



El saber de mis hijos
hará mi grandeza

Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE NANOPARTÍCULAS POLICRISTALINAS DE Au-Pt

Tesis para obtener el grado de:

LICENCIADO EN FÍSICA

Presenta

Horacio Antonio López Arvizu

Director

Dr. Ricardo Andrés Britto Hurtado

Hermosillo, 2020

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DEDICATORIA

A mis padres por esforzarse en todo momento para sacar adelante a nuestra familia y llenarnos de valores.

A mi esposa que es mi apoyo total y quien me guía en el día a día para seguir mejorando en todos los aspectos.

A mi hermosa bebé quien me inspira más que nada para realizar mis proyectos y ser un mejor ejemplo para ella.

AGRADECIMIENTOS

A pesar de que la vida es tan corta en comparación con la existencia del universo, coincidimos con personas que llegan a sumar muchas cosas positivas y aquellas que aportan cosas negativas o no aportan. Todas esas personas con las que nos toca coincidir son personas de mucha importancia ya que gracias a ellos logramos forjar nuestro carácter, nuestra forma de pensar y nuestra forma de vivir. Con esta filosofía doy gracias a todas las personas con las que alguna vez he coincidido porque soy una persona feliz y con mucho que agradecer.

Agradezco de manera muy especial a mi familia, en particular a mis padres que, a pesar de ser una familia humilde, supieron darme lo necesario para consolidar mis estudios. Me nutrieron de valores y siempre me alentaron a continuar con mis estudios.

Agradezco a todos aquellos maestros que forjaron mis conocimientos. Aquellos que me brindaron mucho de su tiempo como la maestra Paola Castro, el maestro Eduardo Verdín y en particular a mi asesor Ricardo Britto quien tuvo la paciencia y me alentó constantemente para sacar adelante este proyecto de titulación.

Agradezco de manera muy especial a mi esposa Erika Gutiérrez ya que ella es mi motor, es quien siempre me está motivando y apoyando para realizar cada uno de mis proyectos.

Agradezco con mucho amor a mi hija Andrea Sofía que resulto ser mi motivación más grande para terminar este proyecto.

Los experimentos de microscopía electrónica fueron realizados en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Universidad de Sonora.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) porque parte del trabajo se realizó durante la estancia posdoctoral de mi asesor, el Dr. Ricardo Britto.

Con mucho que agradecer. Gracias.

ÍNDICE DE FIGURAS

No.	Descripción	Página
Figura 1	(a) Marfil arqueológico chapado en oro egipcio (siglo VIII a.C.) (b) Copa de Licurgo: es verde si la luz con la que se observa es reflejada y, si la luz es transmitida a través de ella, entonces es roja.	10
Figura 2	Diferentes formas de nanopartículas y su relación con el plasmón de resonancia superficial.	13
Figura 3	Algunas aplicaciones de las nanopartículas Bimetálicas de Au-Pt	14
Figura 4	Representación esquemática de la disposición atómica de un material monocristalino y policristalino	15
Figura 5	Representación esquemática de una nanopartícula policristalina	15
Figura 6	Reportes de literatura de nanopartículas policristalinas de Au y FePt	16
Figura 7	Representaciones esquemáticas de los procesos de síntesis de nanopartículas metálicas y bimetálicas	17
Figura 8	Preparación de nanopartículas usando la técnica Sol-Gel	18
Figura 9	Diagrama esquemático de la irradiación por microondas	19
Figura 10	Esquema básico del arreglo experimental para el uso de la técnica de ablación láser en la síntesis de nanopartículas	19
Figura 11	Vasos de molienda. Molinos de bolas planetarios usados para la síntesis de nanomateriales	20
Figura 12	Diagrama esquemático general de los procesos ecológicos usados en la síntesis de nanomateriales	21
Figura 13	Esquema de un microscopio electrónico de transmisión	23
Figura 14	Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM2010F de la Universidad de Sonora	24

Figura 15	Diagrama de un Microscopio electrónico de barrido equipado con un detector de rayos X "EDS"	26
Figura 16	Diagrama de la interacción de los electrones incidentes con una muestra produciendo una serie de radiaciones secundarias	26
Figura 17	Diagrama y análisis de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS)	27
Figura 18	Ilustración esquemática de la resonancia del plasmón de superficie	28
Figura 19	Imagen TEM de nanopartículas de oro siguiendo el método de síntesis instantánea de Britto R	32
Figura 20	(a) Imagen HRTEM de una nanopartícula de oro. (b) Procedimiento para la determinación de las distancias interplanares	33
Figura 21	Espectro EDS mostrando la composición química de las nanopartículas *La presencia de Ni se debe a que la rejilla de níquel usada para la medición	36
Figura 22	Espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de oro en suspensión coloidal	37
Figura 23	Imágenes de TEM de nanopartículas bimetálicas policristalinas de Au-Pt bajo diferentes aumentos	38
Figura 24	(a) Imagen HRTEM de una nanopartícula policristalina de Au-Pt (b) El patrón de SAED correspondiente de la NP	39
Figura 25	Espectro EDS mostrando la composición química de las nanopartículas compuestas de Oro y Platino	40
Figura 26	(a) Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au-Pt en medio coloidal (b) Espectros de nanopartículas de Au con diferentes concentraciones de Pt reportados en la literatura.	42

RESUMEN

La obtención y caracterización estructural de nanopartículas bimetálicas de Au-Pt es importante e interesante debido a las múltiples aplicaciones que presentan en sensores, procesos catalíticos, dispositivos electrónicos, terapias fototérmicas, entre otras. Algunas propiedades físicas cambian al reducir el tamaño de las nanopartículas, como el punto de fusión, la geometría, estructura electrónica y propiedades ópticas. En este trabajo, se muestra una caracterización de la geometría de nanopartículas metálicas y bimetálicas policristalinas de Au y Au-Pt usando un estudio detallado de la FFT (Fast Fourier Transformation) con software Digital Micrograph, el patrón de difracción SAED y el análisis de la banda del plasmón. Las nanopartículas bimetálicas se obtuvieron a temperatura ambiente y presentaron propiedades ópticas diferentes a las nanoestructuras monometálicas. Entre los diferentes métodos de síntesis de nanomateriales, destacan aquellos que se pueden manipular con facilidad sin implicar grandes riesgos en los laboratorios, por ejemplo, el proceso de síntesis usado en este trabajo se logró usando componentes que resultan altamente eficientes y de bajo costo en la obtención de nanopartículas. Con las imágenes de TEM se logró visualizar las nanopartículas con diferentes geometrías. Se identificaron estructuras cristalinas FCC, correspondientes a una aleación de Au-Pt, además el análisis por EDS mostró la coexistencia de oro y platino en las nanopartículas bimetálicas. El espectro UV-Vis mostró que el plasmón de resonancia superficial (SPR) identificado coincide con gran aproximación a los reportados. Las propiedades únicas que presentan las nanopartículas metálicas policristalinas ofrecen una oportunidad para ser usadas en aplicaciones y dispositivos novedosos.

ABSTRACT

Obtaining and structural characterization of bimetallic Au-Pt nanoparticles is important and interesting due to the multiple applications they have in sensors, catalytic processes, electronic devices, photothermal therapies, among others. Some physical properties change by reducing the size of the nanoparticles, such as melting point, geometry, electronic structure, and optical properties. In this work, it is shown a characterization of the geometry of metallic and bimetallic polycrystalline Au and Au-Pt nanoparticles using a detailed study of the FFT (Fast Fourier Transformation) with Digital Micrograph software, the SAED diffraction pattern and the analysis of the plasma band. The bimetallic nanoparticles were obtained at room temperature and presented different optical properties to monometallic nanostructures. Among the different methods of synthesis of nanomaterials, those that can be easily manipulated without involving great risks in the laboratories stand out, for example, the synthesis process used in this work was achieved using components that are highly efficient and low cost in obtaining nanoparticles. With the TEM images it was possible to visualize the nanoparticles with different geometries. FCC crystalline structures were identified, corresponding to the Au-Pt alloy, and the analysis by EDS showed the coexistence of gold and platinum in the bimetallic nanoparticles. The UV-Vis spectrum showed that the identified surface resonance plasmon (SPR) coincides with those reported. The unique properties presented by polycrystalline metallic nanoparticles offer an opportunity to be used in novel applications and devices.

CONTENIDO	
	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	8
2. OBJETIVO GENERAL Y ESPECÍFICOS	9
3. MARCO TEÓRICO	10
3.1 Historia de las nanopartículas metálicas	10
3.2 Importancia de las nanopartículas bimetálicas de Au-Pt – Aplicaciones	13
3.3 Nanopartículas Policristalinas	15
3.4 Diferentes técnicas de síntesis de nanomateriales metálicos	17
3.4.1 Sol gel	18
3.4.2 Irradiación con microondas	18
3.4.3 Ablación láser	19
3.4.4 Molienda mecánica	20
3.4.5 Síntesis Ecológica	21
4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	22
4.1 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)	22
4.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	25
4.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	27
4.4 Espectroscopía UV-Vis (Absorción Óptica)	28
5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
6.1 Nanopartículas policristalinas de Au	32
6.2 Nanopartículas policristalinas de oro-platino	37
7. CONCLUSIONES	44
Referencias	45

1. INTRODUCCIÓN

Recientemente las aleaciones metálicas a nivel nanoscópico surgen como un nuevo material con propiedades físicoquímicas y aplicaciones únicas[1]. Las nanopartículas bimetálicas son atractivas con respecto a las monometálicas no sólo por conformar un nuevo material debido a la unión de los dos metales, sino también por el hecho de que pueden magnificar algunas propiedades físicas que presentaría una nanopartícula conformada por un solo metal. El interés por las nanoaleaciones de partículas metálicas ha aumentado significativamente en las últimas décadas[2]. El oro y el platino son metales preciosos, maleables, dúctiles y resistentes a la corrosión. Estos metales son ampliamente usados en las joyerías, en medicina, en electrónica y, también se usan como catalizadores en la reducción del monóxido de carbono u óxido de nitrógeno, entre otros. Las aleaciones entre metales son usadas comúnmente para crear materiales más resistentes, duraderos, ligeros en peso y asequibles económicamente. Nanopartículas bimetálicas de Au-Pt se han usado como potentes catalizadores para la oxidación de la glucosa[3]. En otro reporte, se encontró que las nanopartículas bimetálicas de Au-Pt son reactivos antibióticos potentes, mientras que las nanopartículas de Au o Pt puras no muestran actividad antibiótica, concluyendo que las nanopartículas de Au-Pt resultan ser los catalizadores más efectivos para las transformaciones químicas[4]. Asimismo, se comprobó que nanopartículas de Au-Pt son electrocatalizadores y son prometedoras para su aplicación en celdas de combustible[5]. Por otro lado, se usó un método de síntesis que combina las propiedades del ácido ascórbico y la sacarosa para obtener nuestro material bimetalico de Au-Pt. Las nanopartículas policristalinas obtenidas fueron caracterizadas usando espectroscopia óptica, TEM, EDS, el patrón de difracción SAED. Complementariamente se realizó un análisis de policristalinidad aplicando FFT (Fast Fourier Transformation) en el software DigitalMicrograph.

2. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nanopartículas bimetálicas de Au-Pt y analizar sus propiedades ópticas y estructurales.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanoestructuras mono y bimetálicas utilizando reductores y estabilizantes bajos en toxicidad para el medio ambiente.
- Caracterizar las estructuras nanométricas obtenidas empleando absorción óptica, TEM, EDS.
- Analizar nanopartículas de alta resolución (HRTEM) haciendo uso del software DigitalMicrograph e identificar distancias interplanares de las nanoestructuras formadas.
- Comparar los resultados con los reportados en la literatura científica.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Historia de las nanopartículas metálicas

La nanociencia y la nanotecnología se refieren a la ciencia y técnica en la que se estudian, obtienen y manipulan materiales a escala nanométrica. Los primeros trabajos con nanopartículas fueron en el siglo V A.C., donde los artesanos chinos y egipcios utilizaban coloides de oro de manera empírica para darle color a los cristales y las cerámicas. Una de las muestras más antiguas está representada por un marfil egipcio chapado en oro que data del siglo VIII a. C., en donde las nanopartículas de oro accidentalmente formaron una mancha púrpura por la difusión de oro de una lámina delgada en el sustrato de marfil poroso[6].



Fig. 1. (a) Marfil arqueológico chapado en oro egipcio (siglo VIII a.C.) (b) Copa de Licurgo: es verde si la luz con la que se observa es reflejada y, si la luz es transmitida a través de ella, entonces es roja.

Los romanos en el siglo IV ya fabricaban cristales con metales en la nanoescala, el trabajo más reconocido se conoce como la copa de licurgo (*Lycurgus calice*), en el cual se observó que reflejaba la luz verde y transmitía la luz roja, es decir, su color dependía de la dirección de la luz. Después de un análisis químico realizado por Lee, Seddon y Stephens en 1976, se encontró que contenía nanopartículas metálicas de oro y plata (figura 1), por tanto, se considera que es el primer objeto en el que se utilizaron nanopartículas metálicas nanopartículas de oro [7].

El primer científico en vislumbrar la importancia que representaba estudiar y entender el mundo físico a nivel atómico y molecular fue Richard Feynman, ganador del Premio Nobel de Física en 1965 y considerado por un gran número de investigadores como el padre de la nanotecnología, al mencionar el 29 de diciembre del año 1959 en el Auditorio de Caltech de la Universidad Tecnológica de California su famosa frase “En el fondo hay espacio de sobra”. Desde entonces hasta la actualidad, investigadores se han dedicado al estudio del mundo nanométrico, dando paso a la nanociencia y la nanotecnología para explicar fenómenos ocurridos en estas diminutas escalas y sus posibles aplicaciones en diferentes áreas del conocimiento.

