

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN
CIENCIA APLICADA Y TECNOLOGÍA
AVANZADA**

**“Nanopartículas Bimetálicas de Au-Ag: Síntesis,
Caracterización y su Aplicación para el Transporte Térmico”**

PROTOCOLO DE TESIS

Que para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias

Presenta:

Ing. José Alfredo Pescador Rojas

Director de Tesis:

**Dr. José Francisco Sánchez Ramírez
CICATA-IPN**

México D.F.

Diciembre 2006.



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 11:00 horas del día 21 del mes de Noviembre de 2006 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN para examinar la tesis de grado titulada:
"Nanopartículas Bimetálicas de Au-Ag: Síntesis, Caracterización y su Aplicación para el Transporte Térmico"

Presentada por el alumno:

Pescador
Apellido paterno

Rojas
materno

José Alfredo
nombre(s)

Con registro:

A	0	5	0	1	9	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: **MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

Dr. José Francisco Sánchez Ramírez

Jiménez Pérez José Luis

Dr. José Luis Jiménez Pérez

Dr. Julio G. Mendoza Álvarez

Dr. Alfredo Cruz Orea

Luis Herrera Pérez

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA
APLICADA Y TECNOLOGIA AVANZADA
DEL IPN

Dr. José Antonio Irán Díaz Góngora



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México D.F. el día 21 del mes Noviembre del año 2006, el (la) que suscribe Ing. José Alfredo Pescador Rojas alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro A050193, adscrito a CICATA LEGARIA, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. José Francisco Sánchez Ramírez y cede los derechos del trabajo intitulado Nanopartículas Bimetálicas de Au-Ag: Síntesis, Caracterización y su Aplicación para el Transporte Térmico, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección tecmoleculalfredo@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

José Alfredo Pescador Rojas

Nombre y firma

RESUMEN

En este trabajo de investigación hemos estudiado la preparación y caracterización de nanopartículas coloidales mono y bimetálicas utilizando métodos químicos. El entendimiento y el control de los diferentes parámetros experimentales durante la síntesis, son la clave para una exitosa fabricación de materiales con nuevas propiedades predeterminadas. Se ha estudiado la correlación entre los parámetros de crecimiento de las dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas y las propiedades físicas y químicas. Los efectos del tamaño y composición sobre las propiedades ópticas, electrónicas y estructurales son investigados utilizando diferentes técnicas de caracterización: Espectroscopia UV-Vis, XPS, XRD, TEM y HREM.

La obtención de las nanopartículas metálicas coloidales se logró mediante la optimización de las condiciones de nucleación y crecimiento. Por ello se realizó la variación de parámetros como la concentración de los reactantes metálicos, tipo de reductor (NaOH-metanol, H₂O-etanol y NaBH₄), cantidad de estabilizador, temperatura y tiempo de síntesis, y atmósfera de reacción; se analizan los resultados. De esta manera se lograron establecer las mejores condiciones para la síntesis de nanopartículas monometálicas de Au, Ag, y bimetálicas de Au/Ag, a diferentes relaciones molares. Se realiza un estudio de la formación de las nanopartículas bimetálicas de Au/Ag preparadas por reducción simultánea y se proponen los respectivos mecanismos de formación. Partículas metálicas homogéneas con un control en el tamaño entre 1-10 nm, fueron sintetizadas usando los sistemas reductores H₂O-etanol y NaBH₄ y diferentes cantidades de reactantes metálicos. Se muestra que las nanopartículas bimetálicas preparadas por reducción simultánea no son una simple mezcla física de partículas monometálicas si no que están compuestas de aleaciones o con estructuras *core-shell* de los correspondientes elementos metálicos.

ABSTRACT

In this work of investigation we studied the preparation and characterization of colloidal mono- and bimetallic nanoparticles using chemical methods. The understanding and the control of the different experimental parameters during the synthesis are the key for a successful manufacture of materials with new predetermined properties. The correlation between the parameters of growth of the colloidal dispersions of metallic nanoparticles and the physical and chemical properties has been studied. The effects of the size and composition on the optical, electronic and structural properties are investigated using different techniques from characterization: spectroscopic UV-Vis, XPS, XRD, TEM and HREM

The obtaining of nanoparticles metallic colloidal was obtained by means of the optimization of the conditions of nucleation and growth, for that reason made the variation of the parameters like concentration of the metallic reactants, type of reducer (NaOH-metanol, H₂O-ethanol and NaBH₄), amount of stabilizer, temperature and time of synthesis, atmosphere of reaction and the results are analyzed. This way establishes the best conditions of monometallic syntheses of nanoparticles of Au, Ag, and bimetallic of Au/Ag, to different reasons molar. A study of the mechanisms formation of nanoparticles metallic of Au/Ag prepared by simultaneous reduction and the respective mechanisms of formation set out. Homogenous metallic particles with a control in the size between 1-10 nm were synthesized using the reducing systems H₂O-ethanol and NaBH₄ and different amounts from metallic reactants. Sample that nanoparticles bimetallic prepared by simultaneous reduction is not a simple physical monometallic particle mixture if not that stand compound of alloys or with structures core-shell of the corresponding metallic elements..

ÍNDICE

Capítulo 1. Introducción

- 1.1 Nanopartículas (Au, Ag)
- 1.2 Materiales a nanoescala: Los materiales a nanoescala como intermedios entre materia a nivel atómico y bulto
- 1.3 Mecánica cuántica
- 1.4 Modificación Superficial de las Nanopartículas
 - 1.1 Nanofluidos
 - 1.4.1 Nanofluidos de partículas metálicas.
 - 1.4.2 Síntesis de nanofluidos

Capítulo 2. Técnicas de síntesis y caracterización ópticas y estructurales de nanopartículas

- 2.1 Métodos y condiciones experimentales de síntesis de nanopartículas.
 - 2.1.1. Nanopartículas metálicas.
- 2.2 Condiciones experimentales de síntesis de nanopartículas metálicas.
 - 2.2.1 Preparación de nanopartículas monometálicas de Au y Ag.
 - 2.2.2 Preparación de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag tipo aleación.
 - 2.2.3 Preparación de nanofluidos conteniendo nanopartículas bimetálicas de Au/Ag con estructura núcleo/coraza.
- 2.4 Técnicas de Caracterización Óptica y Estructural.
 - 2.4.1 Características ópticas (UV-Vis).
 - 2.4.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HREM).
- 2.6 Conclusiones. (Preliminares)

Capítulo 3. Caracterización y discusión de resultados de nanopartículas de Au/Ag

- 3.1 Nanopartículas Monometálicas.
 - 3.1.1 Nanopartículas de oro.
 - 3.1.2 Mecanismo de formación de nanopartículas monometálicas
 - Proceso de nucleación
 - 3.1.3 Nanopartículas de plata
- 3.2 Nanopartículas Bimetálicas.
 - 3.2.1 Tipo aleación
- 3.3 Conclusiones

Capítulo 4 PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

- 4.1 Nanofluidos
 - 4.1.1 Primeros estudios de nanopartículas en líquidos
 - 4.1.2 Transporte Térmico en Nanofluidos
- 4.2 Transferencia de calor en nanoestructuras
- 4.3 Fundamentos del transporte de calor a nanoescala
 - 4.3.1 Convección en nanofluidos
 - 4.2.1 Movimiento de las nanopartículas (movimiento Browniano):
 - 4.2.2 Capa líquida en la interfase partícula-líquido
 - 4.2.3 Transporte por fonón balístico
- 4.3 Lente Térmica
 - 4.3.1 Espectroscopia de lente térmica y efecto de la lente térmica
 - 4.3.2 La difusividad térmica

Capítulo 5 CONCLUSIONES FINALES.

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN

Richard Feynman sugirió en 1959, que los dispositivos y los materiales se podrían fabricar algún día con especificaciones atómicas [1]. La materialización de la visión de Feynman es el campo de la *Nanotecnología*, como se le conoce actualmente, una disciplina que abarca el trabajo en la escala del nanómetro ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10 \text{ \AA}$), proporciona la posibilidad para controlar la estructura de la materia en el nivel molecular. Como tal, la nanotecnología, se ve como la frontera tecnológica más significativa que se explora actualmente. La figura 1.1 demuestra una relación entre el tamaño de una estructura biológica natural y una construida con el ingenio humano.

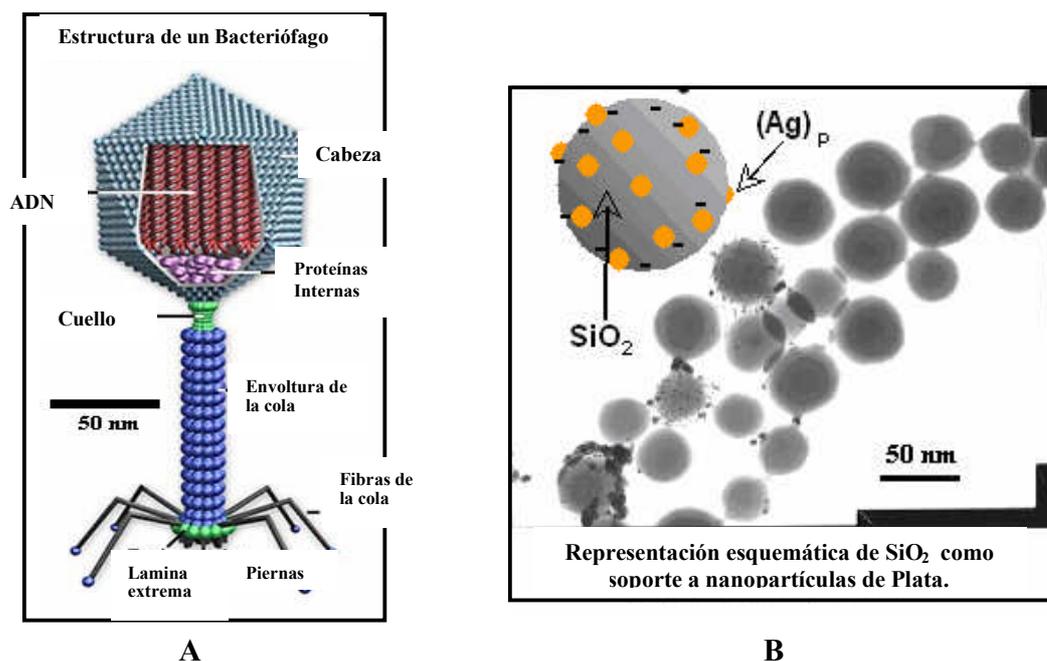


Figura 1.1 A.-Muestra la estructura de un Virus (Bacteriófago) y B.- la estructura de una nanopartícula: aleación de Plata y Óxido de Silicio.

Las partículas metálicas son un sistema particularmente interesante, en la nanoescala, debido a la facilidad con la cual pueden ser sintetizadas y ser modificadas químicamente [2]. Además, ofrecen una ventaja sobre otros sistemas, debido a sus características ópticas (según lo descrito con la constante dieléctrica) se diferencian de las del metal en bulto [3,4]. Este efecto se debe a que las nanopartículas del metal exhiben una fuerte Absorción de la Resonancia del Plasmon, Bandas en el espectro visible y por lo tanto producen un profundo color evocador al de las tintas. Estas bandas pueden a menudo ser racionalizadas en término de la clásica teoría del electrón-libre y el modelo electrostático de la polarización de la partícula.

Las primeras nanopartículas de metal bajo estudio, fueron las de plata (Ag), cobre (Cu) y oro (Au). Las nanopartículas del oro han sido extensamente investigadas debido a sus características físicas y químicas únicas, y a usos amplios potenciales [6].

1.1 Nanopartículas (Au, Ag)

Las nanopartículas son agrupaciones de átomos o moléculas en partículas que son medidas fácilmente en la escala nanométrica. Las propiedades físicas y químicas de las sustancias en esta escala dependen del tamaño, esto significa que las nanopartículas de oro y de plata van a tener propiedades diferentes para tamaños diferentes. Pero, cuando las partículas de oro o plata se forman, el color depende del tamaño.

Se debe resaltar que cualquier desarrollo en nanociencia requiere necesariamente un entendimiento de las leyes físicas que gobiernan la materia a nanoescala y de cómo interactúan varias propiedades físicas, en un sistema nanoscópico, que se traduce en un novedoso comportamiento dentro de nuevas propiedades físicas [7].

1.2 Materiales a nanoescala: Los materiales a nanoescala como intermedios entre materia a nivel atómico y bulto

Los materiales a nanoescala frecuentemente muestran comportamiento, el cual es intermedio entre los sólidos microscópicos y lo que es un sistema atómico o molecular. Considerando por ejemplo el caso de un cristal inorgánico de pocos átomos. Sus propiedades pueden ser diferentes de las que tiene un solo átomo, pero no podemos imaginar que puedan ser iguales a las de ese sólido en bulto. El número de átomos en la superficie de un cristal, por ejemplo es una fracción significativa del número total de átomos y por eso tienen una gran influencia en todas las propiedades del cristal. Podemos imaginar fácilmente que ese cristal puede tener una alta reactividad química mayor que la correspondiente al sólido en bulto y que este, probablemente se funda a más bajas temperaturas. Considerando ahora el ejemplo de los nanotubos de carbono, los cuales pueden ser imaginados como una hoja de grafito envuelto, de tal manera que los átomos de carbono en la orilla de la hoja son covalentemente enlazados, con los átomos de la orilla opuesta de la hoja. Estos distintos componentes individuales, químicamente un nanotubo de carbono es extremadamente estable porque las valencias, de todos sus átomos de carbono están saturadas. Además podríamos preguntarnos si los nanotubos de carbono son buenos conductores, porque sus electrones se mueven libremente a lo largo de su pequeña

estructura, como estructura de alambres, una vez más podemos ver que los objetos nanoscópicos pueden tener propiedades que no pertenecen al terreno de sus contrapartes, la más grande (bulto) o lo mas pequeña (átomos). Sin embargo hay muchas propiedades adicionales específicamente de los sistemas que no pueden ser tomados por simple razonamiento. Esas propiedades son relacionadas algunas veces con un comportamiento contra intuitivo en el que las cargas acarreadoras (electrones y agujeros) pueden exhibir, cuando son forzadas a habitar en sus estructuras. Estas propiedades solo pueden ser explicadas por la mecánica cuántica [8].

1.3 Mecánica cuántica

Un aspecto fundamental de la mecánica cuántica es la dualidad onda-partícula, introducida por De Broglie, de acuerdo a esta cualquier partícula puede ser asociada con una onda materia que tiene una longitud de onda que es inversamente proporcional al momento lineal de la partícula. Siempre que el tamaño de un subsistema físico llegue a ser comparable con la longitud de onda de la partícula esta interactúa con el sistema, el comportamiento de una partícula será descrito mejor por las reglas de la mecánica cuántica. Toda la información que necesitamos acerca de la partícula es obtenida resolviendo la ecuación de Schrödinger. La solución a esta ecuación representa el estado físico posible en el que el sistema puede ser encontrado. Afortunadamente no se requiere de la mecánica cuántica para describir el movimiento de objetos en el mundo macroscópico. La longitud de onda asociada con un objeto macroscópico es de hecho mucho menor que el tamaño del objeto, y por eso la trayectoria de un objeto puede ser excelentemente derivada utilizando los principios de la mecánica clásica. Las cosas cambian, por ejemplo, para el caso de los electrones orbitando el núcleo, entonces estos son asociados a la longitud de onda del mismo orden de magnitud que la distancia electrón-núcleo [9].

1.4 Modificación Superficial de las Nanopartículas

Las partículas de tamaño nanométrico tienen una fuerte tendencia a la aglomeración, debido a las interacciones de Van der Waals. Es por lo tanto importante desarrollar modos sintéticos por los cuales las partículas puedan ser estabilizadas, esto es, donde las fuerzas repulsivas puedan proporcionar un equilibrio de atracción entre las partículas. Generalmente se utilizan dos tipos de estabilización para prevenir la aglomeración de las nanopartículas, una es la estabilización electrostática, y la otra es la estabilización ésterica por absorción de moléculas o también llamada hidrancia ésterica.

La estabilización electrostática, involucra la creación de una doble capa surgiendo de los iones absorbidos en la superficie y asociados alrededor de la partícula. De esta manera, si el potencial eléctrico asociado con la doble capa es suficientemente alto, la repulsión Coulombica entre las partículas puede prevenir su aglomeración. La estabilización ésterica se puede alcanzar por la absorción de moléculas largas tales como polímeros en la superficie de la partícula. En realidad las dimensiones de las espirales de los polímeros, son usualmente más grandes que el alcance, sobre el cual las fuerzas de atracción entre las partículas coloidales es activo [10].

1.2 Nanofluidos

El diseño de cada nueva generación de dispositivos cada vez más pequeños y con funciones más rápidas, implica más sofisticadas y caras etapas en el proceso, requiriendo solución a un nuevo grupo de problemas, como por ejemplo la disipación de calor y fallas en el dispositivo [11].

1.4.1 Nanofluidos de partículas metálicas.

En general, se pueden seguir dos rutas para preparar NFs:

- a) *métodos físicos*, y
- b) *métodos químicos*.

Los métodos físicos, tales como evaporación metálica, espurreo, electrólisis, etc., involucran la subdivisión de los metales en bulto [12-19] y posteriormente su dispersión en algún tipo de líquido. Aunque éstos son utilizados para preparar diversos sistemas de NFs metálicos, tienen la desventaja de ser poco efectivos para el control del tamaño, forma y estructura de las partículas.

En contraste, los métodos químicos [20-24] como la reducción química, reducción fotolítica, reducción radiolítica, etc., juegan un mejor papel en el control de las propiedades de las nanopartículas [25-29]. Además, su versatilidad y sencillez para controlar el tamaño, forma y estructura interna por medio de la variación de las condiciones experimentales, los hacen interesantes para la obtención de NFs. Además tienen la ventaja de que las nanopartículas son preparadas en algún medio líquido. Para preparar los precursores atómicos que son subsecuentemente agregados para formar las nanopartículas dentro de un líquido, soluciones iónicas de metales son comúnmente usadas por estos métodos químicos.

1.4.2 Síntesis de nanofluidos

Es enorme la potencialidad útil de la combinación de nanopartículas y un fluido base. Dichas combinaciones varían de la siguiente manera:

1. Los materiales de nanopartículas incluyen:

- Óxidos cerámicos - Al_2O_3 , CuO
- Carburos metálicos - SiC
- Nitruros - AlN , SiN
- Metales - Al , Cu
- No metales - Nanotubos de carbon

2. Los fluidos base incluyen:

- Agua
- Etileno
- Aceite y otros lubricantes
- Bio-fluidos
- Soluciones con polímeros
- Otros fluidos comunes

Los sistemas disponibles para la producción de nanopartículas son los siguientes:

Primeramente se emplearon procesos de 2 pasos en donde se producían primero las nanopartículas como polvo seco, por el típico método de gas-condensación [30]. El cual consistía en la vaporización de un material fuente en una cámara de vacío y subsecuentemente la condensación en de las nanopartículas a través de la colisión a una presión controlada de un gas inerte como por ejemplo helio. Este material resultante en un segundo paso era disperso en un fluido. Este procedimiento era deficiente para el caso en que se requerían partículas de materiales pesados

Otro procedimiento fue la técnica de evaporación directa, desarrollada por Yatsuya y colaboradores [31] mejorada después por Wagener [32,33], sintetizaba partículas y luego las dispersaba todo en un solo paso. De la siguiente manera; la técnica consistía en la evaporación de un material fuente bajo ciertas condiciones de vacío, y la condensación de dicho material se hacía por contacto directo del vapor con un líquido. Una limitante de esta técnica era que el líquido debía tener un bajo punto de presión de vapor.

