mejores propiedades antioxidantes que las preparadas en fase vapor, las cuales son útiles para muchas aplicaciones industriales como un nuevo material en solución coloidal.

Así mismo, Masaharu Tsuji y Co. sintetizaron nanopartículas aleadas Ag-Cu mediante un proceso de reducción de poliol en dos pasos, utilizando un horno de microondas^[60]. Como primer paso, sintetizaron partículas de Ag con una morfología

semiesférica y un tamaño promedio de 21nm. Como segundo paso, adicionaron a las nanopartículas una solución de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para la formación de las partículas bimetalicas, llevándose a cabo la reacción a una temperatura de 195°C . Bajo este protocolo, obtuvieron nanopartículas con una morfología semiesférica y un tamaño de 29nm. El rendimiento de los productos fue reportado con un valor del 98%.

Sin embargo, los estudios indican que la síntesis de nanopartículas núcleo coraza Cu-Ag, es más difícil que lograr nanopartículas en aleación, debido a que la reacción de desplazamiento se produce por adicción de iones de Ag^+ a la solución de base $\text{Cu}^{[61]}$.

Takashi Nakamura, también sintetizó nanopartículas núcleo Ag-Coraza Cu mediante un proceso de reducción de alcohol asistido por horno de microondas. Este método favoreció la obtención de nanopartículas con un tamaño promedio de 10 a 40nm, sin embargo, el rendimiento de productos fue del 17% en total, lo cual es una de las desventajas de este método.

En el presente trabajo, se obtuvieron partículas núcleo coraza Cu-Ag utilizando un método químico de cementación, las cuales tienen un tamaño promedio de 276nm, lo cual se encuentra fuera del rango manométrico. Sin embargo, podemos concluir que es posible obtener nanopartículas del tipo núcleo-coraza utilizando este método, teniendo la ventaja de la que la reacción se desarrolla a temperatura ambiente y no se necesita de equipos muy sofisticados, ni de un uso excesivo de agente reductor. Aunque las condiciones para lograr estructuras núcleo (Cu) y coraza (Ag) requiere de más estudios.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados generados, mediante el análisis por microscopía electrónica de transmisión, de las partículas de cobre reducidas por el método del borohidruro y posteriormente cementadas, mediante la adición de nitrato de plata, las siguientes conclusiones se pueden derivar:

-Se obtuvieron nanopartículas de cobre con forma semiesférica, de un tamaño promedio de 5nm, dentro de un rango de 2 a 13 nm, bajo las siguientes condiciones: 0.01M de sal precursora $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.02M de borohidruro y 0.01M de polivinilpirrolidona. Utilizando temperatura ambiente y agitación magnética a 120 rev/min durante un tiempo de 60 minutos.

-Fueron obtenidas nanopartículas de cobre con un tamaño promedio de 7nm, dentro de un rango de 2 a 20 nm, presentando una mayor frecuencia en tamaños de 5nm, para una relación molar de sal-agente reductor de 0.5, utilizando 5.6 M de sal precursora $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 11.2M de borohidruro y 0.9M de PVP, usando temperatura ambiente y agitación magnética a 120 rev/min durante 60 minutos.

-Para relaciones de concentración sal-agente reductor igual a 1.1, utilizando 0.01 M de sal $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.009M de borohidruro y 0.01M de PVP a temperatura ambiente y agitación magnética a 120 rev/min durante 60 minutos. Se obtuvieron partículas con un tamaño promedio de 18 nm para las más pequeñas y de un tamaño promedio de 255 nm para las más grandes.

-Indistintamente del uso de; grandes concentraciones (>1.1) de sal-agente reductor y temperaturas mayores a la temperatura ambiente (30,40 y 50 °C), se obtuvieron partículas de tamaños fuera del rango nanométrico (alcanzando tamaños 1 μ), y en donde la oxidación estuvo presente.

-Con respecto a los experimentos de cementación, cuando se utilizó una relación sal-agente reductor igual a 0.5 y un tamaño promedio de partícula de 7nm, se deduce que la velocidad del proceso de cementado fue muy alta conduciendo a la formación de las partículas pequeñas de cobre a entrar muy posiblemente en su totalidad a la solución dejando a las partículas de plata como solidos individuales.