En la nanoescala, los materiales exhiben algunas propiedades físicas que no son observables en el material macroscópico[8]. La aparición de estas propiedades se relaciona con la gran energía superficial y el mayor número de átomos superficiales, cuanto más pequeña es una partícula, la fracción de átomos en la superficie aumenta. Es decir, a medida que el tamaño de la partícula se reduce los efectos de confinamiento cuántico son cada vez más notables y el área superficial relativa también aumenta. Con la reducción de tamaño se incrementan las fuerzas de atracción de Van der Waals y las nanopartículas tienden a atraerse entre sí y a aglomerarse reduciéndose su reactividad química[9]; para evitar este efecto no deseado, es necesario estabilizar las nano partículas individuales reduciendo su energía superficial libre, de modo que se acoplen estructuralmente siguiendo una ruta química predeterminada, que genere una deseada estructura atómica que va

asociada a unas concretas propiedades que se desean para los materiales nano estructurados. Se utilizan unos métodos para reducir la energía de superficie; uno de ellos es la adsorción física o química de especies terminales químicas; estas especies terminales originan enlaces químicos o fuerzas de atracción débiles como las fuerzas de Van der Waals o las fuerzas electrostáticas. La adsorción química origina una restructuración de la superficie de la nano partícula y la formación de nano cristales procesados. Otro método para reducir la energía de superficie es mediante la estabilización estérica o polimérica[10]. Si no se realiza la reducción de la energía de superficie, las nano partículas se aglomeran y se reduce su reactividad química; la separación de las nano partículas aglomeradas es muy difícil de realizar, debiendo ser evitada. La propiedad de auto-ensamblado (self assembly) de las nano partículas es muy importante, por su potencialidad de agruparse espontáneamente como bloques para construir estructuras organizadas de mayor tamaño. Para que se produzcan estructuras ordenadas de un modo eficiente, es necesario conseguir un elevado nivel de dirección y control del proceso de auto-ensamblado[11].

Algunos materiales utilizados recientemente para la fabricación de nanopartículas (metálicas, semiconductoras, ferromagnéticas) son el oro, la plata, el platino, el paladio, el cobre, el hierro, el dióxido de titanio, el óxido de cinc, el sulfuro de cadmio, entre otros[12–14]. Las aleaciones de diferentes tipos de elementos metálicos también se hacen presentes en la nanociencia, dando lugar a las nanopartículas bimetálicas y trimetálicas tipos núcleo-coraza, janus, aleación ordenada, aleación aleatoria, con eficientes aplicaciones nanotecnológicas (figura 2). Además, se han estado sintetizando últimamente nanoaleaciones bimetálicas con diferentes formas, ampliando el campo de las aplicaciones que pueden llegar a tener los sistemas nanoestructurados. Dependiendo de la función en la que se desean emplear son capaces de mejorar o amplificar los efectos catalíticos, electroquímicos, antibacterianos, anticancerígenos comparados con las nanoestructuras conformadas por un solo metal[15–17].

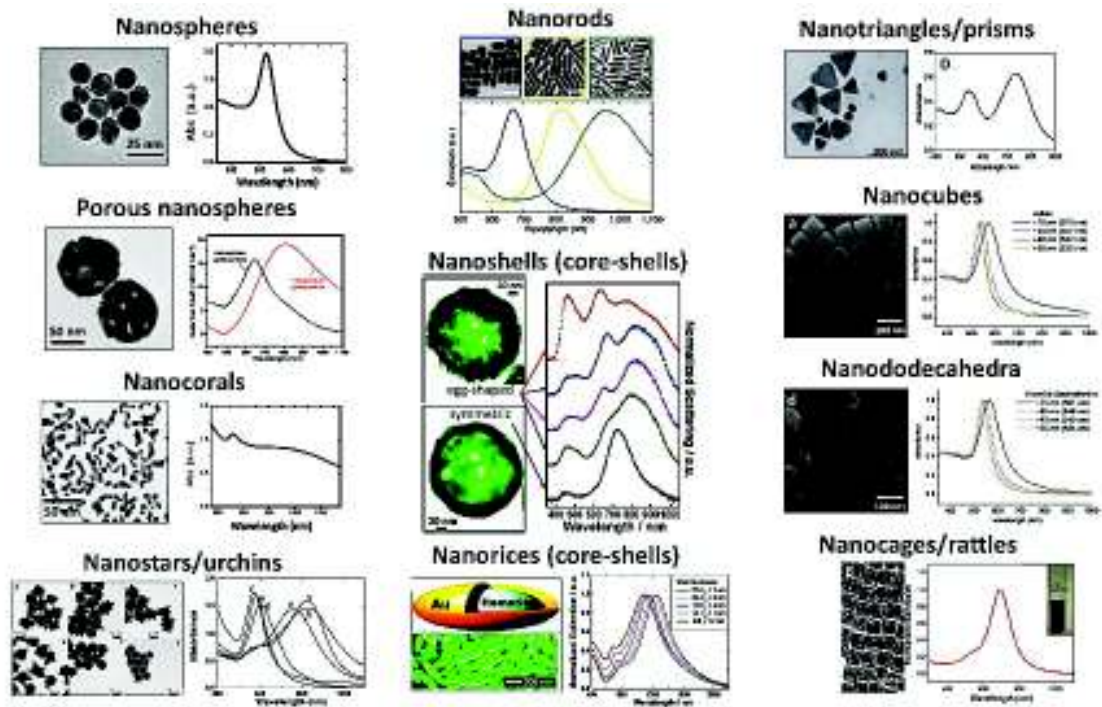


Fig. 2. Diferentes formas de nanopartículas y su relación con el plasmón de resonancia superficial [J. Phys.: Condens. Matter 29 (2017) 203002]

3.2 Importancia de las nanopartículas bimetálicas de Au-Pt – Aplicaciones

El oro y el platino son metales preciosos, maleables, dúctiles y resistentes a la corrosión. Estos metales son ampliamente usados en las joyerías, en medicina, en electrónica y, también se usan como catalizadores en la reducción del monóxido de carbono u óxido de nitrógeno, entre otros. Las aleaciones entre metales son usadas comúnmente para crear materiales más resistentes, duraderos, ligeros en peso y asequibles económicamente. Por ejemplo, recientemente Curry J, et al. encontraron que una aleación de Au-Pt hecha de platino al 90% con oro al 10%, muestra una extraordinaria resistencia al desgaste comparable al carbono tipo diamante (DLC) y

al zafiro, con posibles aplicaciones en la industria de contacto eléctrico, mejorando la eficiencia en el uso, almacenamiento y transmisión de energía[18].

Por otro lado, la síntesis de nanoaleaciones bimetálicas de Au-Pt presentan propiedades fisicoquímicas de interés, que son usadas como herramientas útiles en nanotecnología. Liang H, et al. obtuvieron nanopartículas biocompatibles de Au-Pt aplicadas en la modulación del entorno tumoral de hipoxia y la integración de las nanopartículas con la inmunoterapia adoptiva in vivo[19]. Asimismo, nanopartículas bimetálicas de Au-Pt se han usado en actividad catalítica para la electro oxidación de ácido fórmico[20], para la electro oxidación de metanol[21] y también como un catalizador eficaz de oxidación de la glucosa[22]. De igual modo, se han reportado nanopartículas Au-Pt porosas[23] y similares a las palomitas de maíz[24] con aplicaciones en terapia fototérmica (PTT) y electrocatálisis, respectivamente.

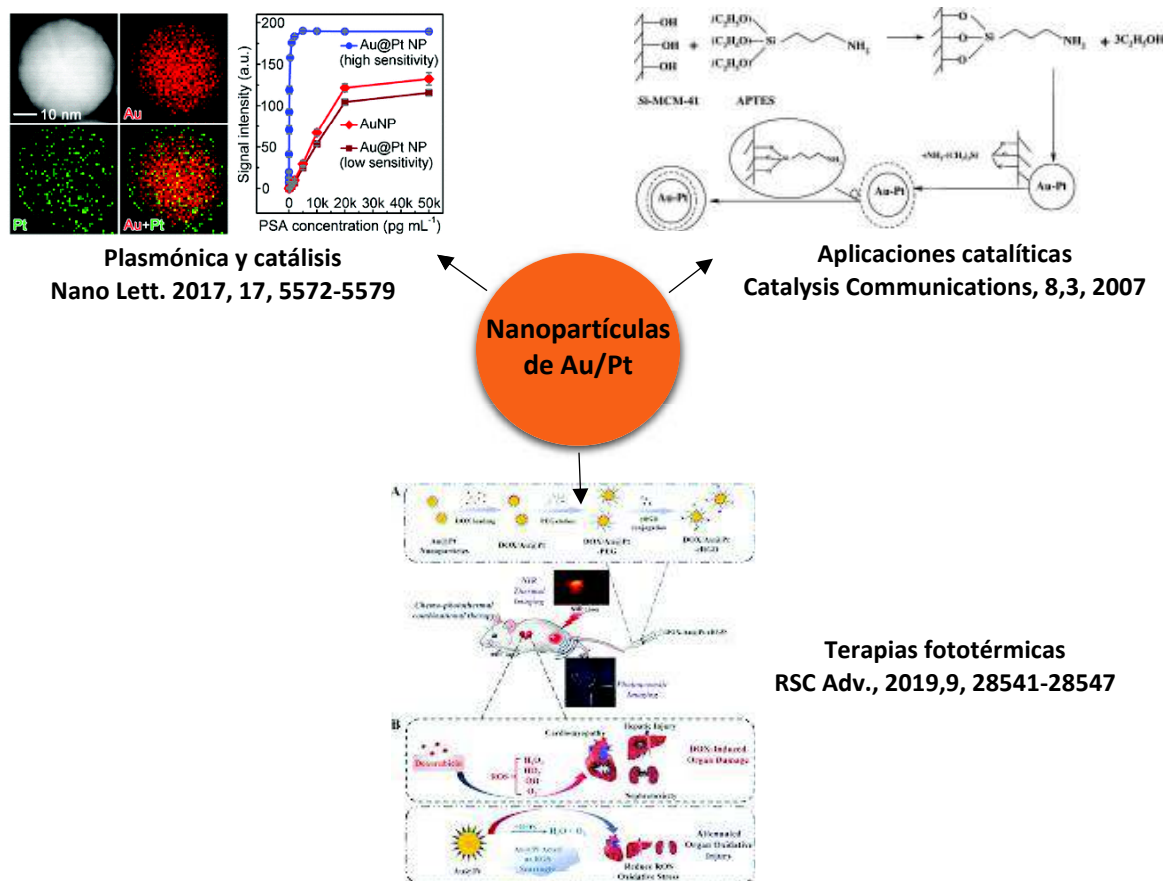
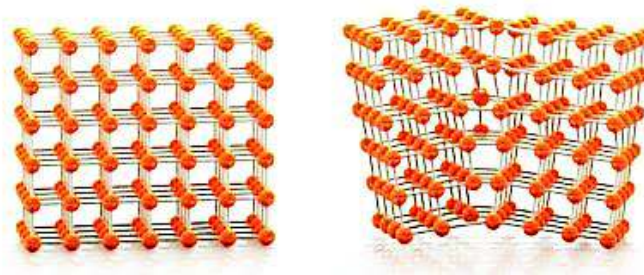


Fig. 3. Algunas aplicaciones de las nanopartículas Bimetálicas de Au-Pt

3.3 Nanopartículas Policristalinas

Cuando la disposición atómica de un sólido cristalino es homogénea en toda la muestra, se dice que se tiene un monocristal. Cuando el material cristalino está conformado por un conjunto de muchos cristales pequeños o granos, se le denomina policristalino. En el caso de las nanopartículas, durante el proceso de solidificación, se tienden a formar partículas conformadas con pequeños cristales que presentan orientaciones cristalográficas diferentes. Los pequeños granos, interaccionan entre sí con cierta irregularidad en la disposición atómica en lo que se conoce como límite de los granos.



Monocristalino

Policristalino

Fig. 4. Representación esquemática de la disposición atómica de un material monocristalino y policristalino (<https://spectrum.ieee.org/semiconductors/materials/thin-fast-and-flexible-semiconductors>)

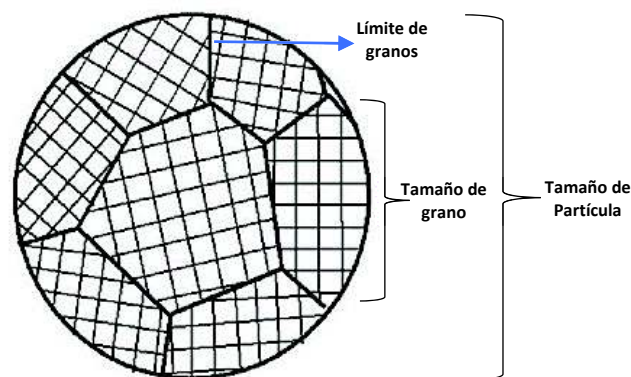
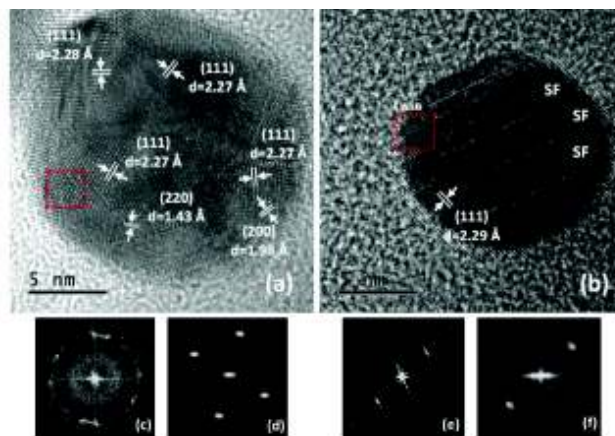


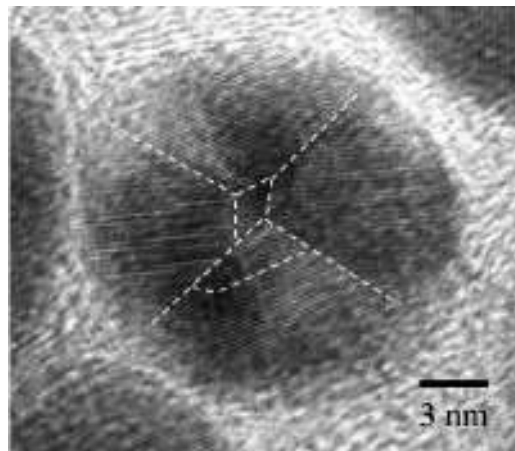
Fig. 5. Representación esquemática de una nanopartícula policristalina

Para una caracterización completa, es posible que necesite usar un TEM con herramientas analíticas adicionales. Pero puede distinguir los granos de un solo cristal de los granos policristalinos cambiando el modo a difracción: un solo grano de cristal formará un patrón de difracción afilado asociado con ese material, la transformación de la estructura cristalina, mientras que los granos policristalinos tendrán múltiples copias de patrón, tal vez incluso anillos.