Una alternativa mas es la técnica de condensación de vapor químico [34], en el cual las nanopartículas se forman por la descomposición térmica de un precursor metal orgánico que es metido en un portador de gas que pasa a través de un horno. Esta técnica tiene la limitante de poderse emplear para poderse emplear en la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza.

Nuestra propuesta es la química húmeda síntesis simultánea de precursores iones metálicos, que nos permite utilizar como fluido base el agua que es no toxica y que además se pueden controlar eficientemente parámetros como forma, tamaño, proporción volumétrica y los novedosos sistemas de aleación bimetálica y las muy interesantes estructuras núcleo-coraza.

Referencias

- [1] Feynman Richard P., December 29th 1959, "There's Plenty of Room at the Bottom", at *American Physical Society* California Institute of Technology (Caltech)
- [2] Feldheim D. and Foss C., *Metal nanoparticles: Synthesis, characterization and applications* . New York, 2002.
- [3] Hainfield J. and Powell R., "New frontiers in gold labeling," *Journal of Histochemistry and Cytochemistry* , vol. 48, pp. 471-479, 2000
- [4] Palpant B., Prével B., Lermé J., Treilleux M., and Vialle J., "Optical properties of gold clusters in the size range 2-4 nm," *Physical Review B* , vol. 57, pp. 1963-1970, 1998
- [5] Kreibig U. and Vollmer M., *Optical properties of metal clusters* . Germany, 1995.
- [6] Roldughin V., "Quantum-size colloid metal system", *Russian Chemical Reviews* , vol. 69, pp. 821-843, 2000
- [7] Schmid Günter "Nanoparticles", Weinheim, Wiley-VCH, 2004.
- [8] Schmid Günter "Nanoparticles", Weinheim, Wiley-VCH, 2004.
- [9] Schmid Günter "Nanoparticles", Weinheim, Wiley-VCH, 2004.
- [10] Dutta Joydeep, Hofmann Heinrich, (2003). *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*
- [11] Schmid Günter "Nanoparticles", Weinheim, Wiley-VCH, 2004
- [12] Toshima N., Yonezawa T., Kushihashi K., (1993). *J. Chem. Soc.* **89**, 2537.
- [13] Yonezawa T., Toshima N., (1993). *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91**, 4111
- [14] Yonezawa T., Toshima N., (1993). *J. Mol. Catal.* **83**,167.
- [15] Toshima N., Harada M., Yonezawa K., Kushihashi K. (1991). *J. Phys Chem.* **95**, 7448.
- [16] Toshima N., Wang Y. (1994). *Langmuir*, **10**, 4574
- [17] Harada M., Asakura K., Ueki Y., Toshima N. (1993). *J. Phys. Chem.* **97**,10742
- [18] Mizukoshi Y., Fujimoto T., Nagata Y., Oshima R., Maeda Y. (2000). *J. Phys. Chem.* **104**,6028.

- [19] Mizukoshi Y., Okitsu K., Maeda Y., Yamamoto T.A., Oshima R., Nagata Y. (1997). *J. Phys. Chem.* **101**, 7033
- [20] Mulvancy P., Giersig M., Henglein A. (1992). *J. Phys. Chem.* **96**, 10419.
- [21] Lin K.S., Wang Z.L., El-Sayed M.A., *J. Phys. Chem.*, **103**,3529
- [22] Silvert P.Y., Vijaykrishnan V., Vibert ., Herrera-Urbina R., Elhsissen K.T., Shiratori M., Ishikuza H., Tano T., Torigoe K., Meguro K. (1991). *Langmuir* , **7**, 457.
- [23] Mizukoshi Y., Okitsu Y.K., Maeda Y., Yamamoto T.A., Oshima R. and Nagata Y. (1997) *J. Phys. Chem.* **101**.7033.
- [24] Han S.W., Kim Y., Kim K. (1998) *J. Colloid Interfece Sci.* **208**, 272.
- [25] Esumi K., Shiratori M., Ishikuza H., Tano T., Torigoe K. Mguro K. (1991). *Langmuir* **7**,457
- [26] Mizukoshi Y., Okitsu K., Maeda Y., Yamamoto T.A., Oshima R., Nagata Y. *J. Phys. Chem.* ,101,703.
- [27] Treguer M., Cointet C., Remita H., Khatouri J., Mostafavi M., Amblard J., Belloni J. Keyzer R.(1998) *J. Phys. Chem.* **102**, 4310.
- [28] Wang Y., Toshima N. (1997). *J. Phys. Chem.* **101**, 5301.
- [29] Link S., Wang L., El-Sayed M.A. (1999) *J. Phys. Chem.* **103**, 3529.
- [30] Bradley J.S., Hill E.W., Klein C., Chaudret B., Dutell A. (1993) *J. Chem. Mater.* **5**, 254.
- [31] Granqvist C.G., Burhman R.A., (1976). *J Appl Phys* . **47**, 2200
- [32] Wagener M., Murty BS., Günther B., (1997) Nanocrystalline and Nanocomposite Materials II p 149
- [33] Wagener M., Günther B., (1999). *J. Magn. Magn. Mater.* **201**:41.
- [34] Srdic'VV., Winterer M., Möller A., Mieke G., Hanh H., *J. Am. Ceram. Soc.* **84**:2771

Capítulo 2.

TÉCNICAS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICAS Y ESTRUCTURAL DE NANOPARTÍCULAS.

Recientes avances en la química coloidal [1] han generado nuevos procesos sintéticos para obtener agrupaciones de átomos metálicos a escala nanométrica. Por ejemplo, dispersiones coloidales de partículas metálicas han sido sintetizadas a partir de la reducción de iones metálicos en presencia de diferentes solventes y materiales orgánicos que han permitido restringir su crecimiento en la escala nanométrica [2-8] con un control del tamaño, homogeneidad, composición y estructura.

A continuación se describen los métodos experimentales utilizados para obtener nanopartículas metálicas en forma coloidal y se detallan brevemente las técnicas utilizadas para su caracterización óptica y estructural. Para la preparación de las nanopartículas monometálicas de Au y Ag, y bimetálicas de Au/Ag se utilizó el proceso ya establecido de reducción química.

2.1 Métodos y condiciones experimentales de síntesis de nanopartículas.

2.1.1. Nanopartículas metálicas.

En general, se pueden seguir dos rutas para sintetizar nanopartículas metálicas, como lo muestra la figura 2.1;

- a) *métodos físicos*, y
- b) *métodos químicos*.

Los métodos físicos, tales como espurreo, evaporación metálica, división mecánica, etc., involucran la subdivisión de los metales en bulto [9-15]. Después de agregar algún tipo de material protector se pueden obtener nanopartículas estables. Aunque estos métodos son utilizados para preparar diversos tipos de nanopartículas, tienen la desventaja de ser poco efectivos para el control del tamaño, forma, estructura y composición.

En contraste, los métodos químicos [16-25] como reducción química, reducción fotolítica y reducción radiolítica, juegan un mejor papel en la síntesis de las nanoestructuras metálicas con propiedades específicas [26-37]. Además, su versatilidad y sencillez para controlar el tamaño, forma, estructura interna y composición por medio de la variación de las condiciones experimentales, los hacen interesantes para este trabajo de investigación.

Para preparar los precursores atómicos que son subsecuentemente agregados a tamaños nanométricos, soluciones iónicas de metales son comúnmente usadas por estos métodos químicos. Diferentes agentes reductores han sido empleados para reducir los iones metálicos; por ejemplo, reductores para preparar dispersiones coloidales de oro incluyen: formaldehídos, alcoholes, monóxido de carbono, hidracina, etc. [38]. Michael Faraday [39] fue el primero en dar a conocer este método químico de preparación.

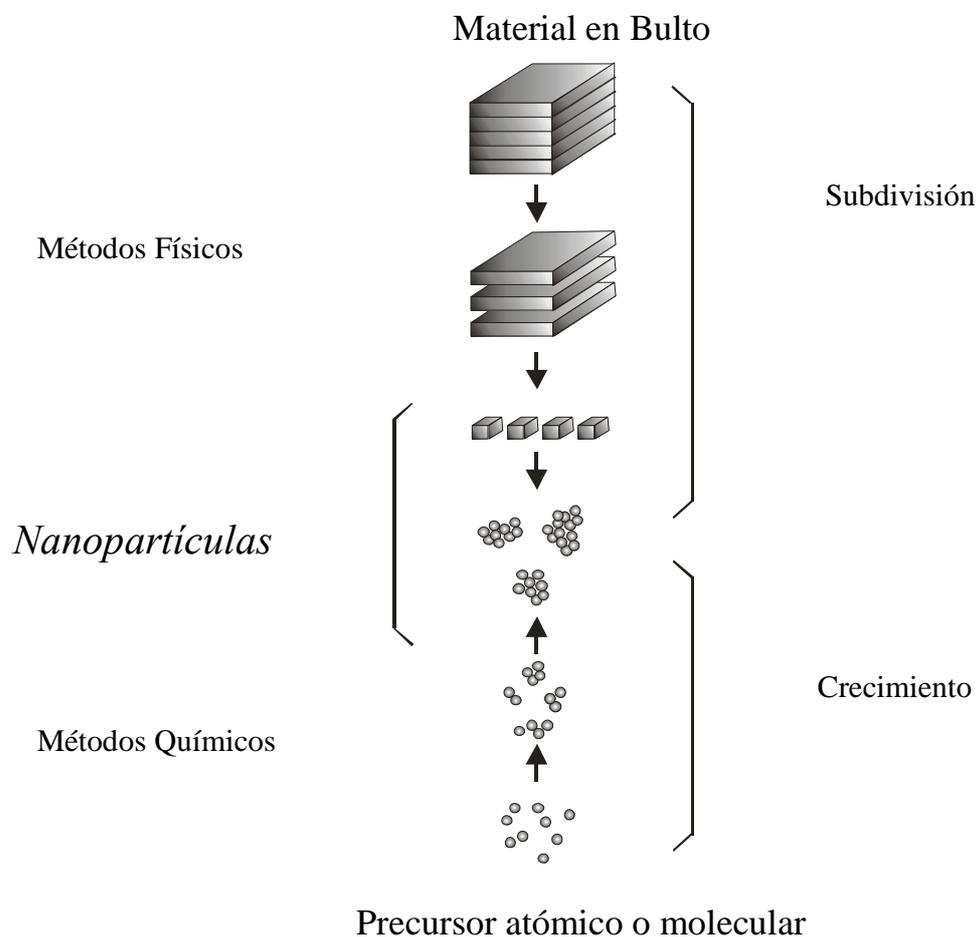


Figura 2.1: Ilustración esquemática de los métodos de preparación de partículas metálicas de tamaño nanométrico.

Un método práctico, para sintetizar nanopartículas metálicas en líquidos, es la reducción de iones de las correspondientes sales metálicas, en átomos con valencia cero. En sistemas acuosos el agente reductor puede ser adicionado o generado *in situ*, pero en los sistemas no acuosos el solvente y el agente reductor son uno mismo. Solventes o líquidos que son fácilmente oxidados como por ejemplo los alcoholes pueden así funcionar tanto como agentes reductores y como el agente dispersor.

La reducción de iones metálicos por agentes reductores en sistemas acuosos, es el método establecido para la preparación de dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas. El método de Turkevich ha sido ya un procedimiento estándar para preparar nanopartículas de oro en agua. Involucra la reducción de los iones metálicos con citrato de sodio a átomos con valencia cero, como se muestra en la figura 2.2

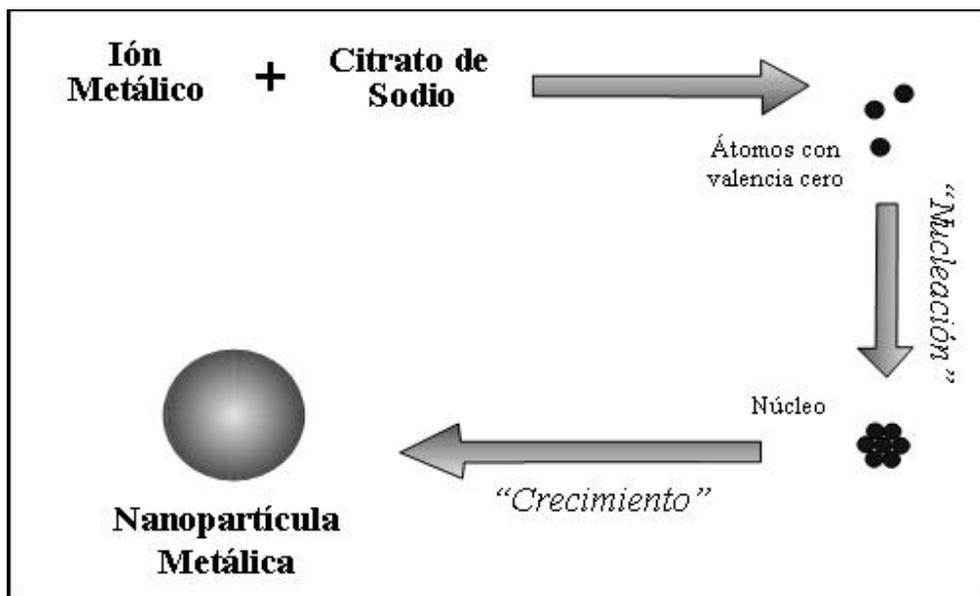


Figura 2. 2: Ilustración esquemática del procesos de síntesis de nanopartículas metálicas.

La formación de núcleos y el sucesivo crecimiento, son dos procesos independientes, en que se basa la síntesis de las partículas nanométricas y son los principales responsables de los cambios en parámetros como estructura, forma, tamaño y composición, y consecuentemente en las propiedades ópticas, térmicas, electrónicas y catalíticas de tales nanoestructuras. Estos dos eventos han sido ampliamente estudiados por Reiss [48], LaMer y Denegar [49-50]. Las velocidades de nucleación y crecimiento son determinadas básicamente por las probabilidades de colisiones entre:

1. átomo-átomo
2. átomo-núcleo
3. núcleo-núcleo

La primera clase es la responsable del proceso de nucleación y las dos últimas del proceso de crecimiento. Cuando la velocidad de reducción es tan grande que casi todos los iones son reducidos antes de la formación de los núcleos y las probabilidades de colisiones entre átomo-átomo son mayores que las otras dos, el tamaño de las partículas resultantes es monodisperso y determinado por el número de núcleos formados al inicio de la reacción. Así, todos los parámetros de reacción (temperatura, tiempo, concentración de los reactantes, orden en la cual los reactantes son adicionados a la solución, impurezas, etc.) que promuevan la creación de un gran número de núcleos y que reduzcan la velocidad de crecimiento, facilitarán la formación de partículas coloidales metálicas de tamaño nanométrico y con propiedades a medida. Por ejemplo, sistemas reductores con alta afinidad a los iones metálicos son efectivos para incrementar la velocidad de nucleación.

Las ventajas de este método químico de preparación son:

- es muy simple y reproducible,
- las partículas obtenidas son nanométricas y homogéneas,
- la estructura, tamaño y forma de las partículas pueden ser controladas variando simplemente las condiciones de preparación, tales como: el tipo de reductor, contenido de los iones metálicos, temperatura, agitación, etc.,
- las dispersiones coloidales son estables por meses y presentan extraordinarias propiedades para diversas aplicaciones.
- se pueden preparar partículas monometálicas y multimetálicas.

La preparación de nanopartículas bimetálicas puede hacerse por:

- a) reducción sucesiva [45], y
- b) reducción simultánea [46,47].

La reducción sucesiva es comúnmente utilizada para preparar estructuras tipo núcleo-coraza (*core-shell*), mientras que con la simultánea, donde los diferentes iones metálicos son mezclados al mismo tiempo, se pueden preparar partículas de tipo aleación en donde los elementos metálicos están distribuidos homogéneamente en cada una de las nanopartículas.

2.2 Condiciones experimentales de síntesis de nanopartículas metálicas.

Las preparaciones de las nanopartículas mono y bimetálicas, fueron preparadas por el método de reducción química, el cual ha mostrado ser un método de bajo costo, puesto que no necesita de equipos de alto vacío o de algún otro aditamento sofisticado. El arreglo experimental se muestra en la figura 2.3. Éste consiste de una parrilla de calentamiento, la cual posee un regulador que controla la velocidad de agitación y la temperatura en el reactor. Un matraz de bola es utilizado como reactor. En un extremo, se suspende un termómetro que mide la temperatura alcanzada en el sistema de reacción. En otro de sus extremos se acopla una jeringa para inyectar la solución reductora. En la parte central lleva acoplado un sistema refrigerante para el proceso de reflujo. Los componentes del reactor siempre fueron limpiados tenazmente antes de ser usados.



Figura 2.3: Arreglo experimental para la síntesis de dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas.

Utilizando este arreglo experimental se prepararon las nanopartículas bimetálicas Au/Ag y las correspondientes monometálicas en forma coloidal.

Las propiedades físicas de los reactivos utilizados en la preparación de los materiales nanoestructurados se resumen en la tabla 2.1

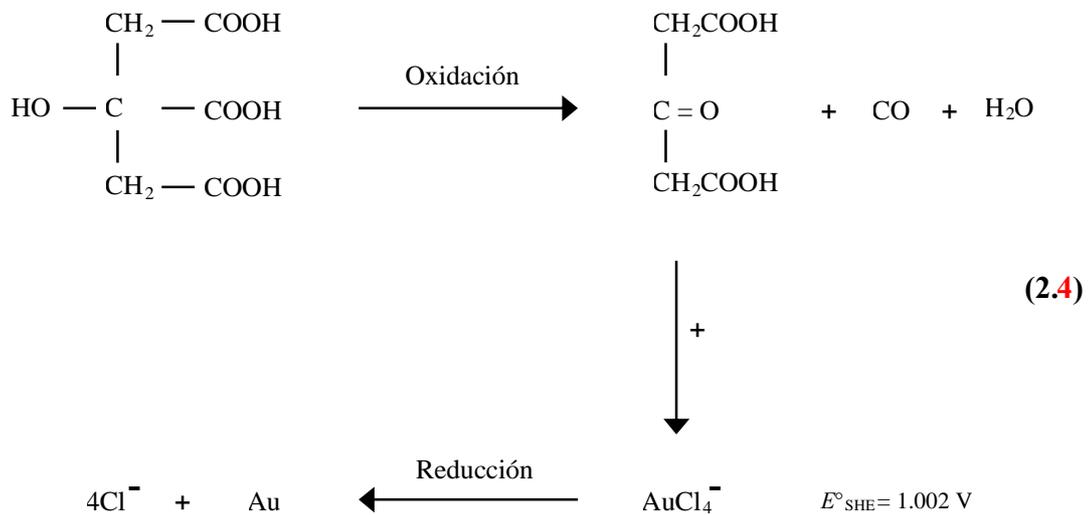
Tabla 2.1: Propiedades físicas de los diferentes reactivos utilizados.