-Utilizando una relación de concentración mayor de sal- agente reductor 1.1 para el proceso de cementado, partículas con la configuración tipo núcleo-coraza se obtuvieron con éxito, sin embargo, con una disparidad en tamaños.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. *John C. Miller, Ruben M. Serrato, Jose Miguel Represas-Cardenas, Griffith A. Kundahl; THE HANDBOOK OF NANOTECHNOLOGY; John Wiley & Sons, Inc.2005.*
2. *A Matter of Size: Triennial Review of the National Nanotechnology Initiative; Committee to Review the National Nanotechnology Initiative, National Research Council; ISBN: 0-309-66138-2, 200 pages, 7 x 10, (2006) The National Academies Press Washington, D.C.*
3. *J.M. Garces and M.C. Cornell, Impact of Nanotechnology on the Chemical and Automotive Industries, in Societal Implications of Nanoscience and Nanotechnology 55 (2001).*
4. *Andrew Wood and Alex Scott, Nanomaterials: A Big Market Potential, Chem. Week, Oct. 16, 2002, at LEXIS-NEXIS, News Library.*
5. *Jennifer L. Schenker, It's The N_Generation; Nanotechnology, Which Offers Super- Small Solutions to Some Very Big Problems, May Be Coming of Age, Time Int'l, July 29, 2002, at 35.*
6. *For a more detailed discussion of the use of nanomaterials in coatings and films, see Harnessing Innovation; A Manufacturer's Guide to Nanotechnology, Industry Week, Dec. 2002.*
7. *Steve Jurvetson, Transcending Moore's Law with Molecular Electronics and Nanotechnology, 1 Nanotech. L.&B. 70 (2004).*
8. *K. Eric Drexler, et. al., Unbounding the Future (William Morrow and Co. 1991).*

9. K. Eric Drexler, *Engines of Creation* (Anchor Press 1986); K. Eric Drexler, et. al., *Unbounding the Future* (William Morrow and Co. 1991).
10. Robert Freitas, *What Would Be The Biggest Benefit To Be Gained For Human Society From Nanomedicine?*, (1998), at <http://www.foresight.org/Nanomedicine/NanoMedFAQ.html#FAQ19>.
11. Ralph Merkle, *Molecular Manufacturing: Adding Positional Control to Chemical Synthesis*, (Sept./Oct. 1993), available at <http://www.zyvex.com/nanotech/CDAarticle.html>.
12. Masuo Hosokawa, Kiyoshi Nogi, Makio Naito, Toyokazu Yokoyama; *Nanoparticle technology handbook*; 2007 Elsevier B.V.
13. Manocha LM. *Composites with Nanomaterials*. Edited by Kurt E. Geckeler ER. California: American Scientific Publishers; 2006.
14. Mihai, B.S.E., Chunming, N., Erik, CS.: patent # US20070122101A1(2007).
15. Kang SM, Kyung-Bok L, Kim DJ, Insung SC. *Biomimetic approach to the formation of gold nanoparticle/silica core/shell structures and subsequent bioconjugation*. *Nanotechnology* 2006; 17: 4719-4735.
16. Boissiere M, Meadows PJ, Brayner R, He´lary C, Livage J, Coradin T. *Turning biopolymer particles into hybrid capsules: the Example of Silica/Alginate nanocomposites*. *J Materia Chem* 2006; 16: 1178-1182.
17. Caruso RA, Antonietti M. *Sol-gel nanocoating: an approach to the preparation of structured materials*. *Chem Materia* 2001; 13: 3272-3280.