Se pueden observar a continuación algunos reportes de literatura, de nanopartículas que presentaron una morfología policristalina.



Pal, U. et al J Nanopart Res 16, 2571 (2014).
<https://doi.org/10.1007/s11051-014-2571-3>



Kevin Elkins et al 2005 J. Phys. D: Appl. Phys. 38 2306.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/14/003>

Fig. 6. Reportes de literatura de nanopartículas policristalinas de Au y FePt

3.4 Diferentes técnicas de síntesis de nanomateriales metálicos

Los métodos de síntesis de nanopartículas generalmente se agrupan en dos categorías, las aproximaciones top-down [de arriba hacia abajo] relacionado generalmente con los procesos físicos y bottom-up [de abajo hacia arriba] con los procesos químicos (figura 3). El top-down consiste en reducir el tamaño del material hasta lograr obtener dimensiones de 10^{-9} m. El bottom-up consiste en enlazar la materia átomo por átomo (condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución) con el propósito de construir moléculas que se reúnan en sistemas más grandes (Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos) que dan lugar a las nanopartículas[25].

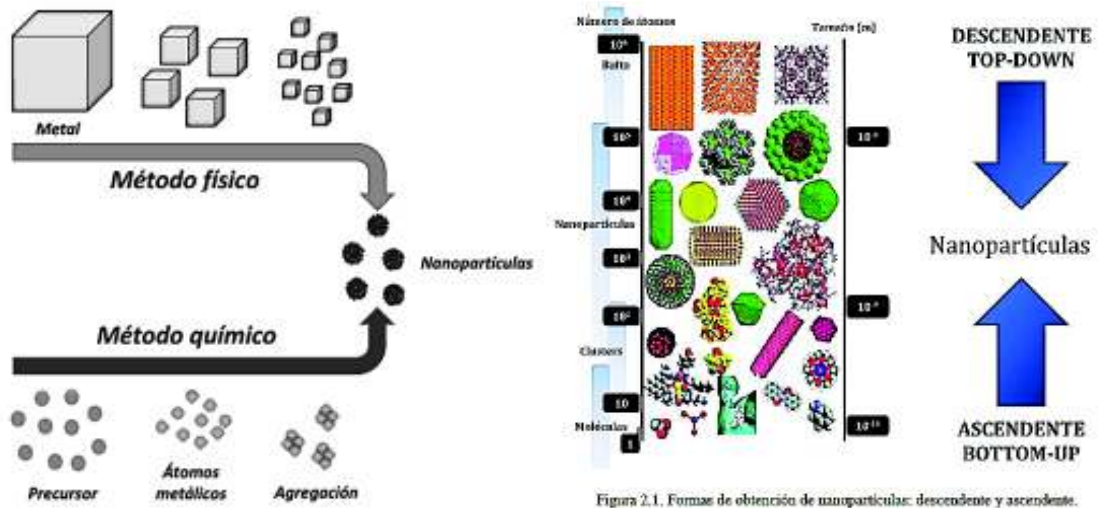


Fig. 7. Representaciones esquemáticas de los procesos de síntesis de nanopartículas metálicas y bimetálicas

A continuación, se dará una breve descripción de los métodos comúnmente usados.

3.4.1 Sol gel

Este método se basa principalmente en la hidrólisis y policondensación de un alcóxido metálico, que finalmente produce hidróxido u óxido bajo ciertas condiciones[26]. En este procedimiento químico, el sol (o solución) evoluciona gradualmente hacia la formación de un sistema difásico similar a un gel que contiene tanto una fase líquida como una fase sólida, cuyas morfologías varían desde partículas discretas hasta redes poliméricas continuas (Fig. 8). Los polvos cerámicos ultrafinos y uniformes se pueden formar por precipitación. Estos polvos de composición única y multicomponente se pueden producir en un tamaño de partícula a nanoescala principalmente para aplicaciones dentales y biomédicas.

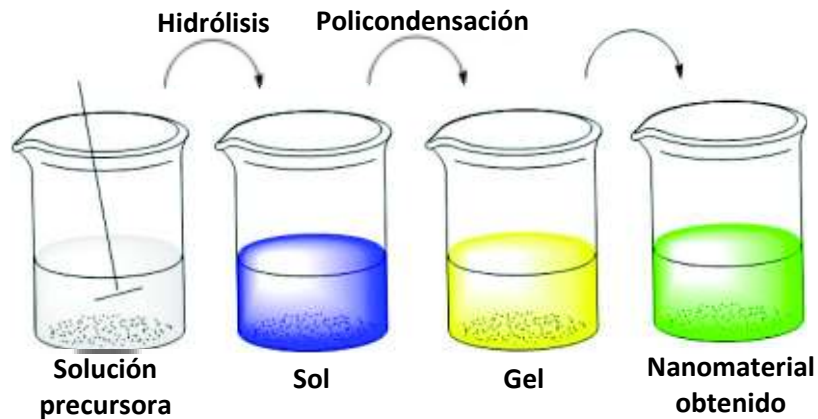


Fig. 8. Preparación de nanopartículas usando la técnica Sol-Gel

3.4.2 Irradiación con microondas

Este método se basa en el calentamiento eficiente de los materiales, con ventaja sobre los métodos convencionales el tiempo de reacción es muy corto y las nanopartículas tienen un tamaño pequeño, puro y una distribución homogénea. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar

cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido[27].



Fig. 9. Diagrama esquemático de la irradiación por microondas [RSC Adv., 2015, 5, 44756-44763]

3.4.3 Ablación láser

Es el proceso de extraer material de una superficie mediante la incidencia con un haz láser de longitud de onda corta. La ablación láser de un material sólido inmerso en un medio líquido es una técnica para la fabricación controlada de nanomateriales generalmente en un medio líquido[28]. Este proceso permite el desprendimiento de material en forma de aglomerados y a la formación de una solución coloidal de nanopartículas. Este método es ampliamente usado en la producción de varios tipos de nanopartículas metálicas y semiconductoras.

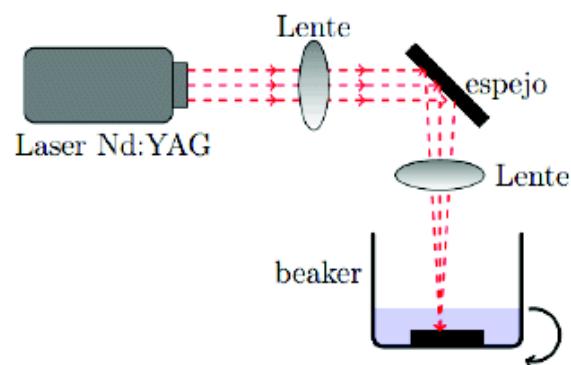


Fig. 10. Esquema básico del arreglo experimental para el uso de la técnica de ablación láser en la síntesis de nanopartículas

3.4.4 Molienda mecánica

El método de molienda mecánica es muy popular en la fabricación de nanopartículas por disminución. El material se somete a molienda por medio de molinos de alta eficiencia, como el molino planetario, por ejemplo. La activación mecano química de sólidos cristalinos tiende a producir alteraciones y cambios texturales y estructurales, que pueden resultar de gran interés en el desarrollo de materiales[29]. Algunos de los materiales empleados como contenedores son ágata, nitruro de silicio, carburo de tungsteno, acero al cromo templado, acero inoxidable y bolas del mismo material. El mecanismo seguido es que las bolas que se encuentran dentro del cilindro se desplacen por efectos de la rotación y comiencen a impactar, rozar o desgastar las partículas del material que se desea. Una de las desventajas podría ser la contaminación de la muestra debido al desgaste natural de las bolas a través del tiempo, por lo que la muestra final podría tener fragmentos de dichos materiales.



Fig. 11. Vasos de molienda. Molinos de bolas planetarios usados para la síntesis de nanomateriales

3.4.5 Síntesis ecológica

Los métodos ecológicos se pueden clasificar como métodos químicos, en los cuales se produce un crecimiento del sistema que se da por agregación de los átomos metálicos reducidos a partir de los iones contenidos en una solución precursora. Es un método alternativo eficiente y de bajo costo para obtener nanopartículas metálicas y semiconductoras, también se le suele llamar síntesis verde. La presencia de moléculas orgánicas con propiedades reductoras y estabilizadoras presentes en las plantas contribuyen en el proceso de la formación de nanoestructuras, posiblemente por la presencia de proteínas, almidones y ácidos hidroxilos[30–32].

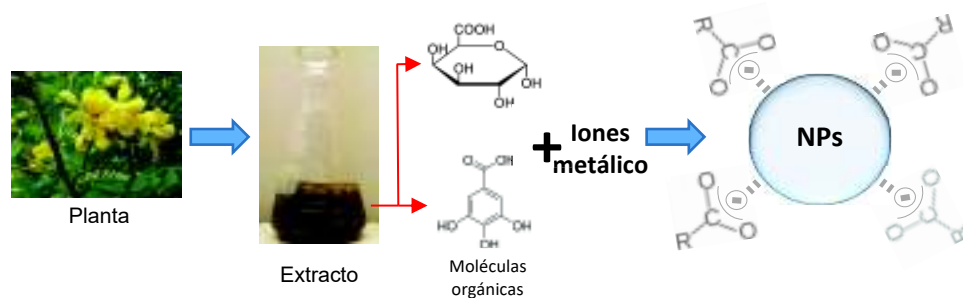


Fig. 12. Diagrama esquemático general de los procesos ecológicos usados en la síntesis de nanomateriales

Por ejemplo, en el caso de nanopartículas de Au, Ag y aleaciones bimetálicas de Au/Ag, los investigadores deducen que ciertas sustancias químicas presentes en las plantas llamadas polifenoles y polioles con propiedades antioxidantes juegan un papel importante en la formación de las nanoestructuras[33,34]. Por tanto, es importante resaltar que la actividad antioxidante de las sustancias de las plantas es fundamental para la fabricación de nanopartículas. De la misma forma se encuentra comúnmente que se usan ácidos carboxílicos como agentes reductores y, en algunas ocasiones como estabilizadores en la producción y aplicación de estos nanomateriales.

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización de las nanopartículas nos ayudan a identificar el material que está bajo investigación, permiten conocer las características fisicoquímicas de la nanoestructura para usar el material de manera precisa en alguna aplicación determinada. En esta tesis, se utilizan las técnicas de caracterización comúnmente usadas en la física de materiales, para obtener un análisis completo de la muestra. A continuación, se hará una breve descripción de las características más importantes. Es importante resaltar que para caracterizar adecuadamente un nanomaterial y tener un estudio confiable, es necesario utilizar más de una técnica para tener un análisis completo del mismo.

4.1 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Actualmente la microscopía electrónica de transmisión es una de las herramientas más utilizada en química, física y biología para la caracterización de materiales a escala nanométrica[35]. Las imágenes en un TEM se obtienen como consecuencia de la focalización de un haz de electrones sobre la muestra, produciendo una versión magnificada de la misma. El primer microscopio de transmisión práctico fue construido en 1938, utilizando los conceptos previos de sus inventores Max Knoll y Ernst Ruska (1932). Las partes esenciales del TEM son: 1) Una fuente de electrones que suministre los electrones que interactúan con la muestra. 2) Un sistema óptico de iluminación que contiene un sistema de lentes condensadoras que permite focalizar el haz sobre una zona de la muestra. 3) Un sistema de alto vacío evita la interacción de los electrones con las moléculas de aire 4) Un sistema de detección que registra la imagen.