Reactivo	Fórmula	Peso molecular	Pureza %	Proveedor
Ácido cloroáurico	HAuCl_4	399.78	99.9	Alfa Aesar
Nitrato de plata	AgNO_3	169.9	99.9	Alfa Aesar
Citrato de sodio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$	258.07	99.8	SIGMA
Agua	H_2O	18.01	18 Ω	Milipore

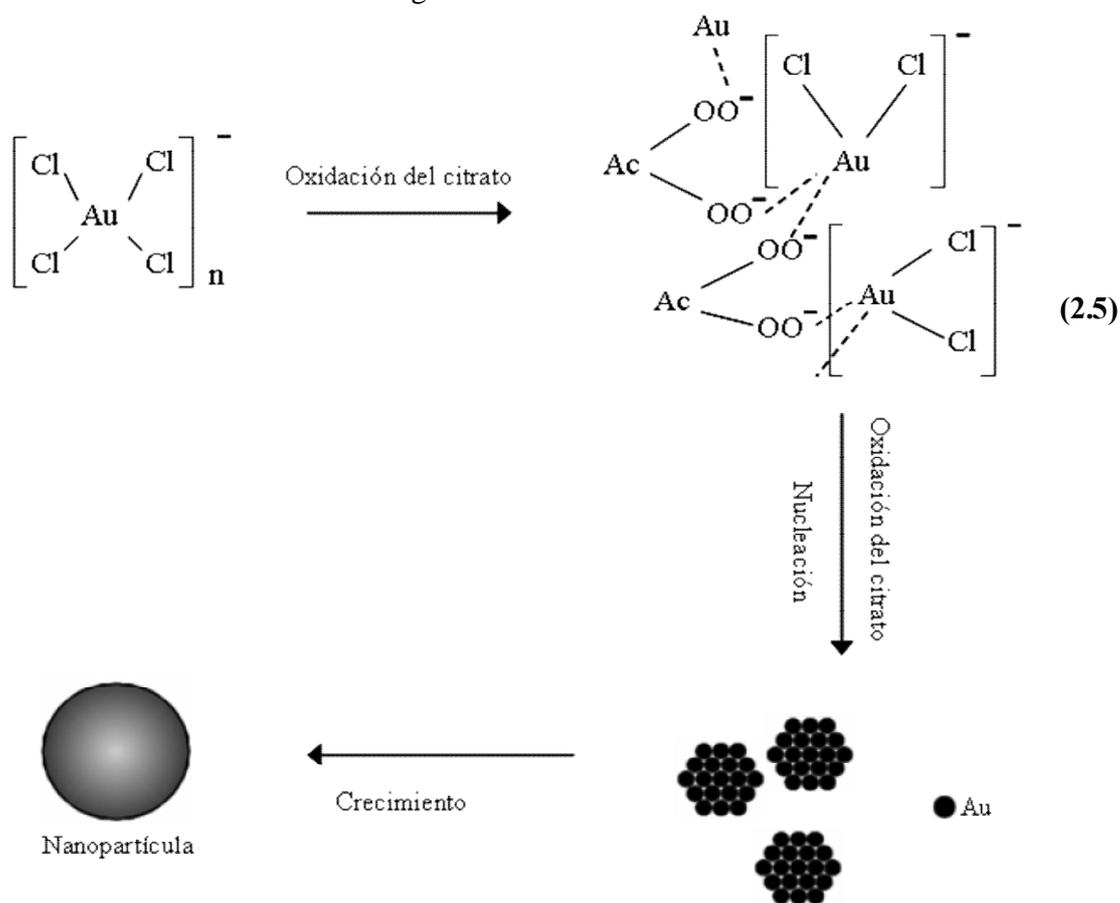
2.2.1 Preparación de nanopartículas monometálicas de Au y Ag.

Para preparar las nanopartículas monometálicas de Au y Ag, se utilizó el método químico anteriormente mencionado. Para ello se prepararon soluciones de ácido cloroáurico (0.033 mmol en 25 mL de agua) disolviendo los cristales de H₂AuCl₄ en agua. Las soluciones de nitrato de plata (0.033 mmol en 25 mL de agua) se prepararon de la misma manera.

Para la síntesis de las nanopartículas de oro, 50 ml. de la solución de ácido cloroáurico fue puesta a reflujo a 100 °C y en agitación. Entonces 5 ml. de una solución acuosa al 1 % de citrato de sodio fue adicionada y puesta a reflujo por 1 h. Después de la introducción de la solución de citrato, apareció un color púrpura y posteriormente se turno a un rojo-rubí característico de dispersiones coloidales metálicas de Au de tamaño nanométrico. Antes de que se observara un cambio de color hubo un periodo de espera de 1 min, el cual ya ha sido discutido y se debe a la formación del precursor llamado acetona ácido dicarboxílico [REF], un producto de la oxidación del citrato. La reducción de los iones de oro ocurre a través del siguiente mecanismo de reacción:



En esta aproximación, el ácido dicarboxílico acetona juega el papel de reductor. La primera etapa es la oxidación del citrato en ácido dicarboxílico acetona seguido por la reducción de los iones de oro en átomos con valencia cero. La molécula del ácido dicarboxílico acetona tiene dos grupos por unidad molecular, la cual puede presentar una gran afinidad para formar enlaces con los iones de oro como fue reportado en la [REF]. En efecto, la reducción del oro no es un proceso directo y un producto intermedio es formado antes de posteriores reducciones. El mecanismo de la sucesiva reducción de los iones de oro es ilustrado en la figura 2.4.



En la formación de las nanopartículas, el papel organizacional del ácido dicarboxílico acetona es el paso clave para el control del tamaño y forma de las partículas. Las dispersiones así obtenidas son homogéneas y estables por meses.

De una manera similar fueron sintetizadas las nanopartículas de plata, 50 ml. de la solución de nitrato de plata fue puesta a reflujo a 100 °C y en agitación. Entonces 5 ml. de

una solución acuosa al 1 % de citrato de sodio fue adicionada y puesta a reflujo por 1 h. Después de la introducción de la solución de citrato, apareció un color amarillo el cual es característico de dispersiones coloidales metálicas de Ag de tamaño nanométrico. Antes de que el cambio de color fuera observado, hubo un periodo de inducción o de espera de aproximadamente 25 min, debido a la formación del precursor llamado ácido dicarboxílico acetona, un producto de la oxidación del citrato. Las dispersiones así obtenidas son homogéneas y estables por meses. El mecanismo de reducción y crecimiento es similar a las nanopartículas de oro anteriormente mencionado.

2.2.2 Preparación de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag tipo aleación.

Nanopartículas metálicas de tipo aleación fueron obtenidas por la reducción simultánea del ácido cloroáurico y el nitrato de plata. El procedimiento es el mismo utilizado en la reducción de los iones de oro, excepto por la sustitución del número de moles de oro por un número equivalente de moles de plata. En la Tabla 2.2 se resumen las razones molares utilizadas.

Tabla 2.2: Preparaciones de dispersiones coloidales de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag, por reducción de los correspondientes iones metálicos en agua.

Razón de sales metálicas: $\text{HAuCl}_4 / \text{AgNO}_3$	Estabilidad
9 / 1	+
3 / 1	+
1 / 1	+
1 / 3	+
1 / 6	+
1 / 9	+

a) La formación y estabilidad a la aglomeración de las partículas coloidales es mostrada como + (estable por más de tres meses).

Después del periodo de reacción, las diferentes muestras bimetálicas presentaron colores característicos en función de la razón molar utilizada de Au/Ag. Una transición de color entre el característico de las dispersiones de Au (Rojo-Rubí) y de la Ag (Amarillo)

fue observada en las dispersiones bimetalicas conforme la razón molar de Au/Ag en la solución reactante es disminuida. La variación final del color en función de la razón Au/Ag, es indicativa de la bimetalización de las partículas. Antes de este cambio de color, hubo un periodo de inducción o de espera donde las soluciones presentaron un color transparente debido a la formación del precursor llamado ácido dicarboxílico acetona. El tiempo de inducción o nucleación fue incrementándose de 1 a 25 min conforme la razón molar de Au/Ag se disminuyo en la solución reactante. En la figura 2.56 se presenta una fotografía de los correspondientes nanopartículas metálicas de Au, Ag y Au/Ag a diferentes composiciones. Es claro que el cambio de color en función de la composición de las nanopartículas bimetalicas.

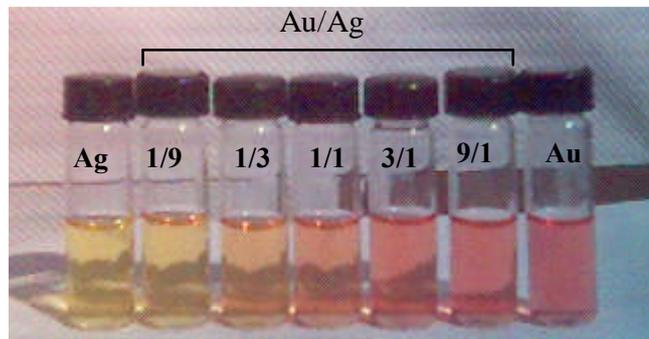


Figura2.6: Fotografía de dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Au, Ag y bimetalicas de Au/Ag a una razón molar (de derecha a izquierda) 9/1, 3/1, 1/1, y 1/3 .

2.2.3 Preparación de nanofluidos conteniendo nanopartículas bimetalicas de Au/Ag con estructura núcleo/coraza.

El método de reducción simultánea fue utilizado para la preparación de nanopartículas bimetalicas con estructura tipo $Au_{\text{núcleo}}Ag_{\text{coraza}}$. Los núcleos (nanopartículas de Au) fueron primeramente preparados bajo las condiciones dadas en la sección 2.2.1. Entonces a 10 ml de solución coloidal de Au, diferentes volúmenes de soluciones de iones de Ag fueron sucesivamente adicionados para obtener partículas $Au_{\text{núcleo}}Ag_{\text{coraza}}$ con

diferentes contenidos de moles metálicos, en la **Tabla 2.3** se resumen los contenidos de composición utilizados. La solución resultante fue puesta a reflujo a 100 °C y en agitación. Entonces 5 ml. de una solución acuosa al 1 % de citrato de sodio fue adicionada y puesta a reflujo por un tiempo de 1 h. Después de la introducción de la solución de citrato, el color rojo-rubí característico de dispersiones coloidales metálicas de Au cambio progresivamente al color amarillo, la intensidad del color fue proporcional a la cantidad de plata adicionada. En la **figura 2.67** se presenta una fotografía de los correspondientes nanopartículas bimetalicas de $Au_{\text{núcleo}}Ag_{\text{coraza}}$ a diferentes composiciones. La intensidad del color amarillo es función del contenido de plata adicionado.

Tabla 2.3: Preparaciones de dispersiones coloidales de nanopartículas bimetalicas de $Au_{\text{núcleo}}Ag_{\text{coraza}}$ por reducción sucesiva de iones metálicos de Ag en agua.

Núcleo / Coraza	Estabilidad
3 / 1	+
1 / 1	+
1 / 3	+
1 / 6	+
1 / 9	+

La formación y estabilidad a la aglomeración de las partículas coloidales es mostrada como + (estable por más de tres meses).

Figura 2.7: Fotografía de dispersiones coloidales de nanopartículas bimetálicas con estructura $Au_{\text{núcleo}}Ag_{\text{coraza}}$ con una razón molar núcleo/coraza (de derecha a izquierda) 9/1, 3/1, 1/1, y 1/3.

2.4 Técnicas de Caracterización Óptica y Estructural.

El estudio del tamaño, forma, estructura y propiedades ópticas de las partículas mono y bimetálicas con diferentes estructuras se realizó en dos partes: primero se establecieron las mejores condiciones de crecimiento, su evaluación se realizó mediante análisis del color producido por la absorción óptica seleccionada de ciertas longitudes de onda por las nanopartículas metálicas. Después de optimizar las condiciones experimentales, se realizó la caracterización de las partículas obtenidas utilizando la espectroscopia UV-Vis, Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HREM) y HAADF.

2.4.1 Características ópticas (UV-Vis).

Las propiedades más inmediatamente observables en las nanopartículas metálicas son las ópticas (colores) que tienen un gran valor estético, científico y tecnológico. Por ejemplo, las dispersiones coloidales de Au de Faraday aun preservan su color rojo intenso. De hecho, las nanopartículas de Au y Ag tienen colores característicos relacionados con sus tamaños de partícula [18-20]. Estas propiedades son frecuentemente elucidadas a través de la espectroscopia de absorción óptica en la región

UV-vis, la cual es una técnica donde se realiza la medición e interpretación del cambio en la radiación electromagnética absorbida o emitida por las partículas.

El efecto físico de la absorción de la luz por las nanopartículas metálicas en los líquidos es la oscilación coherente de los electrones de la banda de conducción en respuesta a la interacción con el campo electromagnético, como se muestra en la figura 2.8 y es conocida como Resonancia de Plasmones de Superficie (RPS). Esta característica óptica, es de hecho un efecto de tamaño, porque esta ausente tanto en los átomos individuales como en los materiales en bulto. La presencia de esta banda en la región visible del espectro es responsable de los atractivos colores de las soluciones coloidales de algunas partículas metálicas.

Oscilación colectiva de e^-

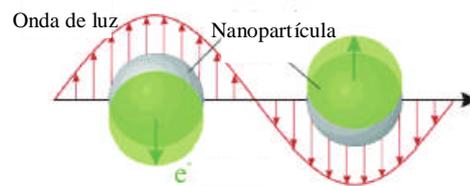


Figura 2.8: Ilustración esquemática de la Resonancia de Plasmones de Superficie.

A un nivel fundamental, los espectros de absorción óptica proporcionan información sobre la densidad electrónica, tamaño y estructura [21-22]. Así, para estas nanopartículas metálicas, la espectroscopia UV-Vis es una herramienta indispensable para iniciar su caracterización. La comparación de los espectros de las nanopartículas bimetalicas con los espectros de las mezclas físicas de las respectivas dispersiones coloidales monometálicas puede confirmar la bimetalización de las nanopartículas [23]. La espectroscopia UV-Vis, es capaz de revelar los diferentes mecanismos de formación de las nanopartículas monometálicas y bimetalicas a partir de las observaciones de los cambios en los espectros UV-Vis durante el proceso de reducción.

2.4.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HREM).

La microscopia electrónica es la herramienta preferida para la visualización directa de las partículas nanométricas [63-64]. Es ideal para la medición del tamaño, su distribución, forma, cristalinidad y estructura de las partículas metálicas. En TEM, un haz de electrones de alta energía incide sobre la superficie de un material. El haz de electrones interactúa con el material, proporcionando una variedad de señales: rayos-X, fonones, electrones transmitidos, electrones difractados, etc., cada uno puede utilizarse para obtener diferente información, [figura 2.9a](#). La información a partir de los electrones transmitidos es en forma de imágenes de la muestra por películas fotográficas o pantallas fluorescentes y es la base de TEM, [ver figura 2.9b](#). La preparación de las muestras de dispersiones coloidales de partículas metálicas que se observan por TEM es simple, involucra la dispersión de una pequeña gota de la dispersión coloidal sobre una micro rejilla cubierta de una delgada película de carbono que sirve como soporte a las partículas y de material conductor evitando efectos de carga producidos por la acumulación de electrones sobre la superficie, efecto que apantalla la observación, formando un espejo de carga. Si la dispersión coloidal contiene una gran cantidad de aditivos, tales como polímeros, se deberá de diluir para obtener una vista clara. Los límites de resolución de un microscopio electrónico dependen del voltaje de aceleración y del coeficiente de aberración esférica. Hasta hace unos 6 años, no existían "lentes" o sistemas para corregir la aberración esférica pues estaríamos hablando de lentes electromagnéticas divergentes, hasta entonces, aumentar la resolución de un microscopio de transmisión significaba tener voltajes de aceleración altísimos, de 200 KeV hasta 1 MeV, sin embargo, recientemente se han desarrollado combinaciones de sextupolos que disminuyen notablemente la aberración esférica permitiendo que un microscopio de 200 Kev de una resolución hasta de 1 Ångstrom punto a punto. La microscopia electrónica de alta resolución (HREM) permite la visualización directa de la estructura interna de las partículas nanométricas [65-66].

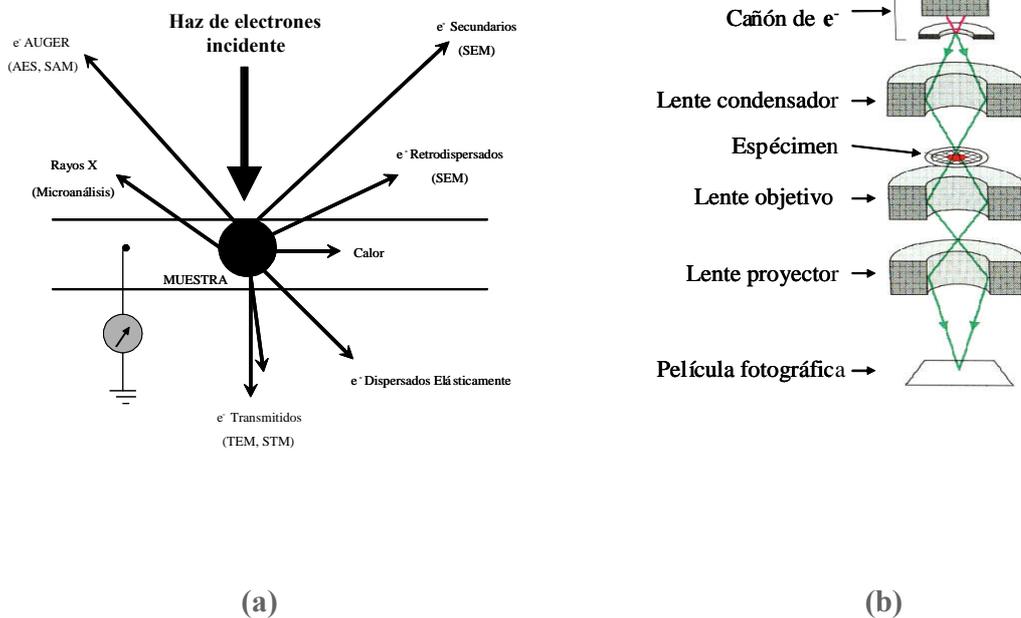


Figura 2.9. (a) Posibles señales generadas al hacer interactuar el haz de electrones con la muestra y el tipo de información que proporcionan, y (b) representación esquemática de la sección transversal de los componentes de un Microscopio Electrónico de Transmisión.

En este trabajo se utilizó un microscopio JEOL-JEM200 para las observaciones por TEM y un microscopio JEOL-400EX con una resolución de 1.7 Å para las observaciones por HREM.

2.6 Conclusiones. (Preliminares)

Diferentes condiciones experimentales han sido optimizadas para la preparación de nanopartículas monometálicas (Au y Ag) y bimetálicas de Au/Ag con estructura tipo aleación y núcleo-coraza en agua. Para la síntesis de las diferentes dispersiones metálicas se utilizó el método de reducción química sucesiva y simultánea, respectivamente. Dispersiones coloidales monometálicas bien definidas y estables de Au, Ag y bimetálicas de Au/Ag fueron obtenidas reduciendo con citrato de sodio los iones en H₂O. Variando razón molar de Au/Ag se obtuvieron diferentes nanopartículas bimetálicas en forma

coloidal estables. En todos los casos, el color característico durante y al final de la preparación fue trascendental para monitorear la formación y estabilidad de las partículas mono y bimetalicas.

En el Capítulo 3 se discuten los resultados de las respectivas técnicas de caracterización realizadas a las nanopartículas coloidales mono y bimetalicas

Referencias.