18. Pal BN, Chakravorty D. *Electrical properties of composites with tin-tin oxide core-shell nanostructure and their sensing behaviour. J Phy D, Appl Phy* 2005; 38: 3537-3542.
19. Basu S, Chakravorty D. *Optical properties of nanocomposites with iron core-iron oxide shell structure. J Non-Crys Solids* 2006; 352: 380-385.
20. Yang H., Teng, X.: patent # US20060070491A1 (2006).
21. Chipara M, Skomski R, Sellmyer DJ: *Electrodeposition and Magnetic Properties of Polypyrrole-Fe Nanocomposites. Mate Lett* 2007; 61: 2412-2415.
22. Lu S-Y, Lin I-H: *Characterization of polypyrrole-CdSe/CdTe nanocomposite films prepared with an all electrochemical deposition process. J phys Chem B* 2003; 107: 6974-6978.
23. Meier W. *Nanostructure synthesis using surfactants and copolymers. Curr Opin Coll Inter Sci* 1999; 4: 6-14.
24. Smith RC, Fischer WM, Gin DL. *Ordered poly(p-phenylenevinylene) matrix nanocomposites via lyotropic liquid-crystalline monomers. J. Am. Chem. Soc* 1997; 119: 4092-4093.
25. Carpenter EE, Sangregorio C, O'Connor CJ. *Effects of shell thickness on blocking temperature of nanocomposites of metal particles with gold shells. Mag IEEE Trans on* 1999; 35: 3496- 3498.
26. Kumbhar AS, Agnoli LF, Wang KY, Zhou W, O'Connor CJ. *Magnetic properties of cobalt and cobalt-platinum alloy nanoparticles synthesized via microemulsion technique. Mag IEEE Trans* 2001; 37: 2216-2218.
27. Wang L, Luo J, Maye MM, et al. *Iron oxide-gold core-shell nanoparticles and thin film assembly. J Materia Chem* 2005; 1821-1832.
28. William, B., shukla, R., Baker, J.R.: patent #US20060041934A1 (2006).

29. Kinoshita T, Seino S, Okitsu K, Nakayama T, Nakagawa T, Yamamoto TA. *Magnetic evaluation of nanostructure of gold-iron composite particles synthesized by a reverse micelle method. J alloys comp* 2003; 359: 46-50.
30. Kumar A, Pushparaj VL, Murugesan S, et al. *Synthesis Of silicagold nanocomposites and their porous nanoparticles by an in-situ Approach. Langmuir* 2006, 22: 8631-8634.
31. Botella P, Corma A, Navarro MT. *Single gold nanoparticles encapsulated in monodispersed regular spheres of mesostructured silica produced by pseudomorphic transformation. Chem Materia* 2007; 19: 1979-1983.
32. Hwang SJ, Lee JH. *Mechanochemical synthesis of Cu-Al₂O₃ nanocomposites. Materi Sci Eng: A* 2005; 405: 140-146.
33. Banerjee S, Roy S, Chen JW, chakravorty D. *Magnetic properties of oxide-coated iron nanoparticles synthesized by electrodeposition. J Magnetism Magnetic Materia* 2000; 219: 45-52.
34. Wu W, He Q, Chen H, Tang J, Nie L: *Sonochemical synthesis, structure and magnetic properties of air-stable Fe₃O₄/Au nanoparticles. Nanotechnology* 2007; 18: 145609.
35. Pal BN, Chakravorty D. *Electrical properties of composites with tin-tin oxide core-shell nanostructure and their sensing behaviour. J Phy D, Appl Phy* 2005; 38: 3537-3542.
36. Wang, X., Hall, J.E., Bohm, G.G.A., Lin, C.J.: *patent#US20060083926 A1 (2006).*
37. Cui X, Li CM, Zang J, Yu S. *Highly sensitive lactate biosensor by engineering chitosan/PVI-Os/CNT/LOD network nanocomposite. Biosens Bioelectron* 2007; 22: 3288-3292.