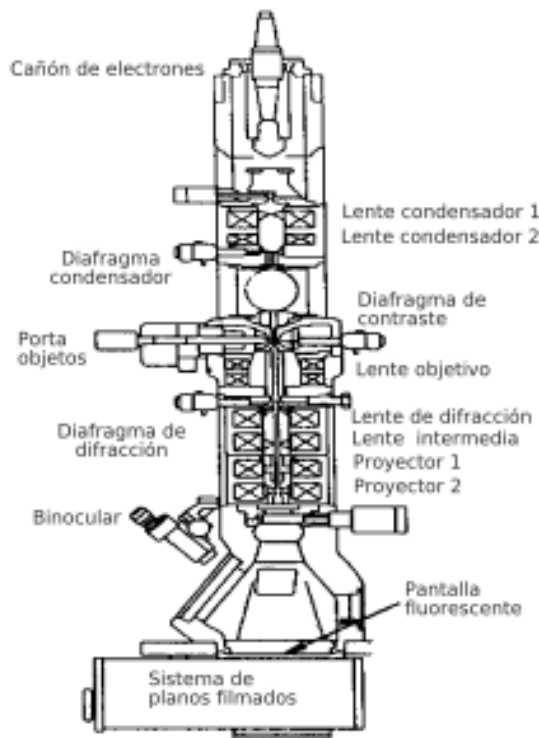


Fig. 13. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión - Wikipedia, la enciclopedia libre

En 1924 De Broglie demostró que un haz de electrones acelerados posee una longitud de onda asociada de:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (1)$$

En donde h es la constante de Plank, m es la masa de la partícula y v es la velocidad.

Si un haz de electrones se acelera mediante una diferencia de potencial V, la energía cinética que adquiere es:

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = eV \quad (2)$$

De donde se obtiene:

$$v = (2eV/m)^{1/2} \quad (3)$$

De (1) y (3), resulta:

$$\lambda = \frac{h}{(2eVm)^{1/2}} \quad (4)$$

Teniendo en cuenta que $h=6.63 \times 10^{-34} \text{J/s}$; $m=9.10 \times 10^{-31} \text{kg}$; $e=1.60 \times 10^{-19} \text{C}$

$$\lambda = 0.1 \left(\frac{150}{V} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Por lo tanto, mediante la utilización de un haz de electrones acelerados es posible conseguir longitudes de onda, λ del orden de 10^5 veces menores que cuando se utiliza luz visible. Por ejemplo, para un valor de $V=60,000$ se obtendría un valor para λ de 0.005 nm .

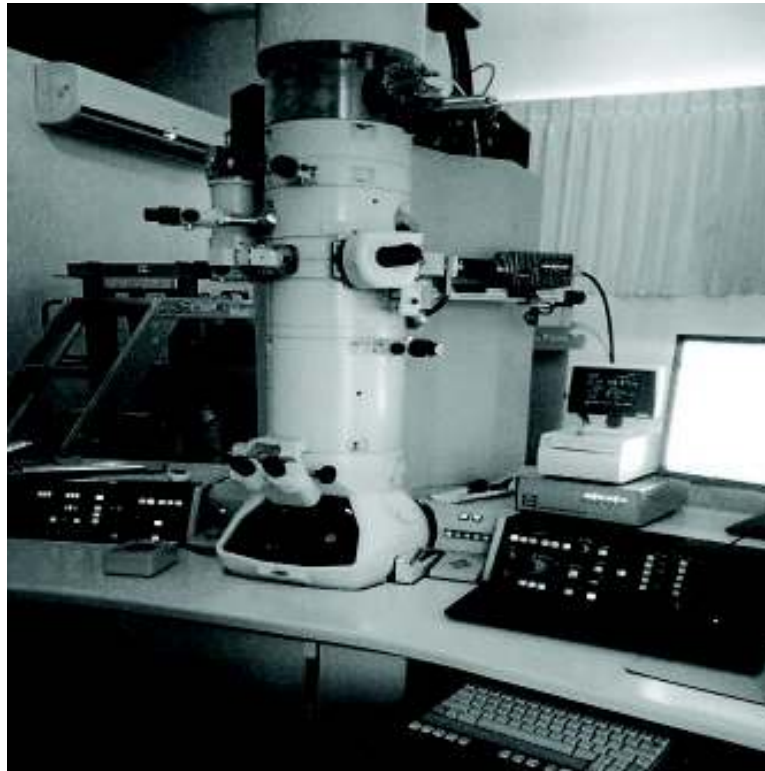


Fig.14. Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM2010F de la Universidad de Sonora

4.2 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica que nos permite determinar la morfología de las nanoestructuras y obtener información detallada sobre la composición química cercana a la superficie y su distribución[36]. Un microscopio electrónico de barrido típico está constituido por las siguientes partes. Un cañón electrónico consistente de un filamento de tungsteno que tiene por función generar y acelerar electrones. En el cañón los electrones son enfocados en un haz y acelerados con voltajes que varían usualmente entre 1 y 30 KeV. Dos o más lentes condensadoras son usadas para reducir la sección cruzada de la imagen generada en la fuente de emisión. La última de las lentes o apertura objetiva tiene por función graduar el diámetro de la sección iluminada de la muestra y por lo tanto tener una mayor nitidez. Los dispositivos de barrido se sitúan por encima de la apertura objetiva y permiten que el haz barra una sección cruzada de la superficie de la muestra. Posteriormente se localiza un detector de las señales emitidas por cada zona del material y la imagen es producida coleccionando los electrones emitidos en un tubo de rayos catódicos.

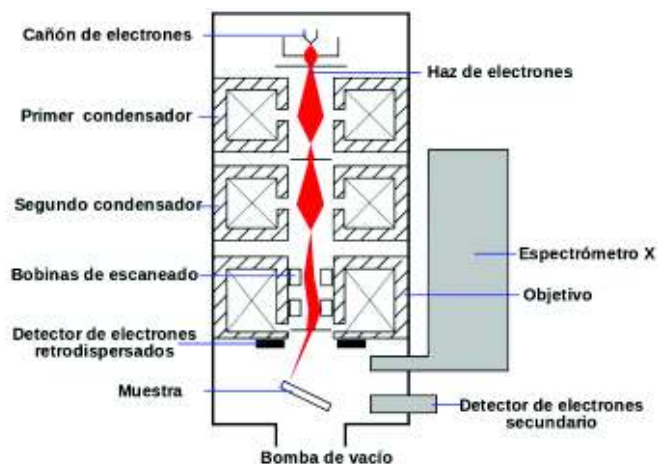


Fig. 15. Diagrama de un Microscopio electrónico de barrido equipado con un detector de rayos X "EDS" (de dispersión de energía)

(https://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido)

Para el SEM las señales de interés pueden categorizarse en tres grupos: electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X. La utilización de una u otra nos permite obtener distintas informaciones sobre la muestra.

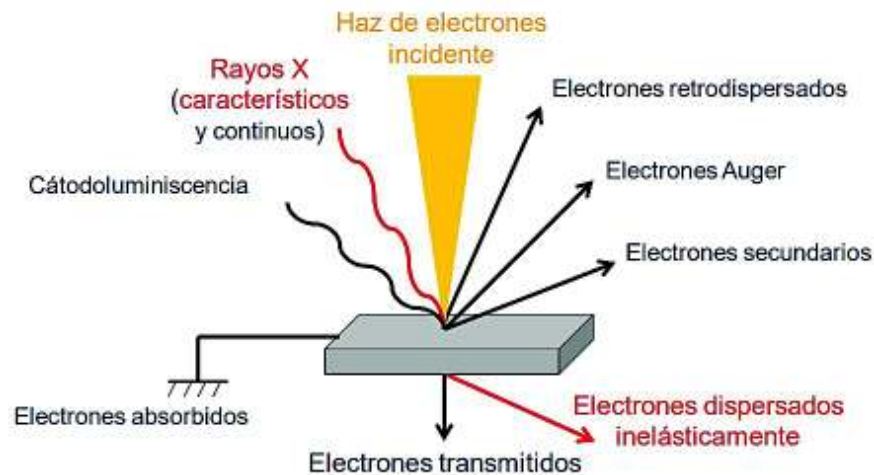


Fig. 16. Diagrama de la interacción de los electrones incidentes con una muestra produciendo una serie de radiaciones secundarias
(https://www2.uned.es/cristamine/mineral/metodos/micr_electr.htm#tipos)

Si la muestra no es buena conductora se acostumbra a recubrirla con una película conductora metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada. El modo de operación consiste en que si el microscopio dispone de varios sistemas de detección es posible diferenciar entre energías electrónicas, principalmente entre la señal producida por los electrones secundarios y la generada por los electrones retrodispersados, se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra.

Una de las radiaciones producidas (ya mencionada anteriormente) son los rayos X, esta señal se utiliza para hacer un estudio de composición química de la muestra y es una técnica de caracterización llamada espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS).

4.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La técnica de caracterización EDS utiliza los rayos X característicos provenientes de una muestra para identificar y cuantificar los porcentajes atómicos de los elementos presentes en ella[37]. Consiste en bombardear al objeto con electrones primarios los cuales con la energía apropiada son capaces de generar la emisión de rayos X característicos provenientes de la muestra bajo investigación.

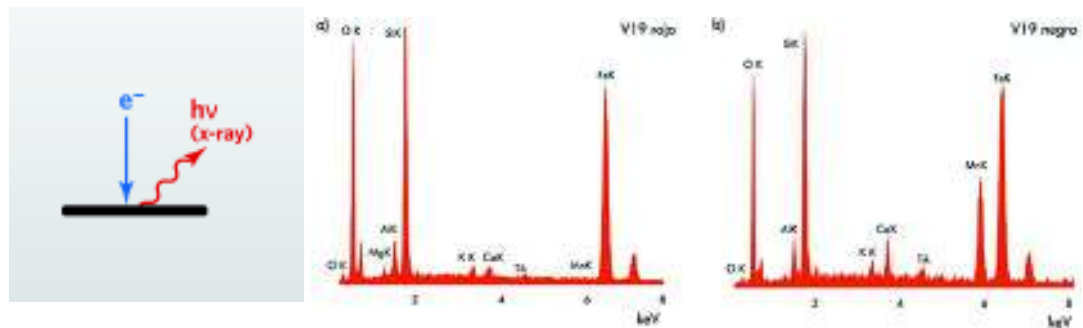


Fig. 17. Diagrama y análisis de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS)

Cuando el haz de electrones de alta energía interactúa con la muestra, expulsa electrones de las capas internas dejando vacantes. Con esto se tiene un átomo ionizado el cual regresa a su estado fundamental emitiendo fotones de rayos X característicos. El componente principal de un espectrómetro EDS es un detector de estado sólido el cual produce por cada fotón incidente un pulso de voltaje proporcional a su energía. Cada vez que un fotón de rayos X incide sobre el detector se crea una pequeña corriente producto de la remoción de un electrón del detector hecho generalmente de silicio. Así, la energía inicial de cada fotón de rayos X se podrá determinar midiendo la cantidad de corriente producida. Con esta información, se podrá construir un histograma que cuenta el número de fotones de rayos existentes en cada valor particular de energía.

4.4 Espectroscopía Uv-Vis (Absorción Óptica)

Entre las propiedades de las nanopartículas metálicas se destaca la aparición de plasmones de resonancia superficial SPR, cuya naturaleza está relacionada con la oscilación colectiva de los electrones al interactuar con el campo eléctrico de la luz[38].

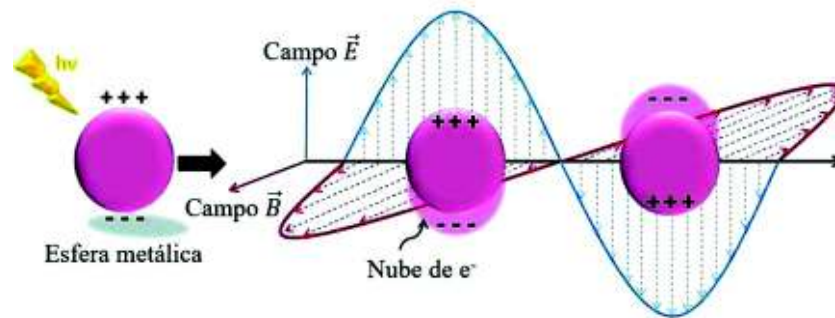


Fig. 18. Ilustración esquemática de la resonancia del plasmón de superficie [Catal. Sci. Technol., 2016,6, 320]

Estos plasmones absorben un valor de energía característico para cada clase de metal, y cuando el material se encuentra en forma de nanopartícula, este valor de absorción se desplaza hacia menores longitudes de onda, es decir, sus resultados de comportamiento son completamente diferentes que del metal a mayor escala. Dichas propiedades se manifiestan como bandas de absorción en el espectro UV/Vis. Este comportamiento permite analizar previamente la muestra bajo investigación detectando por medio del espectro óptico si el material presenta corrimientos en el pico de absorción, en caso de que sea detectable. La espectroscopia UV/Vis se caracteriza por ser una técnica no destructiva, económica y altamente descriptiva de las propiedades dimensionales de las nanopartículas. La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis involucra la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visibles (VIS), ultravioleta (UV) e infrarrojo (IR) cercano. Además, con

esta técnica podemos medir la estabilidad de nuestra muestra con el paso del tiempo. Si ésta no presenta cambios significativos en el corrimiento de picos de absorción, entonces, definimos a la muestra como estable.

Usualmente, la frecuencia del plasmón en bulk (materiales masivos) puede ser estimada en el modelo de electrón libre como

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e \epsilon_0}} \quad (6)$$

n es la densidad de electrones de conducción, e es la carga elemental del electrón, m_e es la masa del electrón y ϵ_0 es la permitividad del espacio libre.