- [1] G. Schmid (Ed), *Clusters and Colloids*, VCH, 1994. H. Bönnemann, W. Brijoux in: A. Fürstner (Ed) *Active Metals* 1996, 339.
- [2] P. Lu, T. Teranishi, K. Asakura, M. Miyake and N. Toshima, (1999). *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9673.
- [3] H. Bönnemann, W. Brijoux, K. Siepen, J. Hormes, R. Franke, J. Pollmann and Rothe, (1997). *Appl. Organometal. Chem.*, **11**, 783.
- [4] X. Zhai and S. Efrima, (1997). *Langmuir*, **13**, 420.
- [5] H. Hirai, H. Wakabayashi and M. Komiyama, (1983). *Chem. Lett.*, 1047.
- [6] H. Lu and N. Toshima, (1992). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1095.
- [7] W. Vogel, P. Britz, H. Bönnemann, J. Rothe and J. Hormes, (1997). *J. Phys. Chem. B*, **101**, 11029.
- [8] H. Bönnemann, W. Wittholt, J. D. Jentsch and A. S. Tilling, (1998). *New J. Chem.*, 713-717.
- [9] G. C. Trivino, K. J. Klabunde, E. B. Dale, (1987). *Langmuir*, **3**, 986.
- [10] Y. Wang, H. Liu, and N. Toshima, (1996). *J. Phys. Chem.*, **100**, 19533.
- [11] Kasturi L. Chopra. *Thin Film Phenomena*. Roberte, Krieger Publishing Company, Huntington, New York, 1979. p 23-43.
- [12] U. Pal, E. A. Almanza, O. V. Cuchillo, N. Koshizaki, and S. Terauchi, (2001). *Sol. Energy. Mat., Sol. Cells*, **70**, 363.
- [13] J. A. Becker, R. Schäfer, R. Festag, W. T. Reetz, (1995). *J. Chem. Phys.*, **103**, 2520.
- [14] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, (1995). *Chem. Mater.*, **7**, 2227.
- [15] M. T. Reetz, W. Helbig, (1994). *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7401.

- [16] N. Toshima, T. Yonezawa, K. Kushihashi, (1993). *J. Chem. Soc.*, **89**, 2537.
- [17] T. Yonezawa, N. Toshima, (1993). *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 4111.
- [18] T. Yonezawa, N. Toshima, (1993). *J. Mol. Catal.*, **83**, 167.
- [19] N. Toshima, M. Harada, T. Yonezawa, K. Kushihashi, (1991). *J. Phys. Chem.*, **95**, 7448.
- [20] N. Toshima, Y. Wang, (1994). *Langmuir*, **10**, 4574.
- [21] M. Harada, K. Asakura, y. Ueki, N. Toshima, (1993). *J. Phys. Chem.*, **97**, 10742.
- [22] Y. Mizukoshi, T. Fujimoto, Y. Nagata, R. Oshima and Y. Maeda, (2000). *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6028.
- [23] Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T. A. Yamamoto, R. Oshima and Y. Nagata, (1997). *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7033.
- [24] Y. Yonezawa, T. Sato, S. Kuroda, K. Kuge, (1991). *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 1905.
- [25] P. Mulvancy, M. Giersig, A. Henglein, (1992). *J. Phys. Chem.*, **96**, 10419.
- [26] K. S. Lin, Z. L. Wang, M. A. El-Sayed, (1999). *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3529.
- [27] P. Y. Silvert, V. Vijayakrishnan, P. Vibert, R. Herrera-Urbina, K. T. Elhsissen, M. Shiratori, h. Ishizuka, T. Tano, K. Torigoe and K. Meguro, (1991). *Langmuir*, **7**, 457.
- [28] Y. Mizukoshi, Y. K. Okitsu, Y. Maeda, T. A. Yamamoto, R. Oshima and Y. Nagata, (1997). *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7033.
- [29] S. W. Han, Y. Kim and K. Kim, (1998). *J. Colloid Interfece Sci.*, **208**, 272.
- [30] K. Esumi, M. Shiratori, H. Ishizuka, T. Tano, K. Torigoe and K. Meguro, (1991). *Langmuir*, **7**, 457.
- [31] Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T. A. Yamamoto, R. Oshima and Y. Nagata, (1997). *J. Phys. Chem.*, **101**, 7033.
- [32] M. Treguer, C. de Cointet, H. Remita, J. Khatouri, m. Mostafavi, J. Amblard and J. Belloni and R. de Keyzer, (1998). *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4310.
- [33] Y. Wang, and N. Toshima, (1997). *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5301.
- [34] S. Link, Z. L. Wang and M. A. El-Sayed, (1999). *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3529.
- [35] J. S. Bradley, E. W. Hill, C. Klein, B. Chaudret and A. Dutell, (1993). *J. Chem. Mater.*, **5**, 254.
- [36] C. Pan, F. Dassenoy, M. J. Casanove, K. Philippot, C. Amiens, P. Lecante, A. Mosset

- and B. Chaudret, (1999). *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10098.
- [37] Y. Yonezawa, T. Sato, S. Kuroda and K. Kuge, (1991). *Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 1905.
- [38] The Chemical Society of Japan: *Surface and Colloid*, p 332, Maruzen, Tokyo, (1977).
- [39] M. Faraday, (1857). *Philos. Trans. R. Soc. London*, **147**, 145.
- [40] K. E. Kavanagh and F. F. Nord, (1943). *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2121.
- [41] W. P. Dunworth and F. F. Nord (1950). *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4197.
- [42] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, (1978). *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A12**, 1117.
- [43] H. Hirai, (1979). *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A13**, 633.
- [44] N. Toshima, Y. Wang, (1993). *Chem. Lett.*, 1611.
- [45] M. Harada, K. Asakura, N. Toshima, (1993). *J. Phys. Chem.*, **97**, 5103.
- [46] H. Liu, G. Mao, M. Meng, (1992). *J. Mol. Catal.*, **74**, 275.
- [47] N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, K. Asakura, (1992). *J. Phys. Chem.*, **96**, 9972.
- [48] H. Reiss, (1951). *J. Chem. Phys.*, **44**, 1270.
- [49] V. K. Lamer, (1952). *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1270.
- [50] V. K. Lamer and R. H. Dinegar, (1950). *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847.
- [51] H. Hirai, (1979). *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A13**, 633.
- [52] H. Hirai, H. Chawanya and N. Toshima, (1985). *Reactive Polym.*, **3**, 127.
- [53] H. B. Williams and L. T. Chang, (1951). *J. Phys. Colloid Chem.*, **55**, 719.
- [54] T. Teranishi and M. Miyake, (1997). *Chem. Mater.*, **10**, 594.
- [55] P. A. Brugger, P. Cuendet and M. Grätzel, (1981). *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2923.
- [56] A. J. Creighton in *Surface Enhanced Raman Scattering* (Eds.: R. K. Chang, T. E. Furtak), Plenum, New York **1982**, 315.
- [57] G. C. Papavassiliou, T. Kokkinakis, (1974). *J. Phys. F: Metal Phys*, **4**, L64-68.
- [58] J. A. Creighton, M. S. Alvarez, D. A. Weitz, S. Garoff, M. W. Kim, (1983). *J. Phys. Chem.*, **87**, 4793.
- [59] P. Mulvaney, (1996). *Langmuir*, **12**, 788.
- [60] Y. Yu-Ying, C. Ser-Sing, L. Chien-Liang and C. R. Chris Wang, (1997). *J. Phys. Chem. B*, **101**, 6661.
- [61] P. Mulvaney, M. Giersig, A. Henglein, (1992). *J. Phys. Chem.*, **96**, 10419.

- [62] N. Toshima, T. Yonezawa, M. Harada, K. Asakura and Y. Iwasawa, (1990). *Chem. Lett.*, 815.
- [63] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, (1982). *Colloids and Surf.*, **5**, 209.
- [64] M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, (1986). *Applied Catal.*, **20**, 163.
- [65] M. J. Yacaman, M. M. Almazo, J. A. Ascencio, (2001). *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **173**, 61.
- [66] J. A. Ascencio, C. G. Wing, M. E. Espinoza, M. Marín, S. Tehuacanero, C. Zorrilla, and M. J. Yacamán, (1998). *Surf. Sci.*, **396**, 349.
- [67] L. Zhu, K. S. Liang, B. Zhang, J. S. Bradley and A. E. Depristo, (1998). *J. Catal.*, **167**, 412.
- [68] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Second Edition, Addison Wesley, p **99-102**.

Capítulo 3.

CARACTERIZACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE Au/Ag.

Además del crecimiento de las nanopartículas metálicas de Au, Ag y Au/Ag, el interés de este trabajo de investigación es la caracterización estructural y óptica para correlacionarlas con los parámetros de crecimiento de las nanopartículas mono y bimetalicas. Así, las preguntas que han de contestarse en la caracterización son:

- i) ¿Qué tan grandes son las partículas y cual es su distribución de tamaño?
- ii) ¿Cuál es su composición?
- iii) ¿Cuál es su estructura y que dependencia tiene con el tamaño y composición?
- iv) ¿Cómo varían sus propiedades ópticas con el tamaño y la composición?

A continuación se presentan y discuten los resultados de la caracterización de las nanopartículas metálicas coloidales. Se inicia con las monometálicas (Au y Ag) y se finaliza con las bimetálicas Au/Ag con diferentes estructuras.

3.1 Nanopartículas Monometálicas.

3.1.1 Nanopartículas de oro.

Los espectros de absorción en la región UV-Vis de las soluciones de HAuCl_4 en H_2O son presentados en la figura 3.1. La presencia de los iones de oro es revelada por el pico alrededor de 320 nm. Con la adición del sistema reductor citrato de sodio, el pico a 320 nm decrece y desaparece como consecuencia de la reducción de los iones de oro a átomos metálicos. En este periodo la solución se vuelve transparente y después tornó a rojo intenso debido a la formación de partículas de oro de escala nanométrica. El espectro obtenido al final del proceso de crecimiento presenta una banda característica a 521 nm correspondiente a la resonancia del plasmon superficial (RPS) resultado de la oscilación colectiva de los electrones de conducción del oro en las nanopartículas [1,2]. La posición de la RPS es confirmada con el espectro calculado usando la teoría de Mie [Ref].

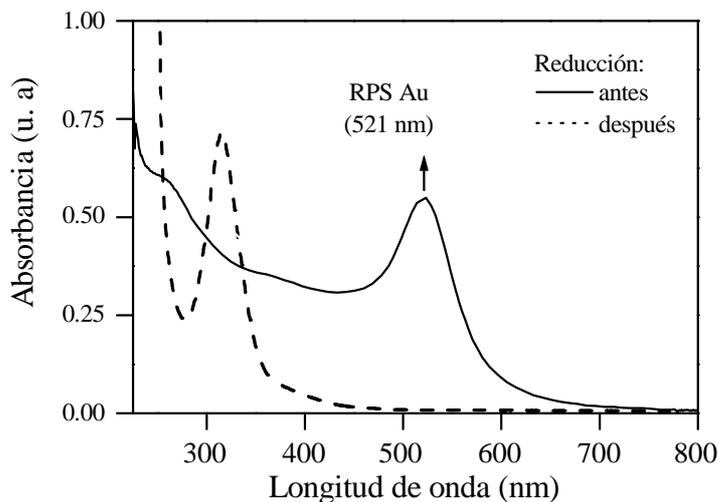


Figura 3.1: Espectro de absorción en la región UV-Vis de la solución de iones de oro antes y después de la adición del sistema reductor.

La inhomogeneidad en el ancho del pico del espectro experimental es atribuida a la distribución del tamaño así como al hecho de las nanopartículas de oro no son del todo esféricas como lo supone la teoría de Mie. Para determinar el tamaño y forma de las partículas de oro, se realizaron medidas de TEM. Una típica micrografía de estas partículas es desplegada en la figura 3.2 presentando formas esféricas con tamaños en la escala nanométrica.

La forma de la distribución de tamaño da una idea de cómo las muestras fueron crecidas. El histograma de la figura x tiene una posición oblicua mostrando una cola a menores tamaños. Esta distribución indica que las nanopartículas de Au obtenidas bajo estas condiciones de crecimiento surgen a partir de un periodo de nucleación y un posterior crecimiento. La cola a menores tamaños indica la formación de nuevas partículas. Para el caso de las partículas preparadas por la agregación de núcleos, la cola se presenta a mayores tamaños.

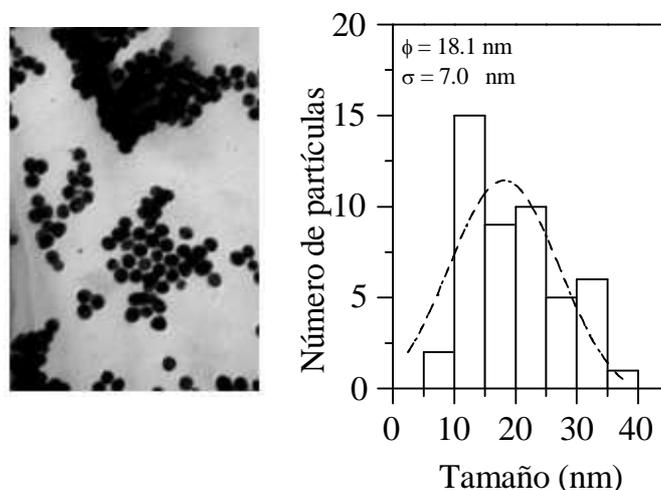


Figura 3.2: Micrografías de TEM y su respectiva distribución de tamaño con su ajuste gaussiano de nanopartículas de oro, (ϕ es el tamaño medio y σ desviación estándar).

En la síntesis de las nanopartículas de oro, el papel de la ADA es importante para el buen control del tamaño de las partículas, como se discutió en la sección 2.2.1.

Durante el proceso de inducción, los núcleos con 13 átomos o más pueden ser obtenidos a través de un mecanismo complejo. La formación de núcleos depende de la existencia de una acumulación local de átomos para producir clusters con tamaños suficientemente estables. Previos reportes han concluido que el tamaño mínimo para obtener un clusters estable de Au es de 13 átomos [13]. En el caso de las nanopartículas de Au preparadas con citrato, los núcleos se desarrollan a través de la formación de moléculas complejas entre los iones de $[\text{AuCl}_4]^-$ y ADA. Después de la formación de un número significativo de núcleos, el crecimiento de las partículas ocurre a través de la deposición y reducción de los iones de oro sobre la superficie de los núcleos ya formados. Para corroborar esta idea, es necesario estudiar paso a paso el mecanismo de formación de las nanopartículas monometálicas de Au utilizando la espectroscopia UV-Vis. La Figura 3.3 muestra una serie de medidas de absorción obtenidas en intervalos regulares durante la reducción de los iones metálicos de Au.

Figura 3.4: *Evolución de los espectros de absorción durante 120 min del proceso de formación de nanopartículas monometálicas de oro.*

La evolución del espectro de absorción muestra un desplazamiento a menores longitudes de onda acompañada de un estrechamiento de la RPS. La posición final de la RPS localizada a 521 nm es característica de nanopartículas de oro con un tamaño promedio de 20 nm como se muestra en la figura Y.

3.1.2 Mecanismo de formación de nanopartículas monometálicas

Proceso de nucleación

Para obtener información sobre la formación de las nanopartículas monometálicas de Au y Ag, medidas de absorción durante la reacción química fueron estudiados paso a paso utilizando a la espectroscopia UV-Vis. Es de mencionarse que a nuestro conocimiento, no existe algún estudio previo sobre los mecanismos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas de Au y Ag utilizando al citrato de sodio como sistema reductor.

La espectroscopia UV-Vis puede ser utilizada para obtener información de una manera sencilla y directa sobre el tamaño, forma, distribución de tamaño, y carga superficial sin interferir en el crecimiento de la partícula misma. Por lo anterior, medidas de absorción fueron obtenidas continuamente durante las reacciones de formación. Un ejemplo del cambio en los espectros de absorción durante el crecimiento de las nanopartículas de oro ha sido previamente mostrado en la figura 3.3. Los espectros de formación para el caso de las partículas de plata son mostrados en la figura x.

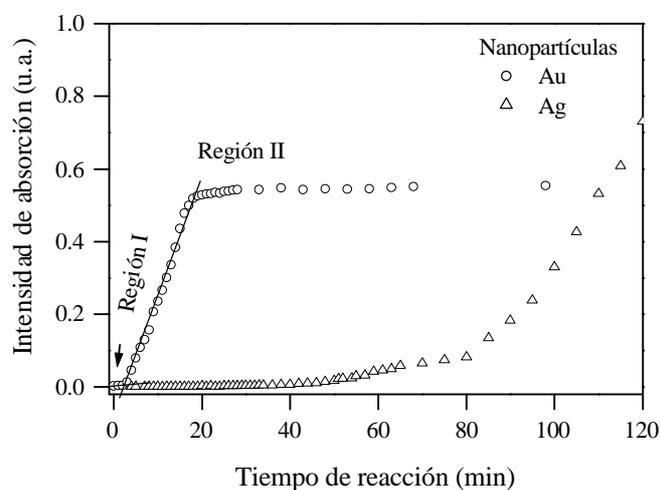


Figura 3.5: Evolución de la intensidad de absorción en el proceso de formación de las nanopartículas monometálicas de oro y plata.

Varias características en los espectros tales como la intensidad a una longitud de onda específica y posición del máximo de absorción pueden ser analizadas como una función del tiempo para obtener información sobre el proceso de nucleación y crecimiento de las nanopartículas. La figura 3.6 compara la evolución de la intensidad de absorción para el Au y la Ag a las mismas concentraciones de reacción. En el caso de las nanopartículas de oro, el análisis del cambio en la intensidad de la RPS se realizó a 520 nm, mientras que para la plata la intensidad se realizó a 410 nm. Las curvas indican dos diferentes regiones de formación. Para la plata se observa un periodo inicial de inducción sin ningún cambio en la absorbancia acompañada de un rápido ascenso de la intensidad seguida por un crecimiento casi lineal de la intensidad (Región II). La Región I de la curva sugiere que durante los primeros minutos de la reacción no ocurre la formación de los clusters de Ag. Es decir, la velocidad de reducción de los iones de Ag es tan lenta que no permite la formación rápida de núcleos y en consecuencia el crecimiento de las partículas. Si se comparan las evoluciones de las curvas de Au y Ag en la región I, se observa que el tiempo en que tarda en aparecer la intensidad de absorción del oro es mucho menor (1 min para el Au y 20 min para la Ag), entonces las partículas de oro crecerán más pequeñas y homogéneas como se muestra en la figura x. Un sólo periodo (Región II) sin posterior crecimiento de la intensidad fue observado para el Au. La presencia de la RPS en los primeros 30 min y su crecimiento lineal de la intensidad confirma la idea de que sugiere que las partículas de oro se obtienen a partir de un proceso de nucleación rápido con un posterior crecimiento. El lento proceso de nucleación (Región I) en el caso de la Ag puede ser producto de la poca afinidad que presentan los iones de Ag con el citrato en comparación con los iones de Au. La fuerte afinidad que tienen los iones de oro con el citrato origina un rápido periodo de nucleación y la formación de partículas más pequeñas y homogéneas como lo demuestra la figura x. Mayores velocidades de nucleación implica la existencia de un mayor número de núcleos originándose partículas más pequeñas y homogéneas.

Proceso de crecimiento

El estudio de la posición de la intensidad de absorción en la formación de las nanopartículas de Au y Ag se realizó con el propósito de estudiar el periodo de crecimiento. En la Figura 3.6, se muestran los cambios de la posición de la RPS en función del tiempo de reacción para ambas formaciones de nanopartículas monometálicas.

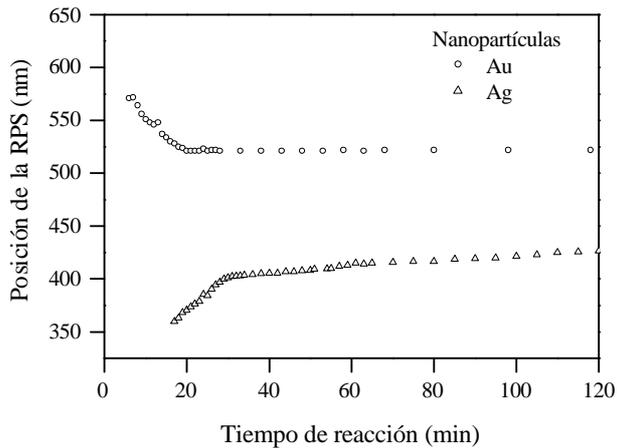


Figura 3.6: Evolución de la posición de la RPS en el proceso de formación de las nanopartículas monometálicas de oro y plata.