38. Schreder B, Schmidt T, Ptatschek V, Spanhel L, Materny A, Kiefer W. Raman characterization of CdTe/CdS-`core-shell-clusters in colloids and films. *J Cryst Growth* 2000; 214(215): 782-786.
39. Yildiz I, Raymo FM. Photochromic nanocomposites of bipyridinium dications and semiconductor quantum dots. *J Mater Chem* 2006; 16: 1118 - 1120. *Use of Core/Shell Structured Nanoparticles for Biomedical Applications Recent Patents on Biomedical Engineering, 2008, Vol. 1, No. 1* 41
40. Lu S-Y, Lin I-H: Characterization of polypyrrole-CdSe/CdTe nanocomposite films prepared with an all electrochemical deposition process. *J phys Chem B* 2003; 107: 6974-6978.
41. Chu MQ, X S, Cheng DL, SP, Zhu J. Preparation of quantum dot coated magnetic polystyrene nanospheres for cancer cell labeling and separation. *Nanotechnology* 2006, 17: 3268-3273.
42. Klimov VI, Balet LP, Achermann M, Hollingsworth JA, Kim H. Synthesis and characterization of Co/CdSe core/shell nanocomposites: bifunctional magnetic-optical nanocrystals. *J Am Chem Soc* 2004; 127: 544-546.
43. Klimov VI, Petruska MA, Bartko AP: An amphiphilic approach to nanocrystal quantum dot--titania nanocomposites. *J Am Chem Soc* 2004, 126: 714-715.
44. Klimov, V.I., Petruska, M.A.: patent#US20050107478 A1 (2005).
45. Huang J, Lianos P: Preparation of $znxcd_{1-x}s$ nanocomposites in polymer matrices and their photophysical properties. *Langmuir* 1998, 14: 4342-4344.
46. Du GH, Liu ZL, Lu QH, et al. Fe₃O₄/CdSe/ZnS Magnetic fluorescent bifunctional nanocomposites. *Nanotechnology* 2006; 17: 2850-2854.
47. Klimov VI, Petruska MA, Bartko AP: An amphiphilic approach to nanocrystal quantum dot--titania nanocomposites. *J Am Chem Soc* 2004, 126: 714-715.

48. Mahdavian AR, Ashjari M, Makoo AB. Preparation of poly (styrene-methyl methacrylate)/sio2 composite nanoparticles via emulsion polymerization. an investigation into the compatibilization. *Eurn Poly J*; 2007 43: 336-344.
49. Okamoto M. Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites : an overview from science to technology. *Materia Sci Technol* 2006; 22: 756-779.
50. Zhang Y-P, Lee S-H, Reddy KR, Gopalan AI, Lee K-P. Synthesis and characterization of core-shell SiO₂ nanoparticles/poly(3-aminophenylboronic acid) composites. *J App Poly Sci* 2006; 104:2743-2750.
51. Kumar RV, Palchik O, Koltypin Y, Diamant Y, Gedanken A. Sonochemical synthesis and characterization of Ag₂S/PVA and CuS/PVA nanocomposite. *Ultrasonics Sonochem* 2002; 9: 65-70.
52. Françoise Q, Didier C, Francesco DR, Corine G. Core-shell copper hydroxide-polysaccharide composites with hierarchical macroporosity. *Prog Solid State Chem* 2006; 34: 161-169.
53. Jing S, Xing S, Yu L, Wu Y, Zhao C. Synthesis and characterization of Ag/polyaniline core-shell nanocomposites based on silver nanoparticles colloid. *Materia Lett* 2007; 61: 2794-2797.
54. Jing S, Xing S, Yu L, Zhao C. Synthesis and characterization of Ag/polypyrrole nanocomposites based on silver nanoparticles colloid. *Materia Lett* 2007; 61: 4528-4530.
55. Marques PAAP, Tito T, Carlos PN. Titanium dioxide/cellulose nanocomposites prepared by a controlled hydrolysis method. *Comp Sci Technol* 2006; 66: 1038-1044.
56. Caruso F, Caruso R, Möhwald H. Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. *Science* 1998; 282: 1111-1114.
57. P. V. Kazakevich, A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev, *Appl. Surf. Sci.* 2006, 252, 4373.