De acuerdo con el resumen planteado por Cruz y colaboradores[39], la energía de la luz para producir la banda de plasmón en una nanopartícula metálica depende de diversos factores: naturaleza del metal, tamaño y forma de la partícula y composición del medio circundante de la misma. La interacción de la luz con partículas esféricas coloidales queda bien descrita por la teoría de Mie basada en la solución exacta de las ecuaciones de Maxwell. Esta teoría predice correctamente qué fracción de luz será absorbida y qué fracción será dispersada. La suma de estas fracciones es la extinción de la luz debido a las partículas. Así, para partículas menores a 20 nm casi toda la extinción es por absorción, mientras que para partículas grandes la extinción es casi solo por dispersión. En general la permitividad (o función dieléctrica) de un metal es una cantidad compleja con una parte real y otra imaginaria. Esta última da cuenta de los procesos disipativos de energía asociados al movimiento de los portadores de carga dentro del material debidos al desfase en el movimiento de las cargas en el metal respecto de la radiación y es en general una magnitud pequeña. De acuerdo con el modelo clásico de Drude asumiendo el modelo de electrón libre, las componentes real e imaginaria de la permitividad de un metal como función de la frecuencia de la radiación resultan ser respectivamente:

$$\varepsilon'_m = \varepsilon^\infty - \frac{w_p}{w^2 + \gamma^2} \quad (7)$$

$$\varepsilon''_m = \frac{w_p^2 \gamma}{w(w^2 + \gamma^2)} \quad (8)$$

En donde ε^∞ representa la permitividad de alta frecuencia, w_p la frecuencia del plasmón en bulk, w la frecuencia de la radiación electromagnética y γ se conoce como frecuencia de relajación o amortiguamiento (damping).

Por otra parte, la disminución de la intensidad de un haz de luz al atravesar una disolución coloidal resulta proporcional a la concentración de partículas y a la sección de captura de estas. La constante de proporción, denominada coeficiente de extinción, C_{ext} , es a su vez función de la longitud de onda de la radiación, y para pequeñas partículas esféricas con una función dieléctrica ε_m embebidas en un medio homogéneo de permitividad ε_d , viene dada por:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^2 \varepsilon_d^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon''_m}{(\varepsilon'_m + 2\varepsilon_d)^2 + (\varepsilon''_m)^2} \quad (9)$$

Siempre que su tamaño cumpla que $\frac{2\pi\varepsilon_d^{3/2}}{\lambda} R \ll 1$, con R el radio de la partícula.

En la ecuación (9) se observa que, para todo el rango de frecuencias, w , por debajo de la frecuencia de plasma bulk del metal, w_p , la componente real de la permitividad resulta negativa, lo que simplemente indica que existe un desfase entre la oscilación de los electrones móviles con respecto al campo eléctrico de la radiación electromagnética. Con este dato se ve que la respuesta óptica de la nanopartícula será especialmente fuerte cuando el denominador de la expresión (9) tienda a un mínimo. Esta circunstancia se alcanza cuando se satisfaga que $\varepsilon_m = -2\varepsilon_d$. Este hecho se conoce como condición de resonancia del plasmón.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El método de síntesis utilizado en este manuscrito es una variación de un método reportado previamente, en donde se obtuvieron de forma instantánea nanopartículas de oro con diferentes formas geométricas a temperatura ambiente[40].

La concentración de las soluciones de los precursores de los iones metálicos para la formación de las nanopartículas bimetálicas fueron el gold (III) chloride trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) a 0.05 M y el chloroplatinic acid hydrate ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) a 0.05 M en agua desionizada. Se usó una solución de 0.05 M de ácido ascórbico mezclada con una solución de sacarosa (0.125 g diluidos en 20 mL de H_2O). Primero se procedió con la síntesis de las nanopartículas de oro tomando 0.25 mL de la solución de HAuCl_4 diluida en 30 mL de H_2O a la que posteriormente se le agregó 2 mL de la solución reductor-estabilizador diluida (3 mL de la solución de sacarosa y ácido ascórbico diluida en 10 mL de H_2O) a temperatura ambiente.

Posteriormente, se le agregó 1 mL de la solución de Pt a 10 mL de la solución obtenida para nanopartículas de oro. Finalmente, después de 24 h, sin ningún tipo de tratamiento térmico o magnético, la muestra cambió de coloración indicando en primera instancia que las nanopartículas de oro habían sido modificadas creandose una aleación de cúmulos de nanopartículas de Au-Pt.

Se utilizó para el análisis de absorción óptica el espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 19 UV/Vis/NIR. Las imágenes fueron tomadas con el Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM2010F y este mismo fue usado para medir los espectros EDS y el patrón de difracción SAED. Para el análisis de las distancias interplanares, se usó el software DigitalMicrograph.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1 Nanopartículas policristalinas de oro

En la figura 19 se muestran las imágenes de TEM de las nanopartículas de oro sintetizadas. Se observan nanopartículas de diferentes tamaños y con diferentes formas geométricas. Aunque se puede notar que predominan formas esféricas y pentagonales bipiramidales en todas las nanopartículas observadas.

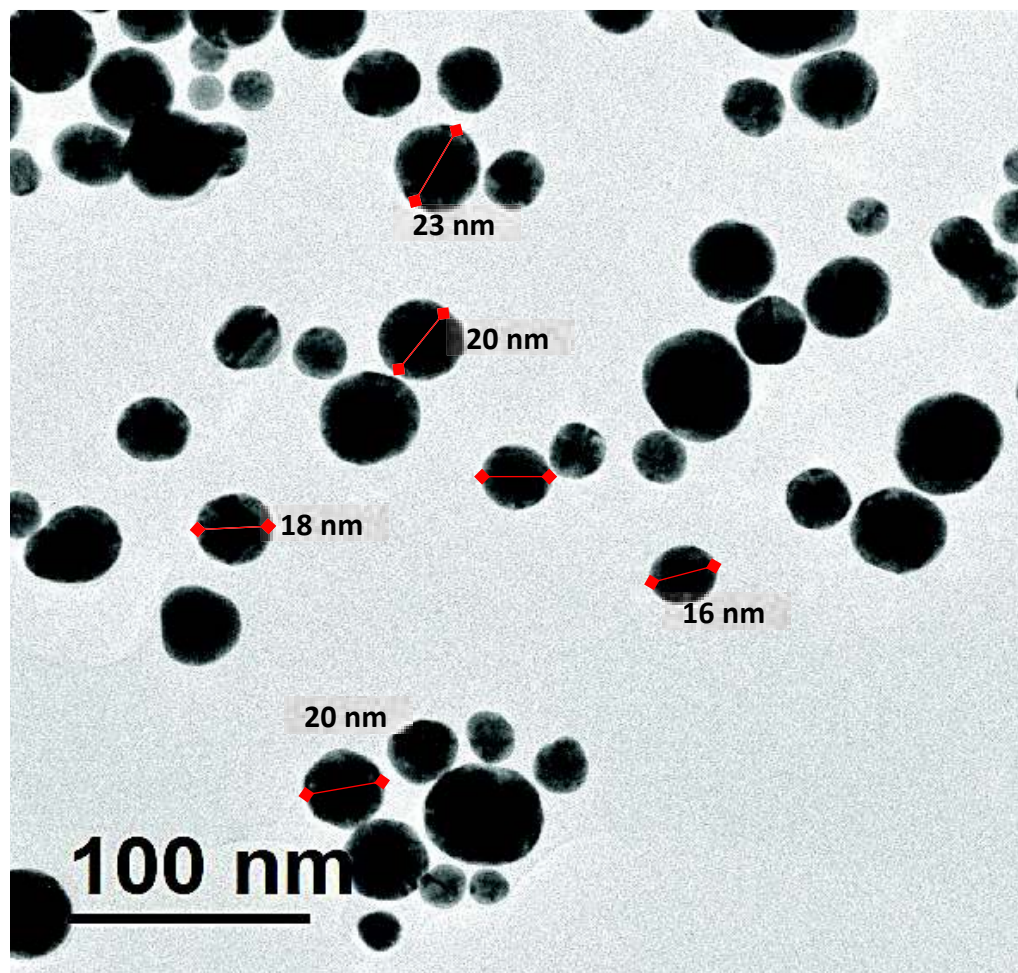


Fig.19. Imágen TEM de nanopartículas de oro siguiendo el método de síntesis instantánea de Britto R [Physics Letters A 380 (34), 2658-2663]

Se pueden observar claramente las formas y las fases cristalinas de las nanopartículas de oro en las imágenes de HRTEM que se muestra en la figura 19.

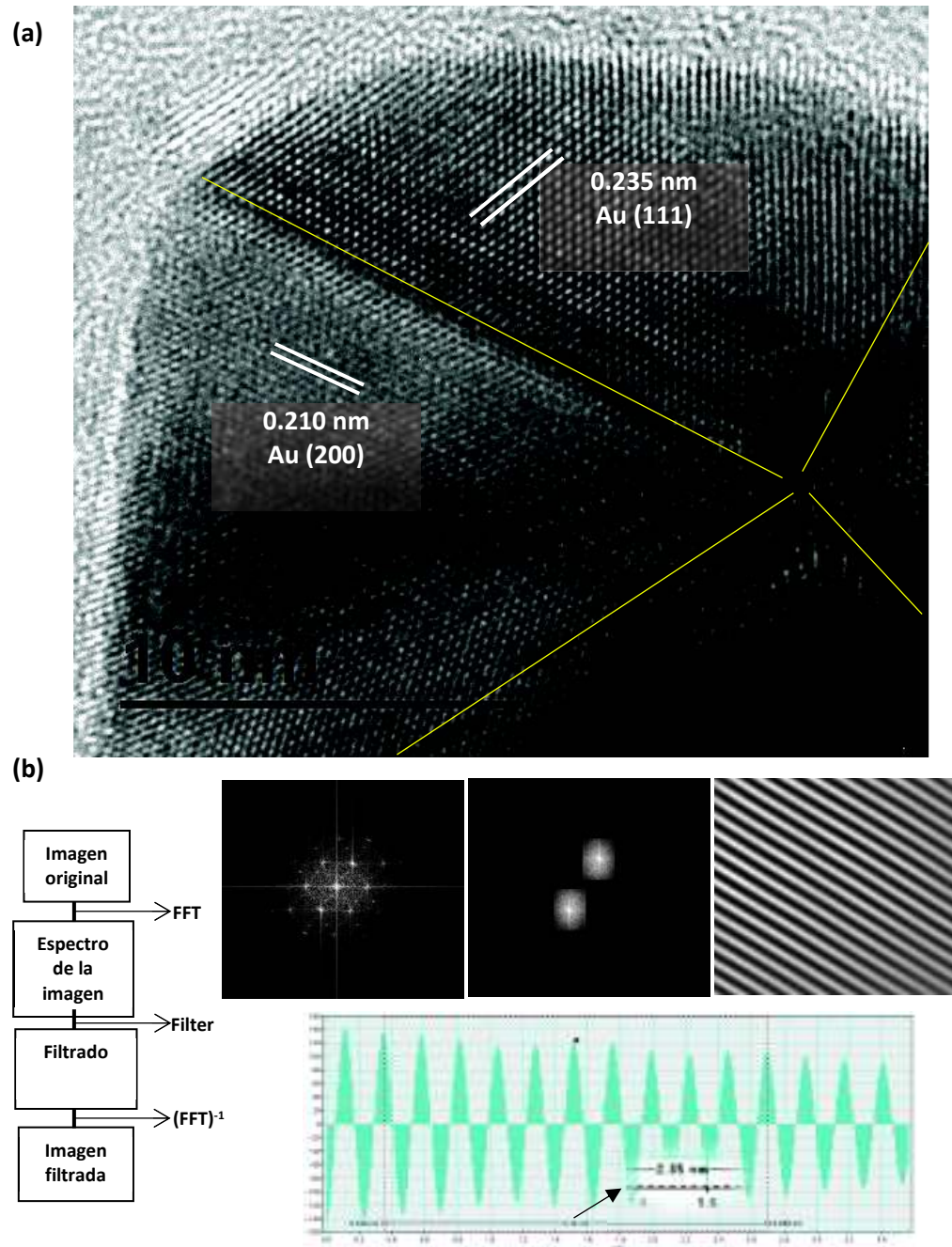


Fig. 20. (a) Imagen HRTEM de una nanopartícula de oro. (b) Procedimiento para la determinación de las distancias interplanares

Aplicando FFT (Fast Fourier Transformation) en el software DigitalMicrograph se identificaron en diferentes caras de una nanopartícula de oro las distancias interplanares de 0.235 nm y 0.210 nm, que corresponden a los planos cristalinos (111) y (200) del patrón de difracción de una estructura fcc (face-centered cubic) del oro (JCPDS file: 04-0784). El análisis elemental por EDS corroboró la presencia de oro en las nanopartículas sintetizadas (figura 21).

El procedimiento que se describe en la figura 20b, es usado ampliamente en imágenes planas obtenidas del TEM para analizar los planos cristalinos de las nanopartículas y determinar la poli cristalinidad. En donde, de forma digital se obtiene la transformada rápida de Fourier (FFT) de las imágenes digitalizadas, que es proporcional a un patrón de difracción con el que es posible determinar las frecuencias características de los componentes en la matriz cristalina y determinar la estructura de los cristales formados.

Muchos de los problemas en óptica son bidimensionales, por lo que es necesario conocer la transformada de Fourier de una función bidimensional $g(x, y)$; esta se encuentra definida como:

$$G(u, v) = \iint_{-\infty}^{\infty} g(x, y) e^{-j2\pi(ux+vy)} dx dy$$

En donde $G(u, v)$ es la transformada, u y v son las frecuencias de las variables asociadas x , y . Se suele abreviar como $\mathcal{F}[g(x, y)] = G(u, v)$. La transformada inversa está definida como:

$$g(x, y) = \iint_{-\infty}^{\infty} G(u, v) e^{j2\pi(ux+vy)} du dv$$

En el caso de los filtros de frecuencia que procesan la imagen trabajando sobre el dominio de la frecuencia, se sigue el Teorema de la Convención correspondiente. Primero, aplicando la Transformada de Fourier, después se multiplica por la función del filtro que ha sido escogido, y finalmente se usa la Transformada Inversa de

Fourier. Así, la convolución discreta de una imagen digital mediante un filtro $H(u, v)$, viene dada por la expresión:

$$F(u, v) = G(u, v) * H(u, v)$$

Por tanto, las etapas que se muestran en la figura 20b siguen el procedimiento de procesamiento de imágenes en un dominio de frecuencia determinado (Diagrama 1), ya que desde el punto de vista físico el fenómeno de difracción permite descomponer una onda de la misma forma en que lo hace Fourier a través de su transformada.