Un cambio de la posición de la RPS a menores longitudes de onda puede ser observado durante los primeros 20 min de la formación de las nanopartículas de Au sin futuros cambios. Una posible explicación del cambio de la posición de la RPS de las nanopartículas de oro puede ser atribuida a un aumento en la densidad electrónica del oro [REF] producto de la absorción en la superficie de iones metálicos cargados negativamente $[\text{AuCl}_4]^-$ [REF] o a la absorción de los iones citrato. En el caso de la plata, un cambio a mayores longitudes de onda de la RPS se observa durante el periodo de reacción. Este cambio ocurre a partir de los primeros 20 min entre x-y nm y está directamente relacionado con un aumento del tamaño promedio de las partículas durante el periodo de crecimiento. El cambio brusco observado a mayores longitudes de onda de la RPS cerca de los 20 min acompañado de un aumento lineal es indicativo que las partículas de Ag crecen a través de un proceso de aglomeración de clusters de Ag. Esta idea es confirmada con las características de la forma de su distribución de tamaño (ver la Figura x). La cola a mayores tamaños

indica que las nanopartículas de Ag se forman a partir de un proceso de agregación de núcleos. En general es posible afirmar que el proceso de nucleación es el principal responsable del control del tamaño y homogeneidad de las partículas monometálicas de Au y Ag obtenidas bajo estas condiciones de crecimiento.

3.1.3 Nanopartículas de plata

Un similar procedimiento como en la sección x fue seguido para la síntesis de nanopartículas de plata. El espectro de absorción en el intervalo UV-Vis de esta solución coloidal presenta un máximo de absorción a 417 nm. La presencia de los iones de plata es revelada por el pico de absorción alrededor de 320 nm. Con la adición del sistema reductor citrato de sodio, el pico a 320 nm decrece y desaparece como consecuencia de la reducción de los iones de plata a átomos metálicos. En este periodo la solución se vuelve transparente y después tornó a amarillo debido a la formación de partículas de plata de escala nanométrica. El espectro obtenido al final del proceso de crecimiento presenta una banda característica a la RPS resultado de la oscilación colectiva de los electrones de conducción de la plata en las nanopartículas [1,2]. La posición de la RPS es confirmada con el espectro calculado usando la teoría de Mie [Ref]. Esta localización de la banda es típica de partículas de plata de tamaño nanométrico dispersadas en agua [REF].

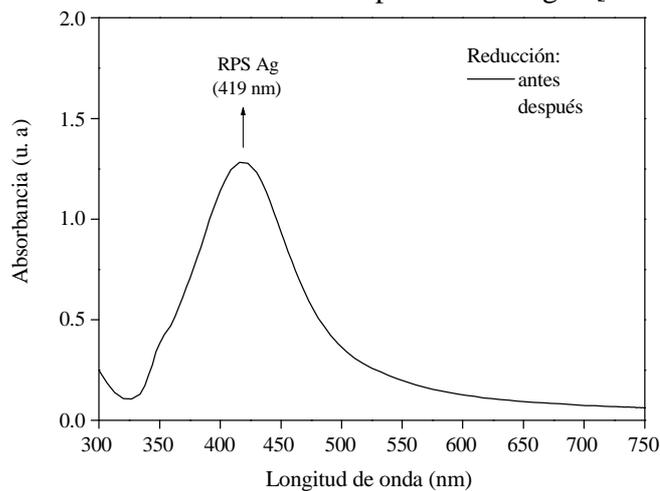


Figura 3.7: Espectro de absorción en la región UV-Vis de la solución de iones de plata antes y después de la adición del sistema reductor.

Los espectros de absorción de la formación de las nanopartículas de plata obtenidos a diferentes tiempos de reacción fueron investigados utilizando la espectroscopia UV-Vis. Estos espectros son presentados en la figura 3.8 y muestran que la intensidad del máximo de absorción es incrementada como el tiempo de reacción transcurre, como ya se discutió anteriormente. El último espectro corresponde a un tiempo de 120 min. De la grafica también es posible observar que la posición de la RPS se desplaza a mayores longitudes de onda con forme el tiempo de reacción transcurre. El incremento de la intensidad es asociado a un incremento del tamaño de las partículas de plata.

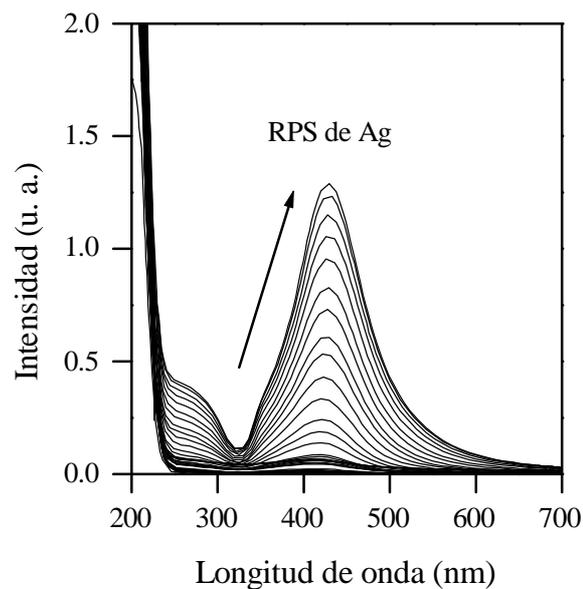


Figura 3.8: Evolución de los espectros de absorción durante 120 min del proceso de formación de nanopartículas monometálicas de plata.

Una típica micrografía de las nanopartículas de plata es desplegada en la figura 3.2 presentando en su mayoría formas esféricas con tamaños nanométricos. Para obtener la estadística de la dispersidad en tamaño de las partículas se procedió a determinar el tamaño a partir de las micrografías de TEM y se colocaron las

frecuencias de dichas mediciones en un histograma con el fin de estimar el diámetro promedio mediante un ajuste gaussiano. Partículas de escala manométrica con un diámetro promedio de $\phi = 18.1$ nm y con una alta distribución de tamaño $\sigma = 7.0$ nm (38.9 %) son principalmente obtenidas por este método de preparación. La cola a mayores tamaños del histograma de frecuencia indica que las partículas de Au se forman a partir de un proceso de aglomeración. Este proceso de preparación da como resultado un bajo control del tamaño y homogeneidad de las nanopartículas de Ag.

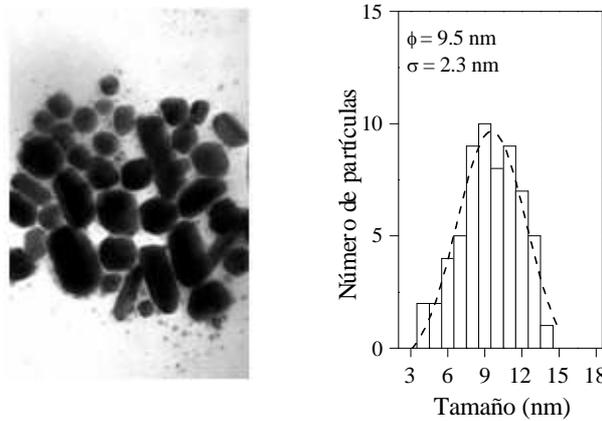


Figura 3.9: Micrografías de TEM y su respectiva distribución de tamaño con su ajuste gaussiano de nanopartículas de oro, (ϕ es el tamaño medio y σ desviación estándar).

3.2 Nanopartículas Bimetálicas.

3.2.1 Tipo aleación

En la figura 3.10 se muestran los espectros de absorción en la región UV-Vis de la mezcla física a diferentes razones de dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Ag y Au. Los espectros de las partículas monometálicas también son presentados como referencia. La intensidad del pico a 419 nm corresponde a la RPS de las nanopartículas de Ag y el pico máximo a 521 nm corresponde a la RPS de las

nanopartículas de Au. Los espectros de la mezcla física son totalmente reproducidos por la combinación de las dispersiones coloidales de Au y Ag. La disminución de la intensidad de la RPS es proporcional con el decremento de la concentración de las partículas monometálicas y sin algún cambio aparente en la posición de las RPS. En cambio, los espectros de absorción para los sistemas bimetálicos, ilustrados en la figura 3.11 y 3.12, no presentan este comportamiento. Esta comparación permite confirmar que las partículas coloidales bimetálicas de Au/Ag, obtenidas por este método de síntesis, no consisten de una simple mezcla mecánica de partículas monometálicas de Au y Ag e implica la formación de partículas bimetálicas de Au/Ag con tamaños nanométricos.

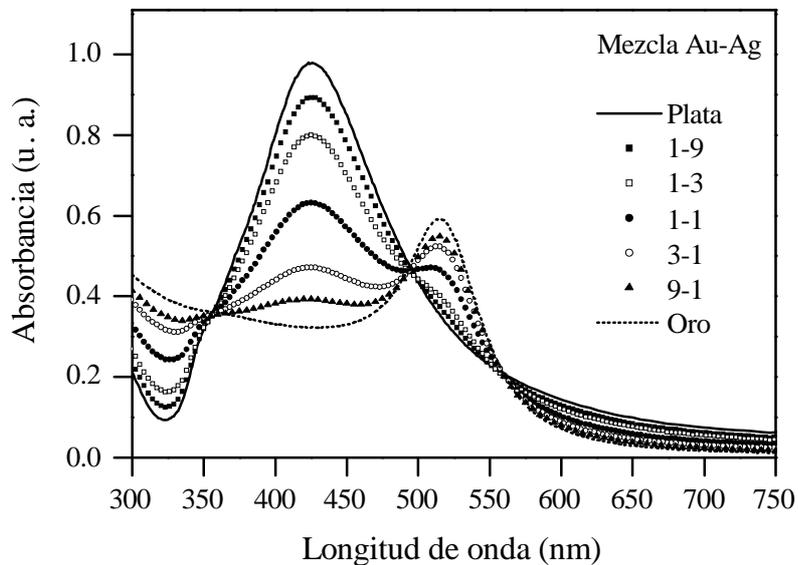


Figura 3.10: Espectros de absorción UV-Vis de la mezcla física de nanopartículas monometálicas de Au y Ag a diferentes relaciones de Au-Ag.

La figura 3.11 muestra los espectros de las dispersiones coloidales de las nanopartículas bimetálicas de Au/Ag a diferentes razones de concentración, los espectros de las dispersiones monometálicas de Au y Ag son presentados como referencia. Para el caso de la dispersión coloidal bimetálica Au/Ag (1/1) un sólo pico a x nm es observado y su posición es diferente a la dispersión de partículas de Au (521 nm) y Ag (419 nm). La curva

de absorción de las partículas bimetálicas no se obtiene por una simple suma de los espectros de absorción de las monometálicas de Au y Ag. La posición del pico de la dispersión bimetálica confirma que las partículas están compuestas por aleaciones metálicas y la nueva banda de absorción a 548 nm es atribuida a la RPS de nuevas partículas con tamaño nanométrico. Además, el pico a 548 nm es la media aritmética de las posiciones monometálicas de Au = 521 nm y Ag = 573 nm.

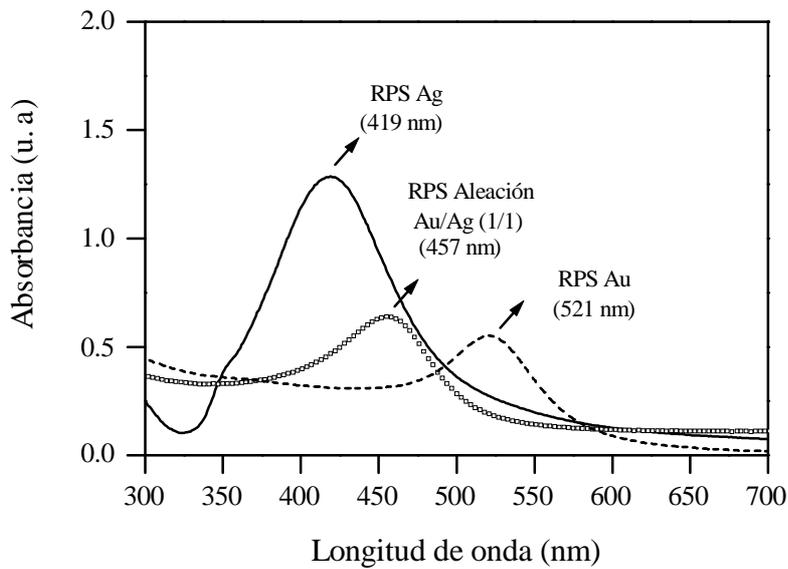


Figura 3.11: Espectros de absorción para las dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Au, bimetálicas Au/Ag (1/1) y monometálicas de Ag.

Además, se obtuvieron otras nanopartículas de composición arbitraria de Au/Ag = 9/1, 3/1, 1/1, 1/3 y 1/9, encontrando una relación lineal entre la posición de la RPS en el espectro de absorción y la composición de los elementos metálicos constituyentes. Los cinco espectros son de aleaciones de partículas de Au/Ag con diferentes composiciones. La posición de la RPS es proporcional al valor Au/Ag en el intervalo de la posición de la RPS de la solución coloidal de Au (521 nm) y Ag (573 nm). Por ejemplo, la posición de la RPS calculada para la aleación de partículas Au/Ag = 3/1 son 534 nm y el valor medido es 532 nm, similarmente para las demás razones de concentración de Au/Ag.

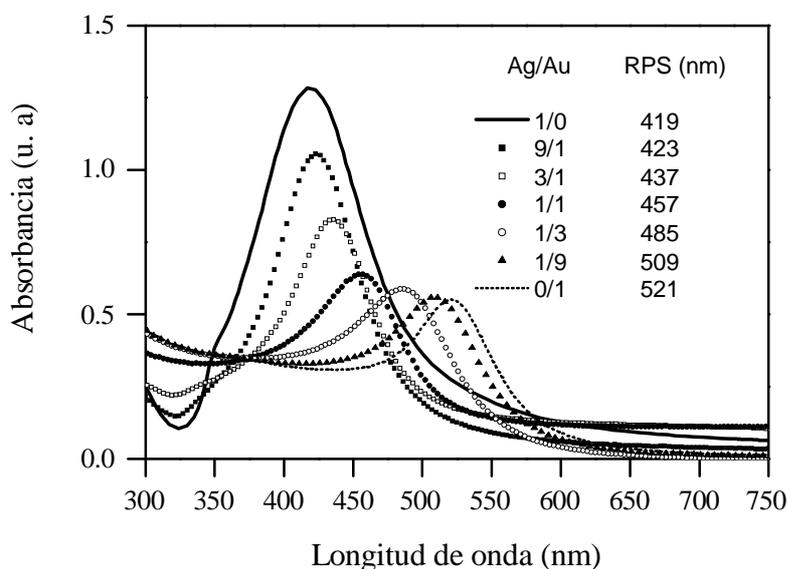


Figura 3.12: Espectros de absorción UV-Vis de nanopartículas bimetalicas a diferentes relaciones de Ag/Au.

En la figura 3.13 se muestra la posición de los picos calculados y experimentales de la RPS. Estos datos infieren que la composición de la aleación de las partículas corresponde a las concentraciones iniciales de los iones de Au y Ag en la mezcla reaccionante. Así, de la posición de la RPS se puede determinar la concentración de Au y Ag en las partículas bimetalicas de Au/Ag.

Las micrografías de TEM de las partículas bimetalicas Au/Ag (= 9/1, 3/1, 1/1, 1/3 y 1/9) y sus respectivas distribuciones de tamaño (figuras 3.9a-c) revelan el tamaño nanométrico y su dependencia con el valor de la razón molar de Au/Ag. También se observa que las partículas bimetalicas son en la mayoría de forma esférica. El tamaño aumenta con la disminución de la relación Au/Ag y varía entre el tamaño de las nanopartículas monometalicas de Au y Ag. Las nanopartículas bimetalicas de Au/Ag son más dispersas conforme la razón molar aumenta. El tamaño promedio y su dispersión de las nanopartículas bimetalicas son graficados en la figura 1.

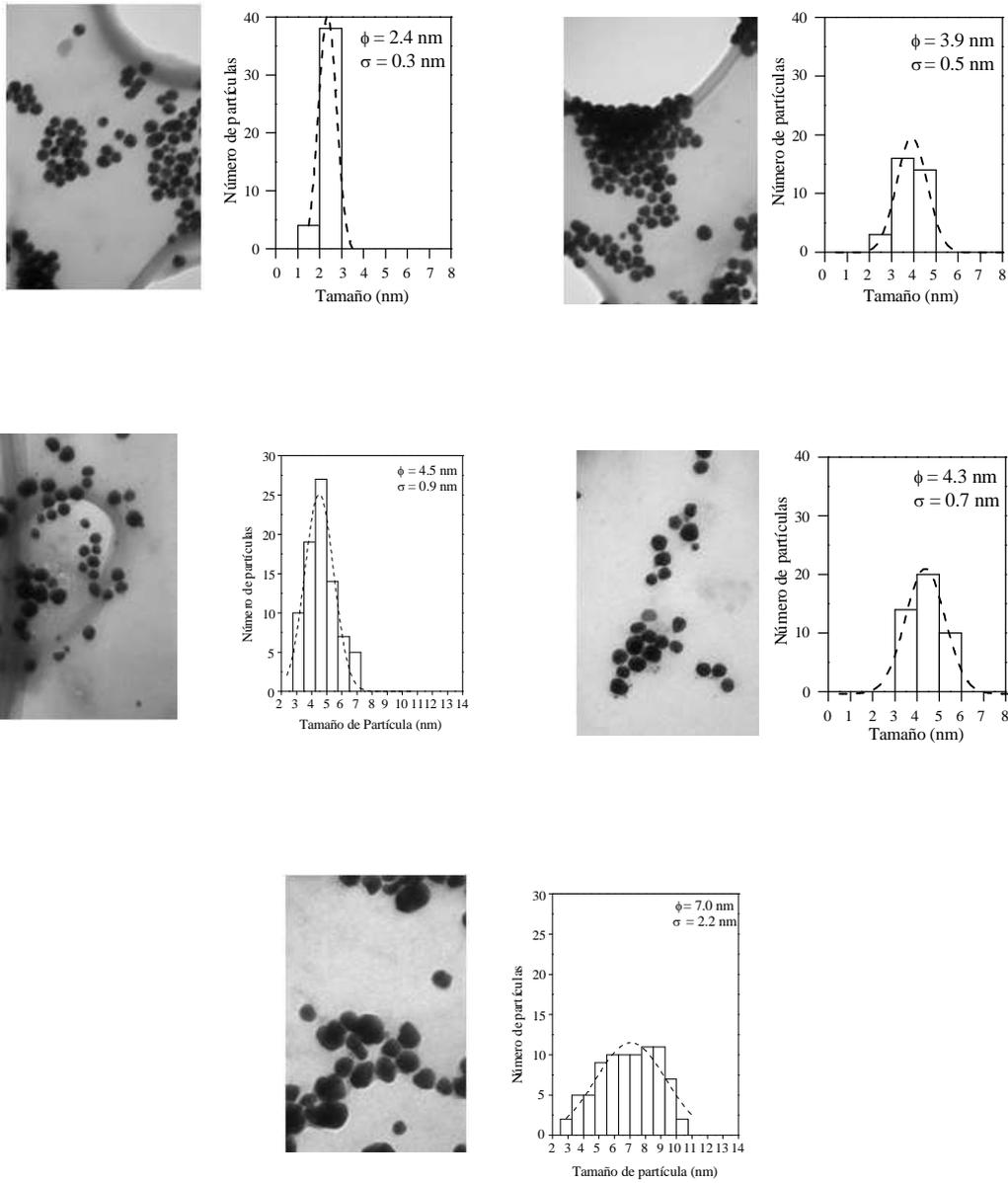


Figura 3.21: Micrografías de TEM de partículas bimetalicas y sus respectivas distribuciones de tamaño son mostradas: (a) Au, (b) Au/Ag = 3/1 y (c) Au/Ag = 1/1.