58. M. Cazayous, C. Langlois, T. Oikawa, C. Ricolleau, A. Sacuto, *Phys. Rev. B* 2006, 73, 113402.
59. M. Cazayous, C. Langlois, T. Oikawa, C. Ricolleau, A. Sacuto, *Phys. Rev. B* 2006, 73, 113402. T. Nakamura, Y. Tsukahara, T. Yamauchi, T. Sakata, H. Mori, Y. Wada, *Chem. Lett.* 2007
60. Masaharu Tsuji, Sachie Hikino, Ryuichi Tanabe and Yoshiyuki Sano ; "Synthesis of Bicompartmental Ag/Cu Nanoparticles Using a Two-step Polyol Process"; *Chemistry Letters Vol.38, No.8* (2009).
61. Masaharu Tsuji, Sachie Hikino, Yoshiyuki Sano and Misao Horigome; "Preparation of Cu@Ag Core-Shell Nanoparticles Using a Two-step Polyol Process under Bubbling of N₂ Gas"; *Chemistry Letters Vol.38, No.6* (2009).
62. D. I. Gittins, A. S. Susa, B. Schoeler, F. Caruso, *Adv. Mater.* 2002, 14, 508; J.-W. Hu, J.-F. Li, B. Ren, D.-Y. Wu, S.-G. Sun, Z.-Q. Tian, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 1105; T. Pham, J. B. Jackson, N. J. Halas, T. R. Lee, *Langmuir* 2002, 18, 4915.
63. T. Nakamura, Y. Tsukahara, T. Yamauchi, T. Sakata, H. Mori, Y. Wada, *Chem. Lett.* 2007, 36, 154.
64. Masaharu Tsuji, Sachie Hikino, Ryuichi Tanabe and Daiki Yamaguchi; "Synthesis of Ag@Cu CoreShell Nanoparticles in High Yield Using a Polyol Method"; *The Chemical Society of Japan Chem. Lett.* 2010, 39, 334336, February 27, 2010.
65. T. Young, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95, 65-87.
66. M. Volmer, *Z. Electrochem.*, 1929, 35, 555.
67. J. W. Mullin, *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001.
68. Burda C, Chen X, Narayanan R, Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.*, 105(4): 1025-1102.(2005).

69. M. Volmer, *Kinetic der Phasebildung*, Steinkopf, Dresden, 1939.)
70. G. Viau, F. Fiévet-Vincent, Nucleation and growth of bimetallic CoNi and FeNi monodisperse particles prepared in polyols, Paris France, august 2001.
71. O. Söhnel and J. W. Mullin, *J. Cryst. Growth*, 1978, 44, 377-382.
72. X. Y. Liu, *J. Chem. Phys.*, 2000, 112, 9949-9955.
73. V. K. LaMer and R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 4847-4854.
74. S. A. Chambers, *Surf. Sci. Rep.*, 2000, 39, 105-180.
75. Z. Peng, H. Yang, *Nano Today*, 2009, 4, 143-164.
76. D. J. Eaglesham and M. Cerullo, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 64, 1943.
77. Y. W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 65, 1020.
78. B. Voigtlander and A. Zinner, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, 63, 3055-3057.
79. S. Guha, A. Madhukar and K. C. Rajkumar, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57, 2110-2112.
80. D. Leonard, K. Pond and P. M. Petroff, *Phys. Rev. B*, 1994, 50, 11687-11692.
81. M. Sopanen, H. Lipsanen and J. Ahopelto, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 67, 3768-3770.
82. Y. Chen and J. Washburn, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 4046.
83. F.-R. Fan, D.-Y. Liu, Y.-F. Wu, S. Duan, Z.-X. Xie, Z.-Y. Jiang and Z.-Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 6949-6951.
84. K.-C. Huang and S. H. Ehrman, *Langmuir*, 2006, 23, 1419-1426.

85. E. V. Khamskii, *Crystallization from solutions*, Consultants bureau, New York, 1969.
86. W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, 1897, 22, 289.
87. W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, 1900, 34, 495.
88. P. D. Cozzoli and L. Manna, *Nat. Mater.*, 2005, 4, 801-802.
89. B. Liu and H. C. Zeng, *Small*, 2005, 1, 566-571.
90. W. J. Plieth, *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 204, 343-349.
91. Omar E. Rivera-Betancourt "Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles: Architectural Morphologies and Applications In Surface Enhanced Raman Spectroscopy" University Puerto Rico, 2009.
92. Thi My Dung Dang, Thi Thu Tuyet Le, Eric Fribourg-Blanc and Mau Chien Dang; "The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method"; *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2 (2011) 025004 (7pp).
93. M. Tsuji, *Core-shell particles*, in *Syntheses and Application of Metallic Nanoparticles*, ed. by T. Yonezawa, CMC, Tokyo 2009, in press (in Japanese).
94. Haitao Zhu, Canying Zhang, and Yansheng Yin; "Novel synthesis of copper nanoparticles: influence of the synthesis conditions on the particle size", *Nanotechnology* 16 (2005) 3079-3083.