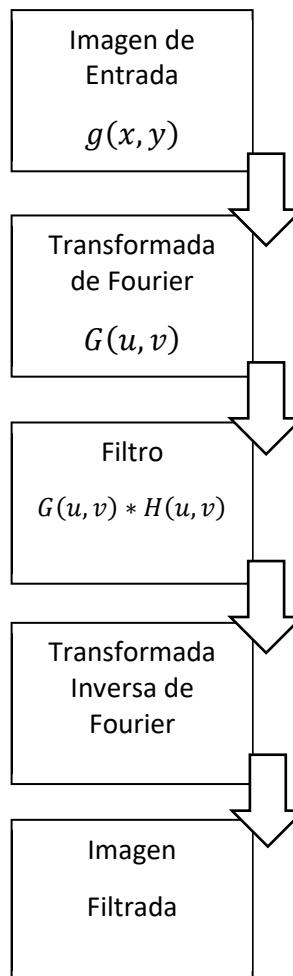


Diagrama 1. Etapas del filtrado de imágenes para el cálculo de distancia interplanares usando el patrón de difracción en una imagen HRTEM

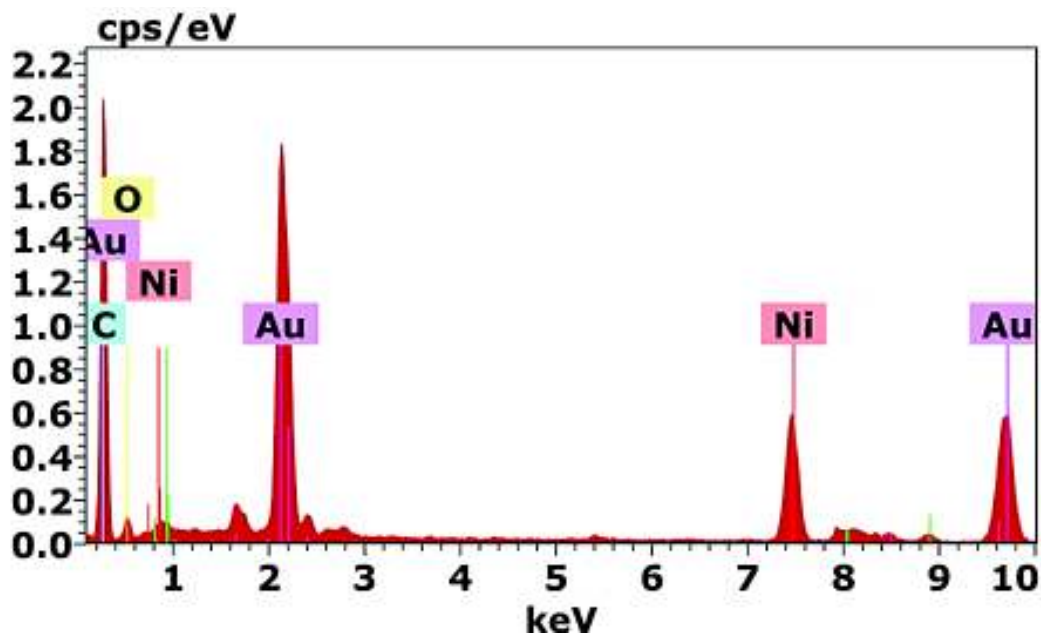


Fig. 21. Espectro EDS mostrando la composición química de las nanopartículas *La presencia de Ni se debe a que la rejilla de níquel usada para la medición.

En la figura 22 se muestra el espectro UV-Vis de la solución coloidal de las nanopartículas. Se observa una intensa banda de absorción centrada en 524 nm. Esta banda de absorción se debe al plasmón de resonancia superficial (SPR, por sus siglas en inglés: Surface Plasmon Resonance) en las nanopartículas de oro.

Otros autores reportan para nanopartículas de oro, bandas de absorción centradas en 527 nm y 540 nm con tamaños aproximados de 10 nm y 40 nm respectivamente[41,42]. Por lo tanto, nuestros resultados están acorde a los reportes de literatura, con un ligero corrimiento en el pico de absorción, el cual podría deberse a los tamaños y formas de las nanoestructuras.

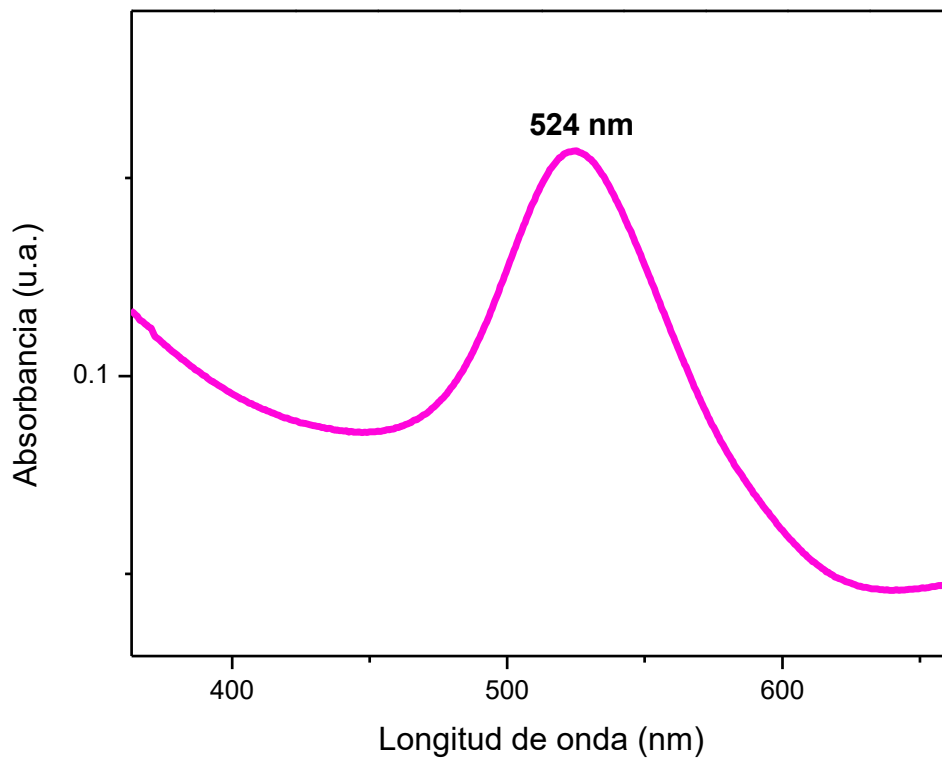


Fig. 22. Espectro de absorción UV-Vis de nanopartículas de oro en suspensión coloidal

6.2 Nanopartículas policristalinas de oro-platino

En la figura 23 se observan las imágenes de TEM de nanopartículas bimetalicas de Au-Pt. Se observa a simple vista un cambio en la superficie de las nanopartículas al compararlas con las nanopartículas que son únicamente de oro. Las imágenes de TEM de las nanopartículas bimetalicas de Au-Pt obtenidas, son similares a las reportadas por Liang H y colaboradores, en donde obtuvieron nanopartículas biocompatibles de Au-Pt usando citrato de sodio y ácido ascórbico con los precursores metálicos HAuCl_4 y H_2PtCl_6 , las cuales fueron aplicadas en la

modulación del entorno tumoral de hipoxia y la integración de las nanopartículas con la inmunoterapia adoptiva *in vivo*[19].

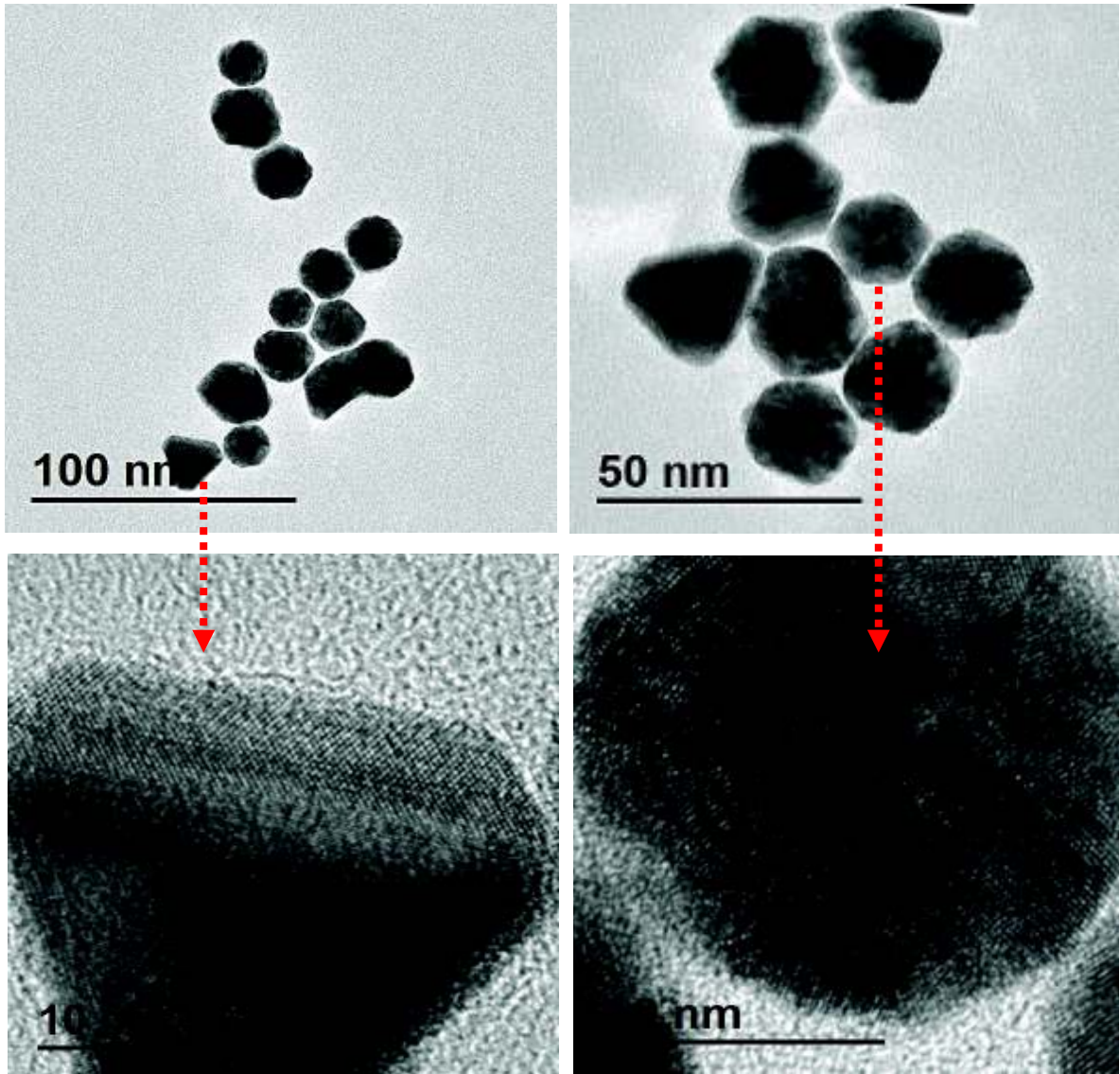


Fig. 23. Imágenes de TEM de nanopartículas bimetálicas policristalinas de Au-Pt bajo diferentes aumentos

En la figura 24a se observa una imagen de alta resolución del TEM, en donde fueron identificadas las distancias interplanares correspondientes siguiendo el procedimiento descrito en la imagen 20b. Adicionalmente, en la figura 24b, se midió el patrón de difracción de electrones (SAED).