Una explicación del aumento del tamaño y de su dispersión de las partículas bimetalicas con el aumento del contenido de Ag puede ser la siguiente. Anteriormente se ya

se menciona que el periodo de nucleación en la formación del Au es mucho mayor en comparación con la Ag. Entonces es de esperarse que la presencia de Ag en el proceso de formación de las partículas bimetalicas de Au/Ag, contribuya a disminuir la velocidad de nucleación produciéndose partículas más grandes y dispersas en comparación con las del Au. Este efecto es más significativo para mayores contenidos de Ag. La figura x muestra los espectros durante el crecimiento de las partículas bimetalicas tipo aleación Au/Ag = 1/1. De la gráfica de la intensidad de la RPS en función del tiempo de reacción se observa que la primera señal de RPS aparece después de los 10 min. del inicio de la reacción, este tiempo es mayor al del Au y menor a la Ag.

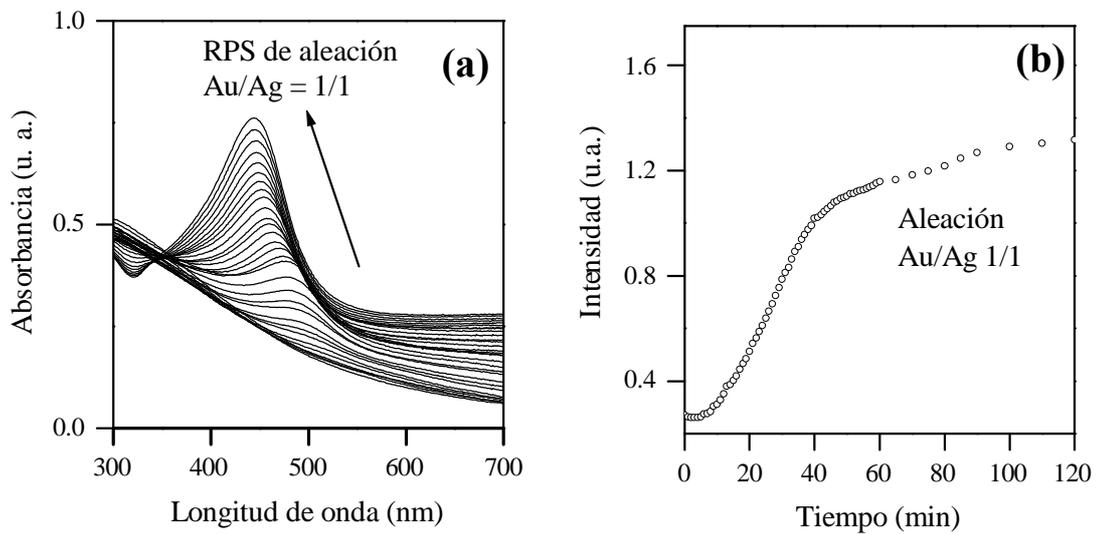


Figura 3.8: Evolución de los espectros de absorción durante 120 min del proceso de formación de nanopartículas bimetalicas de AuAg = 1/1..

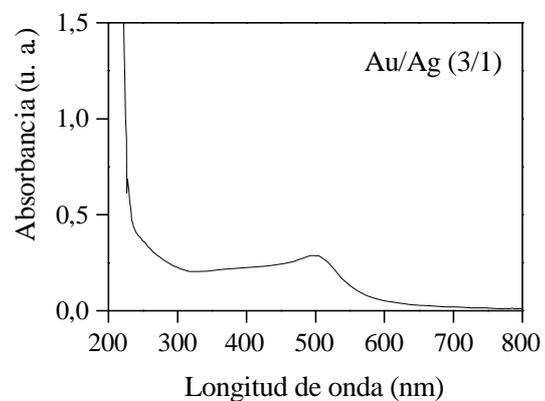
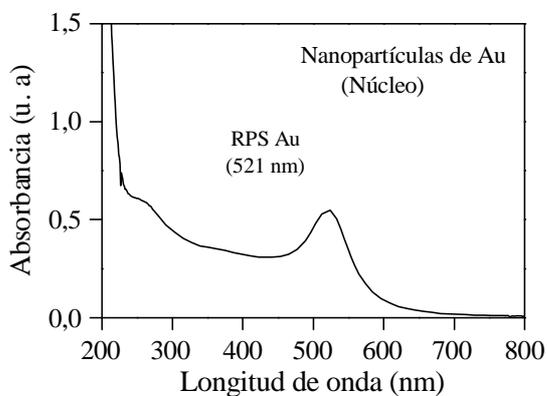
La figura x, presenta las micrografías de alta resolución TEM de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag = 1/1. Estructuras policristalinas tipo aleación son observadas en todas las nanopartículas. Analizando las micrografías HREM de las partículas bimetálicas y utilizando los modelos de las transformadas rápidas de Fourier (*FFT*) de las correspondientes confirma que el Au y la plata forman aleaciones en las nanopartículas con estructura icosaédrica. De las imágenes de HREM, se obtuvieron los parámetros de red de x encontrándose entre del Au y la Ag con la estructura cúbica centrada en las caras (CCF) [REF].

La determinación estructural también fue realizada usando la técnica high angular dark field (HAADF) imagen en microscopía electrónica. La figura x, muestra las imágenes de HAADF de las mismas partículas Au/Ag =1/1. Es posible observar partículas homogéneas en contraste. Si consideramos que la intensidad en las imágenes de HAADF es proporcional a la potencia de 1.7 del número atómico (*Z*) del la columna atómica y si el número atómico de la Ag (47) y del Au (79) son suficientemente diferentes entonces las imágenes Z-contraste confirman la presencia de una sólo fase metálica de tipo aleación, es decir las partículas están compuestas homogéneamente de los elementos metálicos de Au y Ag, de lo contrario imágenes con diferentes contraste de partículas tendrían que ser observadas. Las partículas de Au/Ag tipo aleación fueron estables por meses.

a) Tipo Au@Ag

Las condiciones de preparación de las correspondientes nanoestructuras bimetálicas con estructura Au_{núcleo}Ag_{coraza} fue discutida en la sección X). La figura x, muestra los espectros de absorción óptica en la región UV-Vis de las diferentes dispersiones coloidales de nanopartículas bimetálicas. El núcleo formado por las nanopartículas de oro tiene un tamaño promedio de 21 nm. La coraza de plata fue depositada con diferentes espesores manteniendo constante la concentración de nanopartículas de oro. La razón molar Au_{núcleo}Ag_{coraza} es denotada sobre las curvas de absorción óptica. La dispersión coloidal de nanopartículas de oro (núcleos) presenta una banda de absorción correspondiente a la RPS a 521 nm (figura x) y la plata a 414 nm (figura x). Estas características ópticas del oro y la

plata están presentes en los espectros de absorción de las partículas núcleo:coraza principalmente para las muestras Au_1Ag_1 y Au_1Ag_3 . Las dos bandas de absorción óptica en las partículas bimetálicas significa la existencia de las dos distintas fases metálicas, dos tipos de oscilaciones colectivas de electrones RPS ocurren. Las dos contribuciones dependen sobre el valor de la razón $Au_{núcleo}Ag_{coraza}$. Comparadas con las partículas con estructuras tipo aleación (en donde se presenta un solo máximo de absorción entre el Au y la Ag), el oro y la plata en la estructura núcleo-coraza mantienen la misma estructura de banda electrónica permitiendo concluir que no existe formación de estructuras tipo aleación durante el periodo de formación. La absorción óptica de la plata es más pronunciada conforme la concentración de plata se incrementa. Para pequeñas cantidades de plata sobre la superficie de las partículas de oro (Au_3Ag_1) la absorbancia se incrementa significativamente en el intervalo de 220-475 nm acompañada de una atenuación y cambio a menores longitudes de onda (de x a y nm) de la RPS del Au originado por la deposición de la plata en la superficie del Au [REF]. La banda de absorción a 400 nm se desarrolla cada vez más conforme la concentración de plata aumenta. Los anchos del pico de absorción alrededor 410 nm disminuye con el contenido de Ag producto de un incremento del tamaño de la Ag. Con el contenido de Ag la RPS del Au es completamente superada por la RPS de la plata. Este comportamiento óptico experimental es completamente consistente con los obtenidos teóricamente utilizando la teoría de Mie para partículas con estructura $Au_{núcleo}Ag_{coraza}$ (ver figura x) [REF].



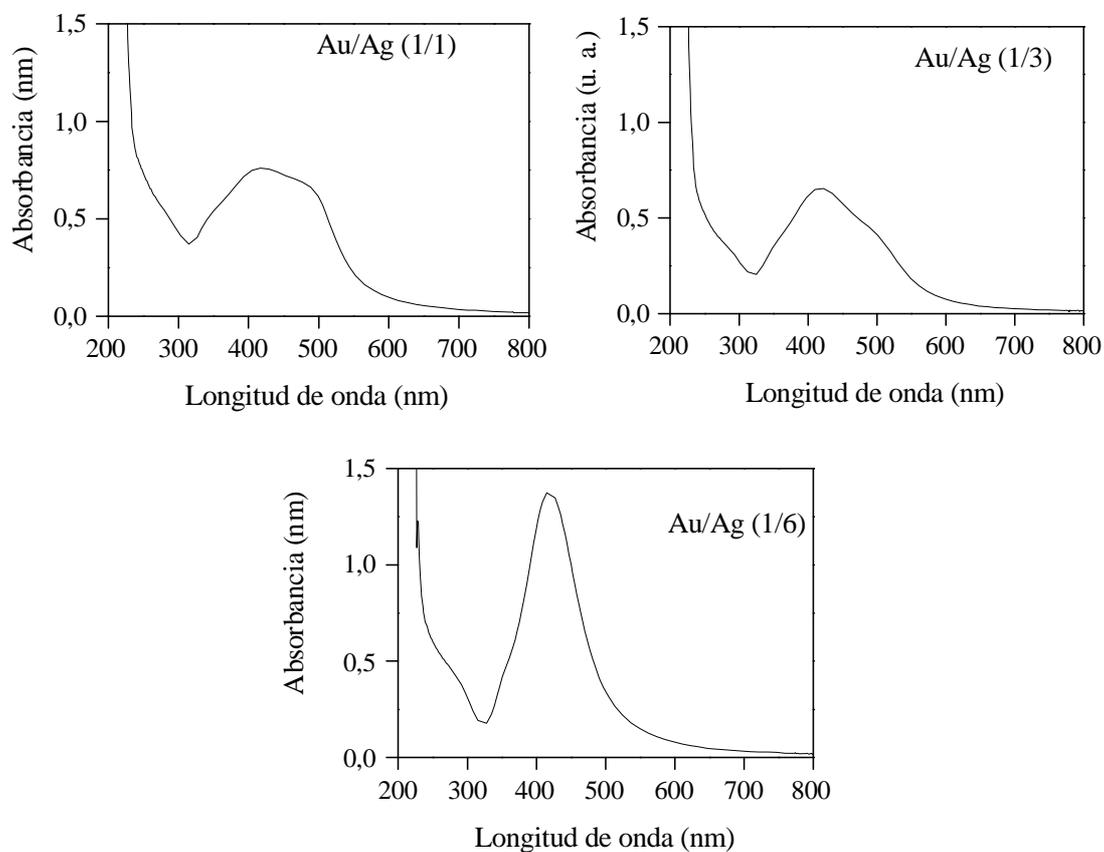


Figura 3.12: Espectros de absorción UV-Vis de partículas $Au_{núcleo}Ag_{coraza}$ con diferente composición molar. La concentración de nanopartículas de Au fue constante, y la Ag fue depositada a diferentes cantidades.

El incremento del tamaño de las partículas y su dispersidad con la deposición de la plata en las partículas de oro es observado en las micrografías de TEM y en las correspondientes distribuciones de tamaño de la Figura x. La forma de los núcleos es esférica con un tamaño promedio de 21 nm correspondiente a los nanopartículas iniciales de Au. Después de la deposición de la plata, el tamaño de las partículas es incrementado de x a y y se desvían un poco de la forma esférica, principalmente para altos contenidos de plata. Su distribución de tamaños es más disperso con el aumento de la plata. Los tamaños reales de las nanopartículas bimetalicas $Au_{núcleo}Ag_{core}$ son resumidos en la Tabla x. El

espesor real t de la coraza fue obtenido a partir de la diferencia entre el tamaño total de la partícula menos el tamaño del núcleo de oro.

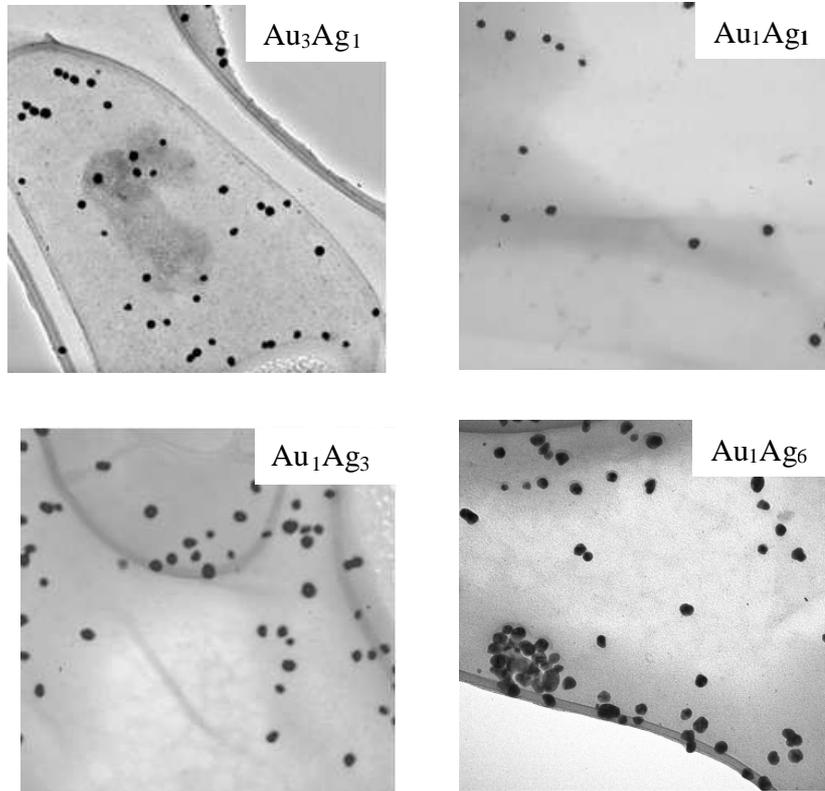


Figura 3.22: Micrografías de TEM de partículas bimetalicas y sus respectivas distribuciones de tamaño son mostradas: (a) Au, (b) Au/Ag = 3/1 y (c) Au/Ag = 1/1.

Tabla x.

Partícula	Tamaño del núcleo de Au	Tamaño total medido de la partícula $Au_{nucleo}Ag_{coraza}$	Espesor de la coraza (t , nm)	Desviación estandar (nm) 100 nm	Tamaño calculado de la partícula $Au_{nucleo}Ag_{coraza}$
Au_3Ag_1					
Au_1Ag_1					
Au_1Ag_3					
Au_1Ag_6					
Au_1Ag_9					

El incremento del tamaño promedio sigue la relación:

$$D = D_{nucleo} \left(1 + \frac{[Ag]V_{Ag}}{[Au]V_{Au}} \right)^{1/3}$$

Donde V_{Ag} y V_{Au} son los volúmenes molares, $[Ag]$ y $[Au]$ son las concentraciones de los metales, y D es el tamaño total de partícula. El espesor de la coraza de plata alrededor del oro también fue calculado usando la ecuación x. El tamaño calculado de las partículas, tamaño de la coraza más el espesor de la coraza, coincide bien con el tamaño real medido de las imágenes de TEM. Esta buena coincidencia (excepto para altos contenidos de Ag) entre el valor calculado y el medido (a bajas concentraciones de plata) hace suponer que: (a) la coraza de plata es uniformemente depositada sobre los núcleos de oro sin un crecimiento preferencial en una cierta dirección, (b) todos los iones de plata son adsorbidos y reducidos en las superficies de oro sin la formación de nuevas partículas de plata en la solución. Es de notarse que para altos contenidos de plata (para partículas de Au_1Ag_6 y Au_1Ag_9) el valor calculado y medido el t es un poco diferentes, además la forma de la partícula se desvía de la esférica. Estas características, acompañada del aumento de la dispersión del tamaño hace suponer que la coraza de plata no es homogéneamente distribuida en la superficie del Au. Los iones de plata no son adsorbidos y reducidos en su totalidad en las superficies del Au. Las características estructurales de las nanopartículas de $Au_{nucleo}Ag_{coraza}$ dependen sobre el contenido de plata. La razón de estas inhomogeneidades no es conocida actualmente y merece mayor estudio.

La figura x, presenta las micrografías de alta resolución TEM de las partículas bimetalicas de $Au_{nucleo}Ag_{coraza}$ a una razón de Au_1Ag_9 . Partículas cristalinas con estructura núcleo-coraza fueron en su mayoría observadas. La estructura del oro ya fue previamente investigada [REF] y se demostró que los núcleos de oro son monocristalinos con estructuras icosaedrales y cubo-octahedros. Analizando las micrografías HREM de las partículas $Au_{nucleo}Ag_{coraza}$ y utilizando los modelos de las transformadas rápidas de Fourier (FFT) de las partículas es concluyente decir que la Ag forma una coraza con estructura

icosahedral y el Au forma el núcleo de la partícula bimetálica. De las imágenes de HREM, se obtuvieron los parámetros de red de x y y nm de la coraza y corresponden a los de la Ag con la estructura cúbica centrada en las caras (CCF) [REF]. Debido a que el Au y Ag, en la partícula núcleo-coraza, presentan estructuras cúbicas, entonces es concluyente decir que la Ag se deposita de manera epitaxial sobre la superficie de los núcleos de oro [REF].

Para confirmar la estructura $Au_{\text{núcleo}}Ag_{\text{coraza}}$, se procedió a la determinación estructural usando la técnica high angular dark field (HAADF) imagen en microscopia electrónica. La figura x, muestra las imágenes de HAADF de las mismas partículas de Au_1Ag_9 . Es posible observar que en cada partícula se presentan variaciones de diferentes contrastes. Las imágenes exhiben un contraste claro en el centro (núcleo) de las partículas. Si consideramos nuevamente que la intensidad en las imágenes de HAADF es proporcional a la potencia de 1.7 del número atómico (Z) de la columna atómica y si el número atómico de la Ag (47) y del Au (79) son suficientemente diferentes entonces las imágenes Z-contraste confirman la presencia de dos elementos metálicos, uno en el centro y otro en la parte exterior de las partículas, es decir las partículas están compuestas de núcleos de oro con una capa externa de plata. El espesor de la coraza de plata no es el mismo alrededor del núcleo de oro y el crecimiento de la plata es lleva a cabo en diferentes direcciones cristalinas formado de esta manera diferentes formas bimetálicas (triángulos, rodillos, etc). Las partículas con estructura $Au_{\text{núcleo}}Ag_{\text{coraza}}$ fueron estables por meses.

3.3 Conclusiones

Utilizando diferentes sistemas reductores y cantidades de polímero estabilizador es posible preparar dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas (Au, Pd, Pt y Cu) y bimetálicas (Au/Pd, Au/Cu y Au/Pt) con diferentes tamaños y homogeneidades. Las técnicas como UV-Vis, XPS, XRD, TEM y HREM son muy útiles para la caracterización de las partículas nanométricas en la evaluación de sus tamaños, propiedades ópticas, estructurales, defectos, composiciones y cinética de crecimiento.