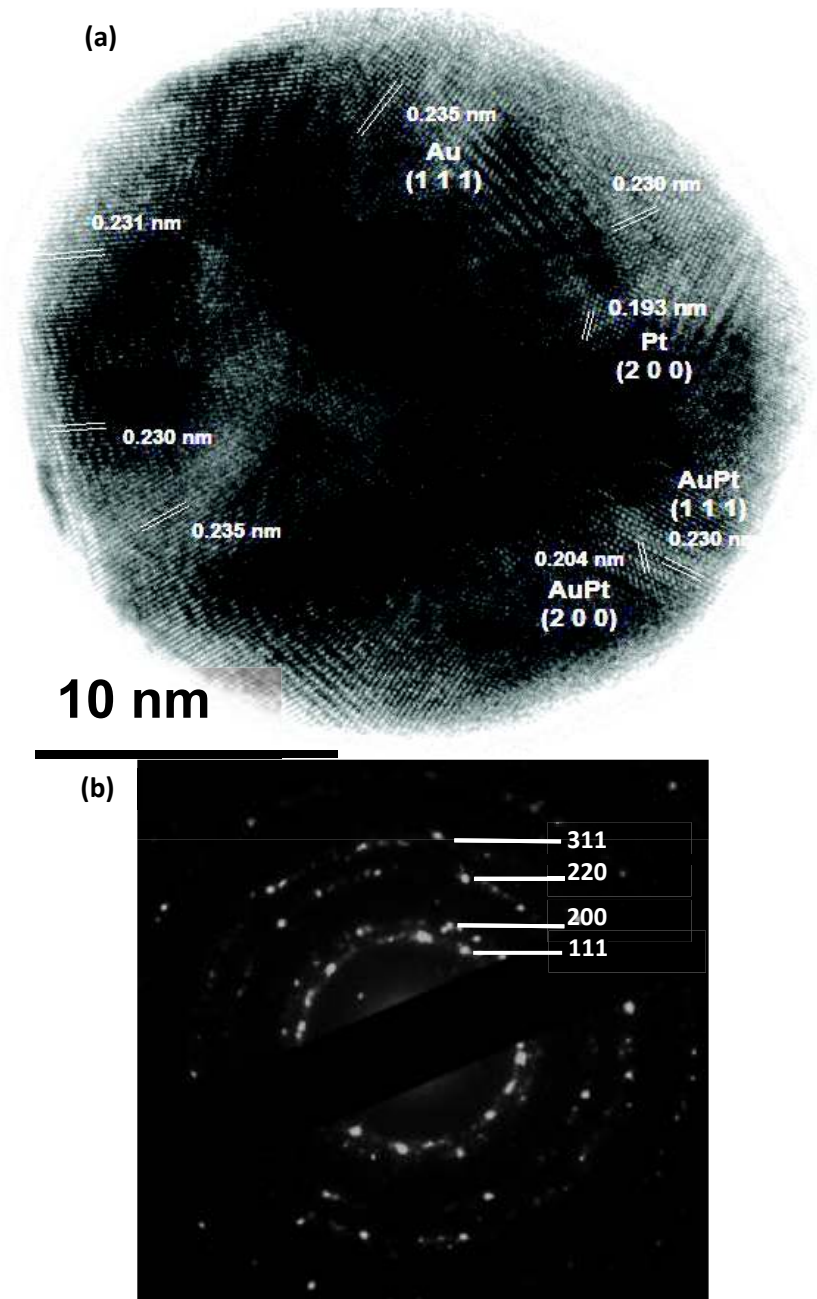


Fig. 24. (a) Imagen HRTEM de una nanopartícula policristalina de Au-Pt (b) El patrón de SAED correspondiente de la NP

En las distancias interplanares se midieron las longitudes 0.230 nm y 0.204 nm, las cuales, según los reportes de la literatura, pueden ser asignadas a los planos (111) y (200) de una estructura fcc conformada por una aleación de Au-Pt[43]. También se identificaron las distancias interplanares de 0.235 nm y 0.193 nm, las cuales corresponden a los planos (111) y (200) del oro (JCPDS archivo: 04-0784) y platino (JCPDS archivo: 04-0802), respectivamente.

Adicionalmente, en la figura 24b, el patrón de difracción de electrones (SAED) indicó la naturaleza policristalina de las NPs, mostrando que los puntos de difracción están superpuestos en los anillos, que corresponden a los planos (111), (200), (220) y (311) de una estructura policristalina fcc de Au-Pt[44]. Asimismo, el espectro de composición química EDS, que se muestra en la figura 22, dio evidencia de la presencia de oro y platino en la nanopartícula.

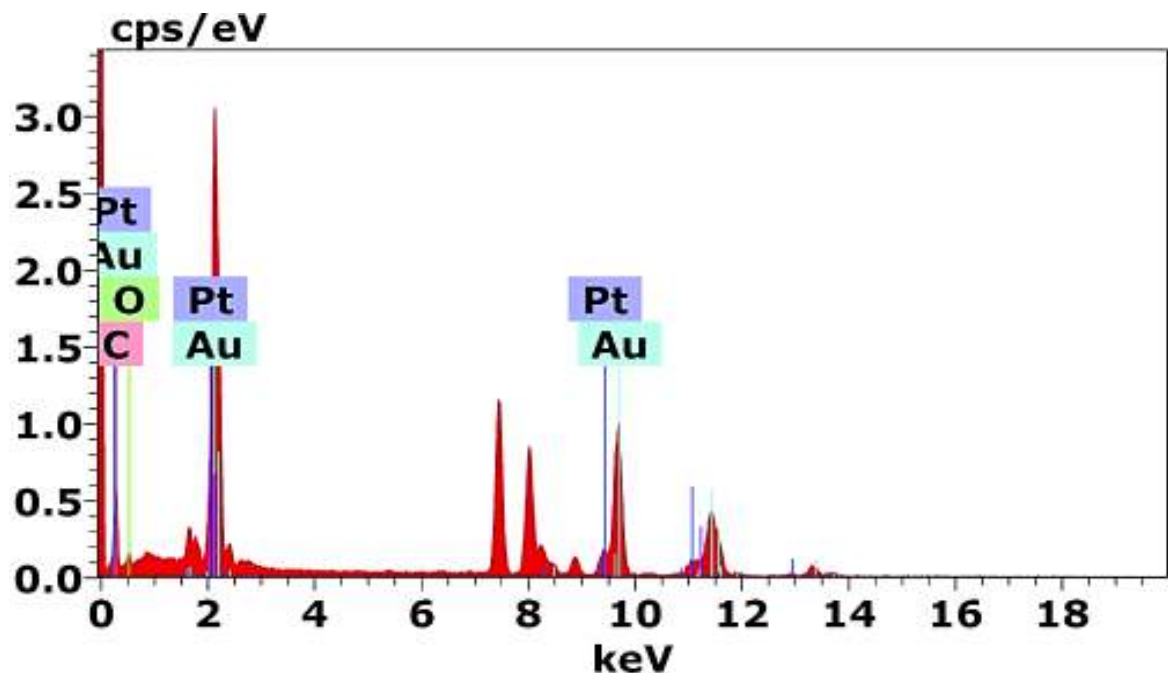
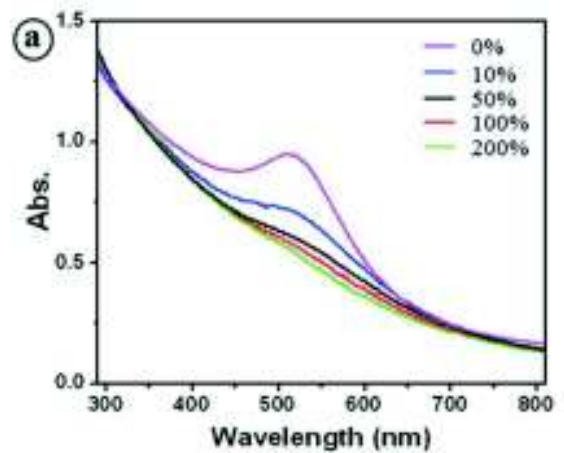
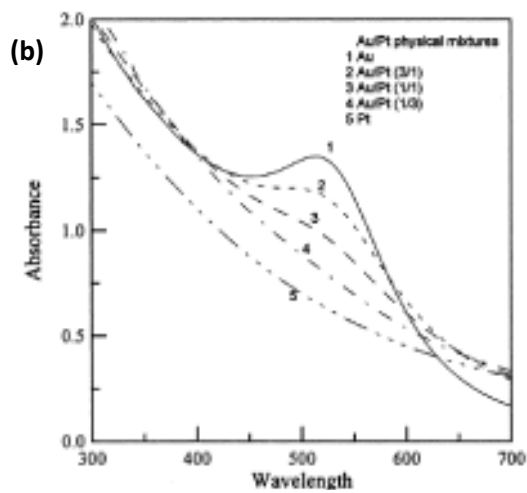
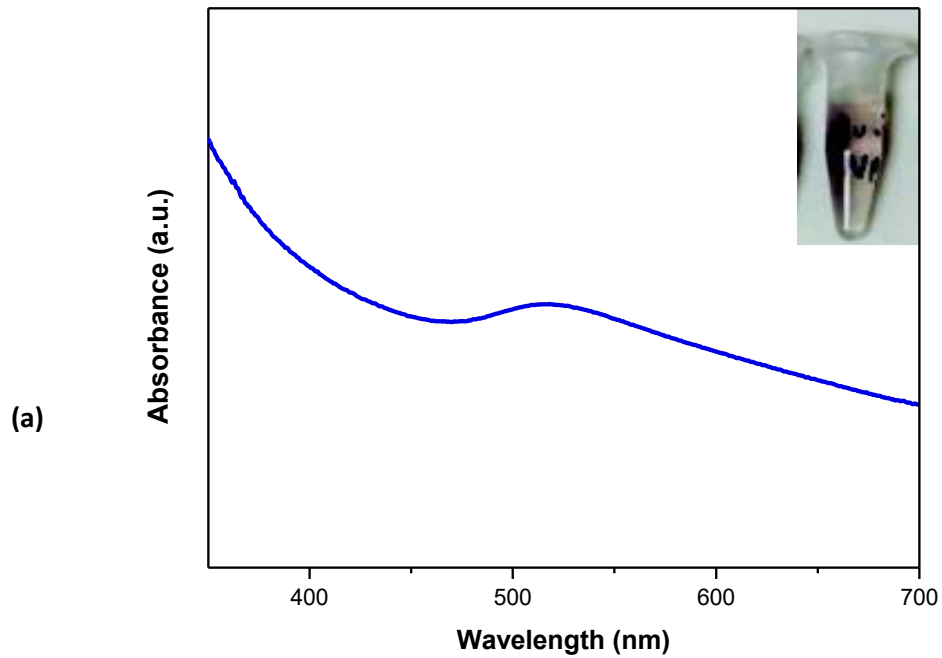


Fig. 25. Espectro EDS mostrando la composición química de las nanopartículas compuestas de Oro y Platino

El espectro de absorción óptica de las nanopartículas de Au-Pt presenta una banda ancha de absorción de baja intensidad comprendida entre 480 nm y 600 nm (figura 26a), característico del SPR para este material. En esta región del espectro se reportan nanopartículas de oro, así como también nanopartículas bimetálicas de Au-Pt. Por ejemplo, Liang H y colaboradores, obtuvieron para nanopartículas de Au de 17 nm de diámetros, una banda de absorción alrededor de 510 nm, luego la banda se amplía y presenta un corrimiento hacia el rojo al obtener nanopartículas de Au-Pt más grandes añadiendo una coraza de platino[19]. También, B. Loganathan y colaboradores, obtuvieron bandas del plasmon superficial de nanopartículas de Au y Au-Pt de diferentes tamaños (50, 20, 10 and 2 nm) en 521 nm y 508 nm, respectivamente[45].

Por otro lado, Jang y colaboradores, obtienen para nanopartículas de Au, una banda del LSPR en 520 nm, la cual decrece en intensidad a medida que aumenta la cantidad de Pt en las nanopartículas hasta llegar a desaparecer por completo[46].

Resultados similares son obtenidos por otros autores, al considerar que el platino recubre por completo el oro, por lo tanto, la contribución del SPR se debe a que las nanopartículas tienen mayor porcentaje de Pt en la coraza que el núcleo[47,48]. Se comparan los espectros de absorción reportados con el espectro obtenido en este trabajo en la figura 26b.



Microemulsions. 2001.
<https://doi.org/10.1021/cm0006502>

Soft Matter 2011, 7 (13), 6255.
<https://doi.org/10.1039/c1sm05223c>

Fig. 26. (a) Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au-Pt en medio coloidal (b) Espectros de nanopartículas de Au con diferentes concentraciones de Pt reportados en la literatura.

En los procesos de síntesis de suspensión coloidal, es relativamente sencillo controlar de manera efectiva el tamaño, evitando la coalescencia de las nanopartículas. Por lo general, se utilizan rápidamente moléculas orgánicas después de que el agente reductor ha actuado y el proceso de nucleación de los átomos ha iniciado. Estas moléculas orgánicas logran estabilizar el crecimiento a través de la funcionalización, se utilizan comúnmente tioles, agentes tensioactivos, polímeros, o extractos de plantas que contienen grupos hidroxilos. Por el momento es difícil predecir y controlar con nuestro método de síntesis, las formas, los tamaños y los arreglos aleatorios de los aglomerados. Sin embargo, se pueden analizar ciertas propiedades físico-químicas involucradas en el proceso de síntesis. Por ejemplo, las nanopartículas pueden mantenerse unidas debido a fuerzas de van der Waals, electrostáticas o químicas (Enlaces covalentes, iónicos o de hidrógeno) que pueden actuar sobre las nanopartículas, aunque sus superficies no estén en contacto[49]. La estabilización electrostática se puede lograr mediante la adsorción dirigida de iones (H^+ , OH^- , $RCOO^-$, etc.) en la superficie de la partícula[50]. En las imágenes de TEM se observó que las nanopartículas se encuentran estabilizadas, por tanto se evitó la coalescencia de las nanopartículas, posiblemente se hayan formado como consecuencia de una densidad de carga superficial y de los grupos carboxilatos (generados por la oxidación de la sacarosa y ácido ascórbico) adheridos a las superficies de las nanopartículas que pueden llegar a compensar las fuerzas de van der waals. En nuestro método de síntesis, se usó a la sacarosa y el ácido ascórbico, que además de ser no tóxicos, son excelentes agentes reductores y estabilizantes. Debido a la presencia de éstas moléculas orgánicas en las plantas, podemos considerar a nuestra técnica como un método muy cercano a la síntesis verde convencional, donde se usan extractos de plantas para la obtención de nanomateriales. Por tanto, se presenta un método alternativo, sin utilizar otros agentes dañinos, con ventajas ambientales, rentabilidad y con posibles aplicaciones a sistemas biológicos que requieran biocompatibilidad.