El tamaño y homogeneidad de las nanopartículas depende fuertemente de la naturaleza del reductor y cantidad del estabilizador. En general, utilizando un sistema reductor suave como el NaOH-metanol se obtienen partículas nanométricas de Au grandes

y con una amplia distribución de tamaños. Al contrario, partículas (monometálicas: Au, Cu, Pt y bimetálicas: Au/Cu y Au/Pt) más pequeñas y homogéneas se pueden obtener acelerando el proceso de reducción y nucleación con la utilización de un reductor relativamente fuerte como el NaBH_4 .

Partículas pequeñas y homogéneas de Pd y Au/Pd se pueden obtener en presencia de pequeñas cantidades de PVP y con un sistema reductor suave como el H_2O -etanol.

No es posible preparar nanopartículas de Au y Cu estables utilizando al sistema reductor H_2O -etanol debido a la rápida formación de aglomerados y precipitaciones del Au, y a la baja capacidad del sistema H_2O -etanol para reducir a los iones de Cu.

La formación de las nanopartículas bimetálicas como Au/Pd, Au/Pt y Au/Cu en general inicia por la nucleación de Au y después por el cubrimiento superficial del Pd, Pt y Cu respectivamente, esto se debe al menor potencial de reducción del Au en comparación del Pd y Cu, aunque en la práctica, pueden existir más estructuras como aleaciones en las partículas. La velocidad de reducción del Au en una mezcla de iones de Au y Pd se acelera por la presencia de los iones de Pd. El tamaño de las nanopartículas bimetálicas de Au/Pd depende a la concentración de correspondientes iones en las mezclas de reacción. Controlando la concentración inicial de las respectivas sales metálicas, es posible en cierto grado a controlar el tamaño, composición, estructura y defectos en estos nanocristales bimetálicos.

Referencias.

- [1] P. Mulvaney, (1996). *Langmuir*, **12**, 788.
- [2] B. M. I. Van der Zande, M. R. Böhemer, L. G. J. Fokkink, and C. Schönenberger, (1999). *Langmuir*, **16**, 451.
- [3] Karol J. Mysels, *Introduction to Colloid Chemistry*, Interscience Publishers, Inc. New York, 1959. p 239-251.
- [4] D. G. Duff, A. C. Curtis, P. P. Edwards, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, and D. E. Logan, (1987). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1264.
- [5] S. Link, Z. L. Wang, and M. A. El-Sayed, (2000). *J. Phys. Chem. B*, **104**, 7867.
- [6] M. B. Mohamed, K. Z. Ismail, S. Link and M. A. El-Sayed, (1998). *J. Phys. Chem. B*,

102, 9370.

- [7] M. C. Bourg, A. Badia, and B. Lennox, (2000). *J. Phys. Chem. B*, **104**, 65.
- [8] H. Hirai, H. Wakabayashi, and M. Komiyama, (1985). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 367.
- [9] A. C. Curtis, D. G. Duff, P. P. Edwards, D. A. Jefferson, B. F. G. Johnson, A. I. Kirkland, and A. S. Wallace, (1987). *J. Phys. Chem.*, **92**, 2270.
- [10] H. Hirai, H. Chawanya, N. Toshima, (1985). *React. Polym.*, **3**, 127.
- [11] J. H. Hodak, A. Henglein, and G. V. Hartland, (2000). *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5053.
- [12] P. Lu, J. Dong, and N. Toshima, (1999). *Langmuir*, **15**, 7980.
- [13] W. Ming-Li, C. Dong-Hwang, and H. Ting-Chia, (2001). *Chem. Mater.*, **13**, 5999.
- [14] S. Link and M. A. El-Sayed, (1999). *J. Phys. Chem.*, **103**, 8410.
- [15] G. Schmid, H. West, J. O. Malm, J. O. Bovin and C. Grenthe, (1996). *Chem. Eur. J.*, **2**, 1099.
- [16] H. Liu, G. Mao, S. Meng, (1992). *J. Mol. Catal.*, **74**, 275.
- [17] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Second edition, Addison Wesley, p 99.
- [18] B. J. Tan, P. M. A. Sherwood, and K. J. Klabunde, (1989). *Langmuir*, **6**, 105.
- [19] K. R. Harikumar, S. Glosch, and C. N. R. Rao, (1996). *J. Phys. Chem. A*, **101**, 536.
- [20] T. Teranishi and M. Miyake, (1998). *Chem. Mater.*, **10**, 594.
- [21] J. A. Ascencio, C. Gutiérrez-Wing, M. E. Espinosa, M. Marín, S. Tehuacanero, C. Zorrilla, M. José-Yacaman, (1997). *Surf. Sci.*, **396**, 349.

Capítulo 4

PROPIEDADES TÉRMICAS DE LAS NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

4.1 Nanofluidos

4.1.1 Primeros estudios de nanopartículas en líquidos

La transferencia de calor convencional, en fluidos tiene propiedades relativamente pobres de transferencia de calor, en comparación con los sólidos. Como se observa en la tabla 4.1, la conductividad térmica del cobre a temperatura ambiente es aproximadamente 700 veces más grande que la del agua y cerca de 3000 veces más grande que la de el aceite para motores. La conductividad térmica de los nanotubos de carbono a temperatura ambiente [1] es cerca de 20,000 veces más grande que la del aceite para motores. La conductividad térmica de fluidos que contienen estas partículas sólidas se espera entonces que presenten un significativo aumento, por encima de la transferencia de calor convencional de los fluidos.

Tabla 4.1 Comparación de valores de conductividad térmica a temperatura ambiente representativos para algunos sólidos y líquidos.

Material		Conductividad Térmica a temperatura ambiente ($\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) ¹
sólidos metálicos	plata	429
	cobre	401
	aluminio	237
sólidos no metálicos	diamante	3300
	nanotubos de carbono	3000
	silicio	148
	alumina	40
líquidos metálicos	sodio a 644 K	72.3
líquidos no metálicos	agua	0.613
	etilenglicol	0.253
	aceite para motores	0.145

4.1.2 Transporte Térmico en Nanofluidos

Los nanofluidos, consisten en partículas sólidas de tamaño nanométrico dispersas en un líquido, recientemente han demostrado tener un gran potencial para mejorar las propiedades de transferencia de calor de los líquidos. Muchos comportamientos característicos de los nanofluidos han sido identificados, incluida la posibilidad de obtener un gran incremento en la conductividad térmica, comparada con los líquidos sin nanopartículas, una fuerte dependencia de los efectos de la temperatura y un significativo incremento en el flujo crítico de calor. Observando este comportamiento en muchos casos es anómalo con respecto a las predicciones existentes de teorías macroscópicas, indicando la necesidad de una nueva teoría que cuantifique correctamente las características únicas de los nanofluidos. Estudios teóricos, del posible mecanismo de la transferencia de calor ya se han comenzado, pero a la fecha una comprensión a nivel de micro escala y atómico, de cómo se transfiere el calor en los nanofluidos queda como un gran reto, que debe ser

superado, para comprender completamente el potencial de esta nueva clase de fluidos para la transferencia de calor.

La refrigeración es una de las técnicas más importantes, que tiene por objetivo enfrentar diversas industrias incluyendo: microelectrónica, transporte, manufactura y metrología. Los desarrollos conducen a un incremento de las cargas térmicas que requieren avances en refrigeración y que incluyen altas velocidades (en el margen de multi-GHz) y de características muy pequeñas (de < 100 nm) para dispositivos microelectrónicos, motores de alta potencia, dispositivos ópticos luminosos, etc. Los métodos convencionales para incrementar los índices de refrigeración utilizan amplias superficies como micro canales y aletas, sin embargo los actuales diseños tienen ya agotados sus límites. Por eso hay una urgente necesidad por un nuevo e innovador refrigerante que realice una ultra-alta-ejecución de refrigeración. Tomando un rumbo diferente al de las amplias superficies para disipar calor, existe ahora el novedoso concepto de *nanofluido*, esto es: fluidos para la transferencia de calor que contienen nanopartículas en suspensión, que han sido desarrollados para encontrar como resolver este reto [2].

Los nanofluidos son una nueva clase de sólido-líquido, materiales compuestos consistentes de nanopartículas sólidas, con tamaños característicamente en el orden de 1-100 nm, suspendidas en un líquido que transfiera calor. En recientes años los nanofluidos han atraído sobre ellos un gran interés debido a sus muy elevadas propiedades térmicas. Por ejemplo una pequeña cantidad (fracción menor al 1 % del volumen) de nanopartículas de cobre o nanotubos de carbono dispersos en etilenglicol o aceite pueden incrementar su inherente pobre conductividad térmica, hasta un 40% y un 150% respectivamente [3,4]. La suspensiones convencionales partícula-líquido requieren altas concentraciones (>10 %) de partículas para alcanzar tal aumento, además de presentar problemas de reología y de estabilidad, que descartan su uso general.

En algunos casos, los nanofluidos han demostrado conducir el calor en un orden de magnitud mejor, que el pronosticado por las teorías convencionales. Otros interesantes resultados en este campo, rápidamente han evolucionado, incluyendo la sorprendente

dependencia de la temperatura con respecto a la conductividad térmica [5-6]. Además de contar con unas tres veces más alto el flujo crítico de calor, que el de los fluidos base [7,8].

Este aumento anormal de las propiedades térmicas no es simplemente del interés académico, por lo que hace de los nanofluidos la promesa para la nanotecnología, basada en aplicaciones que incluyen refrigerantes con ultra alta conductividad térmica, lubricantes, fluidos hidráulicos y fluidos para cortar metales. Los nanofluidos ofrecen varios beneficios. Por ejemplo, índices altos de refrigeración, reducción en las necesidades de potencia de bombeo, más pequeños y ligeros sistemas de refrigeración, reducir inventarios de los fluidos que transfieren calor, reducción en el coeficiente de fricción, mejorar la resistencia al desgaste. Además, los nanofluidos, diseñados inicialmente para aplicaciones de ingeniería, tales como el desarrollo de nuevos refrigerantes y la miniaturización de intercambiadores de calor, también han sido usados en aplicaciones medicas, que incluyen el tratamiento de cáncer [9]. Las investigaciones interdisciplinarias de los nanofluidos presentan una gran oportunidad de explorar nuevas fronteras en nanotecnología de líquidos [10].

Un gran número de sorprendentes resultados han sido reportados desde Choi y colaboradores, que escribieron el primer artículo para una revista sobre nanofluidos, el cual cubrió la literatura publicada sobre nanofluidos de principio a fin en el 2002. Transferencia de calor convectiva y calentamiento en nanofluidos también se han revisado. Siguiendo estas discusiones, revisamos estudios de los posibles mecanismos para el anormal aumento de la transferencia de calor en nanofluidos.

4.2 Transferencia de calor en nanoestructuras

La transferencia de calor a nanoescala es importante para muchas aplicaciones nanotecnológicas [11,12]. Pero existen dos tipos de problemas típicos: Uno es la administración del calor generado por dispositivos a nanoescala, y poder mantener su funcionalidad y fiabilidad. La otra es como utilizar nanoestructuras, para manipular el flujo

de calor y la conversión de la energía. Un ejemplo de manejo térmico de dispositivos, es el tema del calor en los circuitos integrados [13] y en los semiconductores láser [14]. Otros ejemplos en la manipulación en el flujo de calor y la conversión de la energía incluyen: nanoestructuras para la conversión de la energía termoeléctrica [15,16], generación de energía termo-voltaica [17] y almacenamiento de datos [18].

La transferencia de calor a nanoescala puede diferir significativamente de la macro y micro escala. Con dispositivos y estructuras, con longitudes de escala características, que llegan a ser comparables con la trayectoria media libre y las longitudes de onda, en los transportadores de calor (electrones, fotones, fonones y moléculas), las leyes clásicas ya no son válidas y nuevos enfoques deben ser tomados en cuenta para predecir la transferencia de calor a nanoescala [19,20]. Son bien conocidos los ejemplos donde fracasa la ley de Fourier, para predecir la conductividad térmica de los compuestos nanoestructurados tales como las superredes [21,22]. Y el fracaso de la ley de Stefan-Boltzmann, para predecir la transferencia de calor por radiación a través de pequeños huecos [23,24]. Aunque recientemente se ha hecho mucho en esta área, existe aún, esa inmediata necesidad por comprender mejor el fenómeno térmico en las nanoestructuras. Además comprendiendo el control y manipulación de los transportadores de calor en pequeñas estructuras, se pueden abrir nuevos caminos para descubrir aplicaciones innovadoras.

En este capítulo revisamos la situación y el progreso de las investigaciones teóricas y experimentales del fenómeno de transporte térmico en nanoestructuras.

4.3 Fundamentos del transporte de calor a nanoescala

Una manera de controlar las propiedades térmicas de los líquidos es la adición de pequeñas partículas al líquido. Estudios de la conductividad térmica efectiva de sólidos en suspensión se remontan al trabajo de Maxwell [25] en la teoría de medios efectivos. Sin embargo recientemente se ha observado que la adición de partículas de tamaño nanométrico, cambian dramáticamente las propiedades de transporte y aumentan el

rendimiento de la transferencia de calor en los líquidos. Los mecanismos por los que aumenta la transferencia de calor en nanofluidos no se encuentran bien entendidos. Se requieren de más estudios teóricos y experimentales para comprenderlos.

La transferencia de calor a macro escala es con frecuencia dividida en tres modos: conducción, convección y radiación [26] de igual manera se hace para la transferencia de calor a escala nanométrica; como en este caso en particular, nos interesan los nanofluidos trataremos de forma mas especifica lo relativo al modo de convección.

4.3.1 Convección en nanofluidos

Es un proceso que se afecta con el intercambio entre la superficie de un sólido y un fluido. La transferencia de la energía en la convección se debe tanto a la difusión molecular y al movimiento en bulto del líquido, en presencia de una diferencia de temperatura. Así como en la transferencia por radiación y conducción, la convección también puede ser un efecto del tamaño (nanométrico). Por ejemplo la trayectoria media libre de las moléculas de gas, llega a ser comparable con la longitud característica de una nanoestructura, a presión atmosférica, esta situación es similar a transferencia en gases a baja presión y puede ser descrita por la teoría del gas enrarecido. La característica en este régimen es el arrastre térmico o transpiración térmica donde las moléculas del gas son arrastradas del lado mas frío al lado mas caliente, a través de un canal con un diámetro comparable a la trayectoria media libre. En el caso de partículas pequeñas sometidas a un gradiente de temperatura este fenómeno puede inducir a la levitación de las partículas debido a la termoforesis. De otra manera las moléculas del líquido están estrechamente empaquetadas y tienen una pequeña gama de interacciones.

Los problemas de la transferencia de calor son resueltos basándose en las leyes de la conservación (masa, momento y energía) en combinación con las ecuaciones constitutivas entre el flujo de calor y la temperatura (gradiente de temperatura), a continuación se muestran, la ley de Fourier para la conducción del calor y la ley de Stefan-Boltzmann para la radiación térmica del cuerpo negro.

$$q = -k\nabla T \quad (\text{ley de Fourier}) \quad (1)$$

$$q = \sigma T^4 \quad (\text{ley de Stefan-Boltzmann}) \quad (2)$$

Donde k es la conductividad térmica.

Y σ es la constante de Stefan-Boltzmann ($5.67 \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$) algunas características diferentes de la transferencia de calor en macro escala, comparadas con las nanoestructuras son:

1.- La ley de Fourier es una ecuación de difusión, mientras que la radiación térmica entre dos objetos separados por un medio no absorbente (o débilmente absorbente) es de tipo balística.

2.- La conductividad térmica es una propiedad del material, la cual puede depender de la micro estructura en detalle del material, pero es independiente del tamaño del material.

3.- La máxima transferencia de calor de la radiación térmica, entre un objeto y cualquier otro, esta limitada por la radiación de cuerpo negro.

4.- En convección, el fluido en contacto con el sólido adopta la misma velocidad y temperatura que el sólido en el punto de contacto, a esto se le llama condición de no deslizamiento.

Para la transferencia de calor en nanoestructuras, algunas de estas características de la transferencia de calor de la macro escala desaparecen. Por ejemplo:

1. - La conducción de calor puede ser balística y similar para la radiación térmica;

2. - La conductividad térmica ya no es una propiedad del material;
3. - La radiación térmica puede ser tan grande como la radiación de cuerpo negro;
4. - El deslizamiento de las moléculas en la interfase fluido-sólido debe ser tomado en cuenta.

Para entender porque y cuando ocurre esto, se necesita examinar cuidadosamente las imágenes microscópicas de los transportadores de calor; incluyendo moléculas, electrones, fotones, fonones (que cuantifican las vibraciones de la red) o sus estados híbridos tales como plasmones y fonones-polaritones [27,28].

Tabla 4.2. Características de los transportadores de energía

	Electrones	Fonones	Fotones	Moléculas
Medio de propagación	En vacío o en el medio	En el medio	En vacío o en el medio	En el vacío o en el medio
Estadísticas	Fermi-Dirac	Bose-Einstein	Bose-Einstein	Boltzman
Frecuencia	0-Infinito	0-limite de Debye	0-infinito	0-infinito
Longitud de onda a 300 K (nm)	10	1	10^5	0.1
Velocidad a 300 K (m/s)	10^6	10^3	10^8	10^2

Algunas posibles soluciones:

Keblinski [29] sugiere que existen tres mecanismos responsables para el incremento anormal en la transferencia de calor en nanoestructuras:

- El movimiento browniano de las nanopartículas.
- Las capas en el líquido.
- El transporte por fonón balístico.

Estos tres fenómenos son los factores más importantes que afectan al k_{eff} , se mencionan a continuación

4.2.1 Movimiento de las nanopartículas (movimiento Browniano):

El intercambio de energía por el contacto directo entre nanopartícula-nanopartícula originado por las colisiones de las nanopartículas en el fluido podría dar como resultado un aumento en la conductividad térmica. Tales colisiones originadas por el movimiento de las nanopartículas. Además incluso sin las colisiones del movimiento Browniano de las partículas podrá haber un aumento en la conductividad térmica. De lo anterior se quiere resaltar que un aumento no anómalo de la conductividad térmica fue encontrado en nanocompositos de nanopartículas-polímero, en los que no había movimiento Browniano o partículas en colisión [30]. El efecto asociado con el movimiento de la partícula no ha sido considerado por la teoría convencional del transporte térmico para materiales compositos.

Lo más obvio, es que el tipo de movimiento de la nanopartícula, aumenta por las fuerzas Brownianas. El movimiento Browniano contribuye significativamente en la conductividad térmica, esto podría tener un mecanismo más eficiente de la transferencia de calor que la difusión térmica en el fluido. Aunque el movimiento browniano no afecta directamente en el aumento de las propiedades del transporte térmico.

4.2.2 Capa líquida en la interfase partícula-líquido

Se sabe que los líquidos tienden a mostrar una cierta cantidad de ordenamiento estructural en las interfaces sólido-líquido. Si esto fuera lo que aumenta el transporte térmico, entonces en la región líquida podría haber un incremento de la conductividad térmica. Para estimar un límite superior para este efecto, vamos a asumir que la conductividad térmica de la interfase líquida es la misma que la del sólido. El volumen efectivo más grande resultante de la estructura líquido-capa-partícula deberá aumentar la conductividad térmica [31].

4.2.3 Transporte por fonón balístico

Si de todas la escalas geométricas que están involucradas en los procesos de transporte, y sabemos que estas son mucho más pequeñas, que el portador de energía de la trayectoria media libre, la dispersión interna de los portadores de calor puede ser completamente desatendida, esto es un transporte puramente de tipo balístico. Un ejemplo es la transferencia de calor por radiación en un vacío cerrado, el cual es un tema clásico en los libros de texto de transferencia de calor.