7. CONCLUSIONES

Finalmente, se analizaron estructuralmente nanopartículas policristalinas monometálicas de Au y bimetálicas de Au-Pt, obtenidas en solución coloidal siguiendo un método de síntesis alternativo y de bajo costo a temperatura ambiente. Fueron obtenidas imágenes de nanopartículas con alta resolución gracias al microscopio electrónico de transmisión, lo que permitió analizar las distancias interplanares de las nanopartículas a través de un tratamiento de imágenes con el software Digital Micrograph por medio de la transformada inversa de Fourier. Las nanopartículas sintetizadas presentaron diferentes formas geométricas con tamaños aproximados entre 20-35 nm. Se logró identificar en diferentes caras de una nanopartícula de oro las distancias interplanares de 0.235 nm, que corresponden a los planos cristalinos (111) del patrón de difracción de una estructura fcc. También fueron identificadas las distancias interplanares de 0.230 nm y 0.204 nm, correspondiente a los planos cristalinos (111) y (200) de una estructura fcc (face-centered cubic) de una aleación de Au-Pt, confirmados por el patrón de difracción de electrones (SAED) con puntos de difracción superpuestos en los anillos. Asimismo, el análisis elemental EDS, dio evidencia de la presencia de oro y platino en las nanopartículas. Para las nanopartículas de oro, se observó una intensa banda de absorción centrada en 524 nm. En el caso de las nanopartículas bimetálicas de Au-Pt, la banda ancha de absorción entre 480 nm y 600 nm, coincidió muy bien con los reportes de literatura para el LSPR de una aleación 1:1 de Au-Pt, la contribución cercana al rojo, podría deberse a los tamaños de aglomerados de las nanopartículas. La caracterización y síntesis de nanopartículas formando aleaciones metálicas es fundamental para lograr potencializar las diferentes aplicaciones de estas nanoaleaciones en la nanotecnología.

REFERENCIAS

- [1] R.L. Johnston, Metal nanoparticles and nanoalloys, in: *Front. Nanosci.*, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096357-0.00006-6>.
- [2] S. Jana, Advances in nanoscale alloys and intermetallics: Low temperature solution chemistry synthesis and application in catalysis, *Dalt. Trans.* (2015). <https://doi.org/10.1039/c5dt03699b>.
- [3] H. Zhang, N. Toshima, Synthesis of Au/Pt bimetallic nanoparticles with a Pt-rich shell and their high catalytic activities for aerobic glucose oxidation, *J. Colloid Interface Sci.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.059>.
- [4] Y. Zhao, C. Ye, W. Liu, R. Chen, X. Jiang, Tuning the composition of AuPt bimetallic nanoparticles for antibacterial application, *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2014). <https://doi.org/10.1002/anie.201401035>.
- [5] M. Mirdamadi-Esfahani, M. Mostafavi, B. Keita, L. Nadjo, P. Kooyman, H. Remita, Bimetallic Au-Pt nanoparticles synthesized by radiolysis: Application in electrocatalysis, *Gold Bull.* (2010). <https://doi.org/10.1007/BF03214966>.
- [6] V. Amendola, R. Pilot, M. Frascioni, O.M. Maragò, M.A. Iatì, Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: A review, *J. Phys. Condens. Matter.* 29 (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa60f3>.
- [7] H. Katepalli, M. Bikshapathi, C.S. Sharma, N. Verma, A. Sharma, Synthesis of hierarchical fabrics by electrospinning of PAN nanofibers on activated carbon microfibers for environmental remediation applications, *Chem. Eng. J.* (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.025>.
- [8] C. Dhand, N. Dwivedi, X.J. Loh, A.N. Jie Ying, N.K. Verma, R.W. Beuerman, R. Lakshminarayanan, S. Ramakrishna, Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: A comprehensive overview, *RSC Adv.* (2015). <https://doi.org/10.1039/c5ra19388e>.
- [9] L. Novotny, C. Henkel, Van der Waals versus optical interaction between metal nanoparticles, *Opt. Lett.* 33 (2008) 1029. <https://doi.org/10.1364/ol.33.001029>.

- [10] A.B. Lowe, B.S. Sumerlin, M.S. Donovan, C.L. McCormick, Facile Preparation of Transition Metal Nanoparticles Stabilized by Well-Defined (Co)polymers Synthesized via Aqueous Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization †, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 11562–11563. <https://doi.org/10.1021/ja020556h>.
- [11] El porqué las diferentes propiedades de las nano partículas - Nuevas Tecnologías y Materiales, (n.d.). <https://nuevatecnologiasymateriales.com/el-porque-las-diferentes-propiedades-de-las-nano-particulas/> (accessed January 21, 2020).
- [12] B.C. Sih, M.O. Wolf, Metal nanoparticle - Conjugated polymer nanocomposites, *Chem. Commun.* (2005). <https://doi.org/10.1039/b501448d>.
- [13] I. Khan, K. Saeed, I. Khan, Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, *Arab. J. Chem.* (2017). <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2017.05.011>.
- [14] M. Shah, D. Fawcett, S. Sharma, S.K. Tripathy, G.E.J. Poinern, Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities, *Materials* (Basel). (2015). <https://doi.org/10.3390/ma8115377>.
- [15] N. Toshima, T. Yonezawa, Bimetallic nanoparticles - Novel materials for chemical and physical applications, *New J. Chem.* (1998). <https://doi.org/10.1039/a805753b>.
- [16] P. Kuppusamy, M.M. Yusoff, G.P. Maniam, N. Govindan, Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications – An updated report, *Saudi Pharm. J.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2014.11.013>.
- [17] A. Shah, Latif-Ur-Rahman, R. Qureshi, Zia-Ur-Rehman, Synthesis, characterization and applications of bimetallic (Au-Ag, Au-Pt, Au-Ru) alloy nanoparticles, *Rev. Adv. Mater. Sci.* (2012).
- [18] J.F. Curry, T.F. Babuska, T.A. Furnish, P. Lu, D.P. Adams, A.B. Kustas, B.L. Nation, M.T. Dugger, M. Chandross, B.G. Clark, B.L. Boyce, C.A. Schuh, N. Argibay, Achieving Ultralow Wear with Stable Nanocrystalline Metals, *Adv. Mater.* (2018). <https://doi.org/10.1002/adma.201802026>.
- [19] H. Liang, Y. Wu, X.Y. Ou, J.Y. Li, J. Li, Au@Pt nanoparticles as catalase mimics to attenuate tumor hypoxia and enhance immune cell-mediated cytotoxicity,

- Nanotechnology. (2017). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa8d9c>.
- [20] A. Fedorczyk, R. Pomorski, M. Chmielewski, J. Ratajczak, Z. Kaszukur, M. Skompska, Bimetallic Au@Pt nanoparticles dispersed in conducting polymer—A catalyst of enhanced activity towards formic acid electrooxidation, *Electrochim. Acta.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.138>.
- [21] C. Tan, Y. Sun, J. Zheng, D. Wang, Z. Li, H. Zeng, J. Guo, L. Jing, L. Jiang, A self-supporting bimetallic Au@Pt core-shell nanoparticle electrocatalyst for the synergistic enhancement of methanol oxidation, *Sci. Rep.* (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06639-5>.
- [22] K. Shim, W.C. Lee, Y.U. Heo, M. Shahabuddin, M.S. Park, M.S.A. Hossain, J.H. Kim, Rationally designed bimetallic Au@Pt nanoparticles for glucose oxidation, *Sci. Rep.* (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36759-5>.
- [23] Q. Yang, J. Peng, Y. Xiao, W. Li, L. Tan, X. Xu, Z. Qian, Porous Au@Pt Nanoparticles: Therapeutic Platform for Tumor Chemo-Photothermal Co-Therapy and Alleviating Doxorubicin-Induced Oxidative Damage, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* (2018). <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14705>.
- [24] J.N. Zheng, S.S. Li, X. Ma, F.Y. Chen, A.J. Wang, J.R. Chen, J.J. Feng, Popcorn-like PtAu nanoparticles supported on reduced graphene oxide: Facile synthesis and catalytic applications, *J. Mater. Chem. A.* (2014). <https://doi.org/10.1039/c4ta00857j>.
- [25] Y. Wang, Y. Xia, Bottom-Up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals, *Nano Lett.* 4 (2004) 2047–2050. <https://doi.org/10.1021/nl048689j>.
- [26] M. Niederberger, Nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 793–800. <https://doi.org/10.1021/ar600035e>.
- [27] J.A. Gerbec, D. Magana, A. Washington, G.F. Strouse, Microwave-Enhanced Reaction Rates for Nanoparticle Synthesis, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 15791–15800. <https://doi.org/10.1021/ja052463g>.
- [28] V. Amendola, M. Meneghetti, Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009)

3805–3821. <https://doi.org/10.1039/b900654k>.

- [29] V. V. Boldyrev, Mechanochemistry and mechanical activation of solids, *Solid State Ionics*. (1993). [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90157-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90157-X).
- [30] S. Ahmed, Saifullah, M. Ahmad, B.L. Swami, S. Ikram, Green synthesis of silver nanoparticles using *Azadirachta indica* aqueous leaf extract, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.06.006>.
- [31] V. Sanchez-Mendieta, A. Rafael, Green Synthesis of Noble Metal (Au, Ag, Pt) Nanoparticles, Assisted by Plant-Extracts, in: *Noble Met.*, 2012. <https://doi.org/10.5772/34335>.
- [32] D. Philip, Rapid green synthesis of spherical gold nanoparticles using *Mangifera indica* leaf, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 77 (2010) 807–810. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2010.08.008>.
- [33] D. Philip, *Mangifera Indica* leaf-assisted biosynthesis of well-dispersed silver nanoparticles, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 78 (2011) 327–331. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2010.10.015>.
- [34] I. Hussain, N.B. Singh, A. Singh, H. Singh, S.C. Singh, Green synthesis of nanoparticles and its potential application, *Biotechnol. Lett.* (2016). <https://doi.org/10.1007/s10529-015-2026-7>.
- [35] C.S.S.R. Kumar, Transmission electron microscopy characterization of nanomaterials, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-38934-4>.
- [36] *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* - Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Joseph R. Michael, Nicholas W.M. Ritchie, John Henry J. Scott, David C. Joy - Google Libros, (n.d.). https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=D0I_DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=SEM+&ots=35RN9qKmwo&sig=7gQMIWfr1NtH6rk06cSSho1SgIE#v=onepage&q=SEM&f=false (accessed January 24, 2020).
- [37] *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, 2007. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0>.

- [38] J.Z. Zhang, Optical properties and spectroscopy of nanomaterials, 2009. <https://doi.org/10.1142/7093>.
- [39] NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y PLASMONES DE SUPERFICIE UNA RELACIÓN PROFUNDA, Av. En Ciencias e Ing. (2012).
- [40] R. Britto Hurtado, M. Cortez-Valadez, L.P. Ramírez-Rodríguez, E. Larios-Rodríguez, R.A.B. Alvarez, O. Rocha-Rocha, Y. Delgado-Beleño, C.E. Martínez-Nuñez, H. Arizpe-Chávez, A.R. Hernández-Martínez, M. Flores-Acosta, Instant synthesis of gold nanoparticles at room temperature and SERS applications, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2016.05.052>.
- [41] S. Rastegarzadeh, S. Abdali, Colorimetric determination of thiram based on formation of gold nanoparticles using ascorbic acid, *Talanta*. 104 (2013) 22–26. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.023>.
- [42] D. Jaque, L. Martínez Maestro, B. Del Rosal, P. Haro-Gonzalez, A. Benayas, J.L. Plaza, E. Martín Rodríguez, J. García Solé, Nanoparticles for photothermal therapies, *Nanoscale*. 6 (2014) 9494–9530. <https://doi.org/10.1039/c4nr00708e>.
- [43] X. Cao, N. Wang, S. Jia, L. Guo, K. Li, Bimetallic AuPt nanochains: Synthesis and their application in electrochemical immunosensor for the detection of carcinoembryonic antigen, *Biosens. Bioelectron.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.07.046>.
- [44] G. Yu, W. Wu, X. Pan, Q. Zhao, X. Wei, Q. Lu, High sensitive and selective sensing of hydrogen peroxide released from pheochromocytoma cells based on pt-au bimetallic nanoparticles electrodeposited on reduced graphene sheets, *Sensors (Switzerland)*. (2015). <https://doi.org/10.3390/s150202709>.
- [45] B. Loganathan, V.L. Chandraboss, S. Senthilvelan, B. Karthikeyan, Surface enhanced vibrational spectroscopy and first-principles study of L-cysteine adsorption on noble trimetallic Au/Pt@Rh clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 21268–21277. <https://doi.org/10.1039/c4cp05170j>.
- [46] S.G. Jang, A. Khan, M.D. Dimitriou, B.J. Kim, N.A. Lynd, E.J. Kramer, C.J. Hawker, Synthesis of thermally stable Au-core/Pt-shell nanoparticles and their segregation

behavior in diblock copolymer mixtures, *Soft Matter*. (2011).
<https://doi.org/10.1039/c1sm05223c>.

- [47] T. Yonezawa, N. Toshima, Polymer- and micelle-protected gold/platinum bimetallic systems. Preparation, application to catalysis for visible-light-induced hydrogen evolution, and analysis of formation process with optical methods, *J. Mol. Catal.* 83 (1993) 167–181. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)87017-3](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)87017-3).
- [48] M.-L. Wu, D.-H. Chen, T.-C. Huang, Preparation of Au/Pt Bimetallic Nanoparticles in Water-in-Oil Microemulsions, *Chem. Mater.* 13 (2001) 599–606. <https://doi.org/10.1021/cm0006502>.
- [49] M.L. Eggersdorfer, S.E. Pratsinis, Agglomerates and aggregates of nanoparticles made in the gas phase, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 71–90. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2013.10.010>.
- [50] H. Goesmann, C. Feldmann, Nanoparticulate functional materials, *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2010). <https://doi.org/10.1002/anie.200903053>.