4.3 Lente Térmica

La medición de la dependencia de la difusividad térmica, α , con la temperatura tiene especial importancia práctica, ya que permite hacer cálculos que involucren flujo transitorio de calor. Además, su determinación resulta útil en la selección y caracterización de materiales. Físicamente, indica como fluye el calor por el material. Entre más alta es la difusividad térmica de una sustancia, más alto es el ritmo de propagación del perfil de temperatura. Es decir, α relaciona flujo de energía con gradiente de energía.

La difusividad, conductividad térmica, k y el calor específico C_p se encuentran estrechamente relacionados por la ecuación:

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot C_p} \quad (3)$$

Donde ρ es la densidad del material.

De la familia de las técnicas fototérmicas, la espectroscopia de lente térmico ha tenido un alto desarrollo debido a su versatilidad de aplicaciones para la determinación y el estudio de propiedades termo ópticas de diversos materiales. Esta técnica utiliza una fuente luminosa de excitación sobre el sistema a estudiar; la absorción de esta radiación, la

conversión de la fracción absorbida de calor, la difusión de calor hacia los alrededores, la perturbación del medio circundante son los parámetros a controlar de la muestra con el sistema. Dado que la señal depende del coeficiente de absorción, de los procesos de relajación no radiativos y de la transferencia de calor generada hacia los alrededores, esto permite un estudio de espectroscopia, y la determinación de parámetros térmicos como: difusividad térmica, efusividad térmica, conductividad térmica y capacidad calorífica [32].

La radiación proveniente de un láser de potencia adecuada se focaliza sobre una región de la muestra analizada, la cual deber ser semitransparente a esta radiación, la distribución de energía del láser incidente en general tiene una forma “gaussiana” con respecto a la dirección radial. La energía absorbida da lugar a una distribución de temperatura con el mismo perfil gaussiano del láser incidente, de tal forma que este gradiente de temperatura establecido en el material analizado da como resultado un gradiente en el índice de refracción, dando paso a un efecto transiente de difracción de la radiación incidente el cual se puede detectar con suficiente sensibilidad analizando los cambios de intensidad del centro del haz en el campo lejano. Este efecto puede dar lugar a un incremento en la intensidad en el centro del haz efecto positivo ds/dT donde ds/dT es el coeficiente de temperatura del camino óptico) o a una disminución de la intensidad ds/dT efecto negativo dependiendo de la propiedades del material analizado [33].

Los sistemas duales en donde se utilizan dos láseres, uno de excitación de mayor potencia y uno de mucho menor potencia que se utiliza como láser de prueba. Arreglo que ha mostrado mayor sensibilidad en el estudio de diversos materiales. La teoría del efecto transiente del lente térmico en el modo desempalmado, radios diferentes en la muestra de los láseres de excitación y de prueba, la cual permite obtener una expresión analítica de la intensidad del haz de prueba en el campo lejano en función del tiempo [34]. Esta expresión involucra una dependencia de parámetros experimentales y dos parámetros de ajuste que dependen de la difusividad térmica y del factor de aumento del coeficiente de absorción óptica.

4.3.1 Espectroscopia de lente térmica y efecto de la lente térmica

Los 2 haces coaxiales, el de excitación y el de haz de prueba se enfocan en la muestra líquida (Fig.4.1).

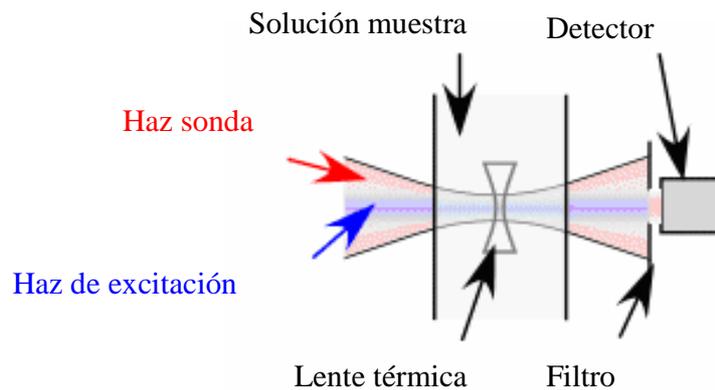


Figura 4.1 Ilustración esquemática del efecto de la lente térmica

El haz de excitación es absorbido por las moléculas en la muestra, y las moléculas experimentan una transición a los estados excitados. Las moléculas del estado-excitado decaen posteriormente de nuevo a un estado bajo que ocasiona un aumento localizado de la temperatura en la muestra.

Puesto que el índice de refracción del "medio" depende de la temperatura, la consiguiente variación espacial del índice de refracción produce un efecto que es equivalente a la formación de una lente dentro del medio. Para la mayoría de los líquidos, el coeficiente del índice de refracción de la temperatura es negativo y por lo tanto, la inserción del rayo láser en un líquido produce una lente cóncava. Este efecto del índice de refracción del material es modificado de una manera tal, que el medio se comporta como una lente por el aumento de la temperatura del material, a esto se llama "efecto de la lente térmica".

Puesto que el tamaño de la lente térmica depende linealmente de la cantidad de moléculas absorbidas, el análisis cuantitativo puede ser realizado midiendo la divergencia del haz de prueba el cual tiene efectos de una lente térmica cóncava. Como una medida práctica, el haz de excitación fue modulado por un interruptor mecánico, y una señal del haz de prueba fue supervisada por el fotodiodo como un detector síncrono por un amplificador lock-in

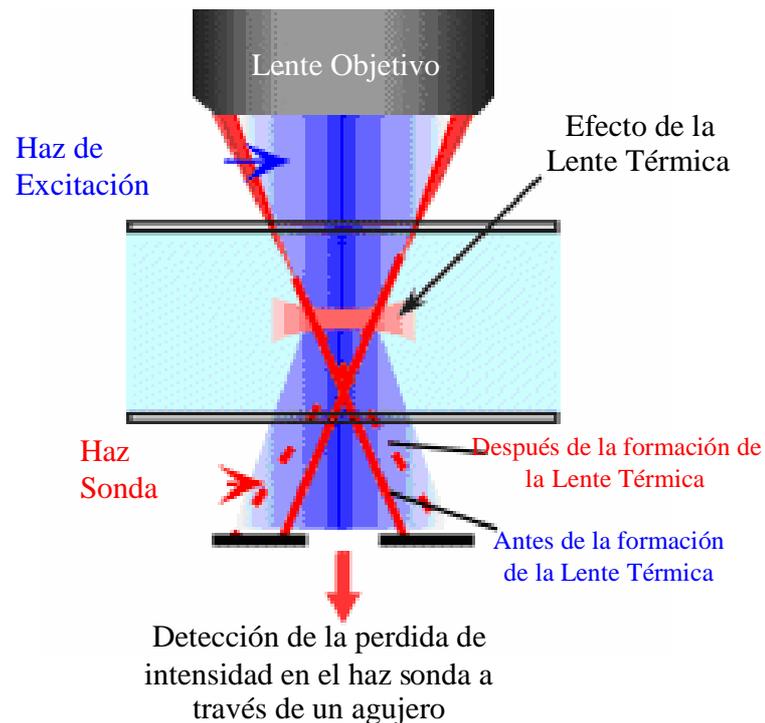


Figura 4.2 Ilustración esquemática de la lente térmica

4.3.2 La difusividad térmica

El efecto de la lente térmica (LT) es una herramienta de gran alcance para determinar la difusividad térmica y los parámetros ópticos en materiales; sólidos, líquidos y semitransparentes [11-17].

Se produce el efecto del TL cuando un rayo láser de excitación pasa a través de la muestra y la energía absorbida se convierte en calor, produciendo un gradiente de temperatura en la muestra. Al mismo tiempo, un índice de refracción del gradiente es establecido, produciendo un elemento óptico lenticular en la muestra. La proyección del rayo láser de prueba a través de la misma región de la muestra da lugar a un desenfocamiento ($dn/dT < 0$) del haz de prueba.

El tratamiento teórico del efecto de la LT considera la distribución de la temperatura en la muestra producida por el rayo láser de la excitación. El efecto de esta distribución de la temperatura en el rayo láser de prueba es un cambio óptico de la longitud de trayectoria, que se puede expresar como desplazamiento de fase adicional en el frente de onda de la haz de prueba después de pasar a través de la muestra. La intensidad central de haz de prueba en el campo lejano en función del tiempo se da por:

$$I(t) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} a \tan \left[\frac{2mV}{\left[(1+2m)^2 + V^2 \right] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right] \right\}^2 \quad (4)$$

$$\text{Donde} \quad \theta = -\frac{P_e A_e l_0}{K \lambda_p} \left(\frac{ds}{dT} \right), \quad V = \frac{Z_1}{Z_c}, \quad m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^2, \quad t_c = \frac{\omega_e^2}{4\alpha}$$

Esta es la dependencia temporal del rayo láser de prueba en el detector. $I(0)$ es el valor inicial de $I(t)$. El valor θ es la diferencia de fase aproximada del haz de prueba en $r = 0$ y $r = \sqrt{2w_e}$ inducido por la lente térmica y se puede determinar por una curva ajustada a la Eq. (4). El parámetro θ también se conoce como el factor de aumento del coeficiente de absorción, y ω_p y ω_e son los radios del haz de la excitación en la muestra, respectivamente. El P_e es la energía de haz de la excitación (mW). A_e es el coeficiente óptico de absorción en la longitud de onda de haz de la excitación (cm^{-1}). Z_c es la distancia confocal (la microscopía confocal se basa en mejorar la relación entre la señal y el ruido de la imagen.) del haz de prueba. Z_1 es la distancia de la cintura del haz de prueba a la muestra; l_0 es el

grosor de la muestra; K es la conductividad térmica; λ_p es la longitud de onda del haz de prueba; el t_c es la constante de tiempo característica de la lente térmica; α es la difusividad térmica de la muestra, y ($ds/dT = dn/dT$ en el caso de líquido) es el coeficiente de temperatura del índice de refracción de la muestra en la longitud de onda del haz de prueba.

En las medidas térmicas transitorias de la lente, los parámetros θ y el t_c son directamente determinados por la prueba del perfil de tiempo experimentalmente observado en el desarrollo del efecto térmico de la lente para la Eq. (4). La tabla 1 resume los parámetros experimentales usados en la disposición experimental. La haz de la energía de excitación en la muestra estaba en la gama a partir de 1 a 6 mW, y la energía del haz de prueba estuvo alrededor 0.5 mW. La energía más baja y el radio más alto de la haz de prueba comparada con los respectivos parámetros del haz de excitación, en la muestra son otras condiciones para los parámetros respectivos de 1 haz de la excitación, en la muestra, son otras condiciones para las medidas térmicas de la lente, asegurándose de que el efecto térmico de la lente es solamente debido al rayo láser de la excitación.

Tabla1. Parámetros experimentales

Potencia del láser de excitación (P_e)	40 mW
Potencia del láser de prueba (P_p)	4 mW
Cintura del láser de excitación (ω_e)	$40 \pm 7 \mu\text{m}$
Cintura del láser de prueba (ω_{0p})	$160 \pm 7 \mu\text{m}$
Cintura del láser de prueba (ω_{0p})	$190 \pm 7 \mu\text{m}$
Distancia confocal del láser de excitación	-----
Distancia confocal del láser de prueba	-----
m	22.54
V	0.62
λ_e	514.5 nm
λ_p	632.8 nm

Referencias

- [1] Kim P., Shu L., Majumdar A., McEuen P.L. 2001. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* 87:215502
- [2] Choi, S. U. S., Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles. In Developments and Applications of Non-Newtonian Flows, Singer, D.A., and Wang, H. P., (eds.), American Society of Mechanical Engineers, New York, (1995), 99
- [3] Eastman, J. A., et al., (2001) .*Appl. Phys. Lett.* **78** (6), 718.
- [4] Choi, S. U. S., et al., (2001). *Appl. Phys. Lett.* **79** (14), 2252.
- [5] Das, S. K., et al., (2003). *J. Heat Trans.* **125** (4), 567.
- [6] Patel, H. E., et al., (2003). *Appl. Phys. Lett.* **83** (14), 2931.
- [7] You, S. M., et al., (2003). *Appl. Phys. Lett.* **83** (14), 3374.
- [8] Vassallo, P., et al., Int. (2004). *J. Heat Mass Trans.* **47**, 407.
- [9] O’Neal, D. P., et al., (2004). *Cancer Lett.* **109** (2), 181.
- [10] Ajayan, P. M., et al., Nanocomposite Science and Technology, Wiley-VCH, (2003).
- [11] Tien C.L., Majumdar A. and Gerner F.M. “Microscale Energy Transport” Taylor & Francis Washington, (1998)..
- [12] Chen G. “Nanoscale Heat Transport Energy Conversion”, Oxford Univ. Press.
- [13] Goodson K.E. and Ju Y.S., (1999), *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **29**, 261.
- [14] Chen G., (1996). *Annu. Rev. Heat Transf.* **7**, 69.
- [15] Tritt T., “Recent Trends in Thermoelectric Materials Research” Semiconductors and Semimetals Series, Academic Press, 2001.
- [16] Chen G. and Shakouri A., (2002). *J. Heat Transf.*, **124**, 242.
- [17] DiMatteo R.S., Greiff P., Findberg S.L., Young Waithe K., Choy H., Masaki M.M., and Fostand C.G. (2001). *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1894.

- [18] Binning G., Despont M., Dreschler U., Haberle W., Lutwyche M., Vettiger P., Mamin H.J., Choi B.W., and Kenny T.W. (1999). *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1329.
- [19] Filk M.I. , Choi B.I. and Goodson K.E., (1992). *J. Heat Transf.* **114**, 667.
- [20] Tien C.L. and Chen G. T., (1994) *J. Heat Transf.* **116**, 799.
- [21] Chen G. "Semiconductors and Semimetals Vol. 71, p. 2032, Academic Press, San Diego, 2001.
- [22] Cahill D.G., Ford W.K., Goodson K.E., Mahan G.D., Majumdar A., Maris H.J. Merlin R J. (2003). *Apply. Phys.* **93**, 743.
- [23] Domoto G.A., Boehm R.F., Tien C.L. (1972) *J. Heat Transf.* **92**, 412.
- [24] Polder D., Von Hove M. (1971) *Phys. Rev.* **4**, 3303.
- [25] Maxwell J.C., "A Treatise on Electricity and Magnetism", 2da. ed. Clarendon, Oxord,1881.
- [26] Incropera F.R., De Witt D.P., "Fundamentals of Heat and Mas Trasnfer", 5th ed., Wiley, New York, 2002.
- [27] Kittel C. "Introduction to Solid State Physics", 7th ed., Wiley, New York, 1996.
- [28] Aschroft N.W., Mermin N.D., "Solid State Physics", Sauders Forth Worth, 1976.
- [29] Koblinski P., Phillpot S.R., Choi S.U.S., Eastman J.A., *Int. J Heat Mass Transfer* (2002) **45**,855.
- [30] Puntman SA, Cahill dg, Ash BJ, Schandler LS (2003) *J.Appl. Phys.* **9**,6785.
- [31] Koblinski P., Phillpot S.R., Choi S.U.S., Eastman J.A., *Int. J Heat Mass Transfer* (2002) **45**,855.
- [32] Bialkowski S.E. (1996). *Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis*, John Wiley & Sons Inc.
- [33] Franco M., Tran C.D. (1996). *Rev. Sci. Instrum.* **67**,1-18.
- [34] Shen J., Baeso M.L. and Snook R.D. (1994). *J. Appl. Phys.* **75**, 8-3732.

Capítulo 5

CONCLUSIONES FINALES.

La primera parte de esta investigación incluyó la síntesis de las dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Au, Ag y bimetálicas de Au/Ag con diferente estructura interna, por un simple método de reducción química de iones metálicos. Se optimizaron las condiciones de crecimiento para obtener las diferentes partículas metálicas coloidales estables con un tamaño y composición determinado.

La selección adecuada del reductor es de total trascendencia para controlar el tamaño (entre 10-30 nm) y homogeneidad (menor a 25%) de las partículas metálicas coloidales. Con la utilización del sistema reductor citrato de sodio no es posible controlar el tamaño y homogeneidad de partículas monometálicas de Ag, debido a su moderada fuerza reductora. Sin embargo, su alta afinidad al Au, permitió a controlar el tamaño y homogeneidad de las partículas de Au ($\phi = 21.5 \text{ nm}$, $\sigma < 16\%$).

Partículas monometálicas de Au con tamaños menores a 21 nm y una dispersidad en tamaño menor al 10 %, fueron obtenidas reduciendo los iones metálicos con el sistema reductor citrato de sodio. La alta afinidad del reductor al Au es el principal parámetro en el control del tamaño y homogeneidad de estas nanopartículas de Au.

Con los diferentes métodos de reducción química utilizados para síntesis de las partículas monometálicas fue posible sintetizar partículas bimetálicas de tamaño nanométrico con diferentes composiciones, tamaños y estructuras. Se sintetizaron dispersiones coloidales de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag con diferentes razones molares. Es posible obtener partículas bimetálicas de tamaño entre 2-5 nm con alta homogeneidad ($\sigma < 17\%$), para bajas razones molares de Au/Ag. La formación de estructuras núcleo-Au / coraza-Ag ocurre para altos contenidos de Ag. Así, tanto el polímero como la razón molar juegan un importante papel durante la síntesis en el control las propiedades estructurales, así como, después de la formación de las nanopartículas bimetálicas de Au/Pd en su estabilización en la dispersión coloidal. La transferencia

electrónica del Pd al Au en las nanopartículas bimetálicas fue demostrada por espectroscopia de absorción UV-Vis y XPS.

Utilizando al agente reductor NaBH_4 también fue posible sintetizar nanopartículas monometálicas de Pt y bimetálicas de Au/Pt. La bimetalización de las partículas fue demostrada por espectroscopia UV-Vis.

Los procesos de nucleación y crecimiento a diferentes razones Au/Pd, Au/Cu y con diferentes contenidos de PVP para el caso del sistema Au/Pd = 5/1, fueron completamente entendidos con la espectroscopia de absorción UV-Vis. En el sistema bimetálico Au/Pd, el proceso de crecimiento fue controlado por la interacción ión-PVP. El proceso de nucleación en el sistema Au/Pd es fuertemente acelerado con el contenido de paladio. Con un alto contenido de PVP se inhibe el efecto catalítico del Pd en la síntesis de las partículas bimetálicas. En el caso del sistema bimetálico Au/Cu, el proceso de nucleación y crecimiento es controlado por la capacidad reductora del NaBH_4 .

Los anteriores procesos de síntesis pueden ser aplicados en la preparación de otros sistemas mono y multimetálicos.

La segunda parte de este trabajo de investigación involucró la aplicación catalítica de las nanopartículas metálicas estabilizadas por PVP en celdas de combustibles. Las nanopartículas de Au/Pd son capaces de mejorar las propiedades eléctricas de membranas sólidas de intercambio protónico Nafion®, utilizada para aplicaciones en celdas de combustible.

El PVP, además de ser utilizado en la síntesis para controlar el tamaño, estructura y estabilidad de las partículas bimetálicas, fue utilizado como *linker* para incorporar las nanopartículas por simple inmersión sobre películas de octadecilamina (ODA) evaporadas térmicamente sobre sustratos sólidos. El proceso de incorporación fue completamente estudiado utilizando la espectroscopia UV-Vis e IR y SEM. La cantidad de nanopartículas incorporadas en ODA es controlado variando sencillamente el pH de la dispersión coloidal.