

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS MEDIANTE  
ABLACIÓN LÁSER PULSADO Y SUS RECUBRIMIENTOS  
POR DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA”**

**PRESENTADA POR:**

**JOSEPH ALEJANDRO CRUZ TURCIOS**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAestría EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA  
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**DICIEMBRE 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**



**MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON  
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

“Síntesis de nanopartículas bimetálicas mediante ablación láser  
pulsado y sus recubrimientos por deposición electroforética”

**TESIS**

en opción al grado de maestría en ciencias de la ingeniería mecánica  
con especialidad en materiales

por:

Lic. Joseph Alejandro Cruz Turcios

Matricula: 1887288

Director del proyecto de Tesis:

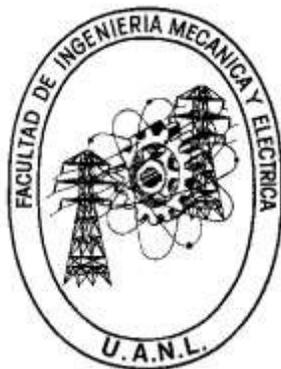
Dr. Sadasivan Shaji

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, DICIEMBRE 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**

**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



“Síntesis de nanopartículas bimetálicas mediante ablación láser pulsado y sus recubrimientos por deposición electroforética”

**Por:**

**Joseph Alejandro Cruz Turcios**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE:**

Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en  
materiales

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Diciembre 2018.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

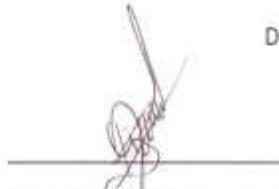
Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Síntesis de nanopartículas bimetálicas mediante ablación láser pulsado y sus recubrimientos por deposición electroforética" realizada por el alumno(a) Joseph Alejandro Cruz Turcios, con número de matrícula 1887288, sea aceptada para su defensa como opción al grado de "maestría en ciencias de la ingeniería mecánica con especialidad en materiales"

El Comité de Tesis



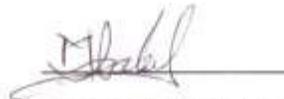
Dr. Sadasivan Shaji

Director



Dr. David Avellaneda Avellaneda

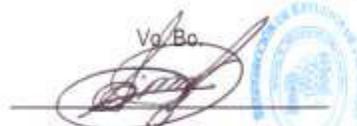
Revisor



Dra. María Isabel Mendivil Palma

Revisor

Vg. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Diciembre, 2018.

## RESUMEN

Una de las técnicas para hacer síntesis de nanopartículas bimetálicas es por medio de la Ablación láser pulsado en medio líquido (PLAL) siendo esta una de las técnicas más utilizadas y apropiadas para la obtención de nanopartículas (NPs) y evitar la vía química. La técnica PLAL llega a ser muy versátil debido a la simplicidad de su manejo y manipulación, también esta técnica llega a proporcionarle al nanocoloide ciertas propiedades que al momento de hacer deposición electroforética (EPD) puedan ser depositadas en un sustrato conductor. Al igual que la técnica (PLAL), la deposición electroforética es muy sencilla y rápida, lo que posibilita la deposición de NPs bimetálicas en sustratos conductores.. Este proyecto de tesis a nivel de maestría se centró en la operación de ambas técnicas, señalando que para la técnica PLAL se usó un láser Nd: YAG, de 532 nm, con una energía de ~380 mJ. Dicha ablación se realizó en diferentes medios líquidos como: acetona, alcohol isopropílico y alcohol etílico. Los coloides obtenidos en los diferentes solventes fueron caracterizados y posteriormente utilizados para realizar los recubrimientos por la técnica EPD. Para el proceso de EPD se varió voltaje, tiempo y el tipo de sustrato. Las técnicas empleadas para el proceso de caracterización fueron en el Espectro UV- Visible, Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS) y Microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDS). En las gráficas de XPS se muestran los picos característicos de la plata, oro y del titanio, en algún caso se detecta que las nanopartículas bimetálicas llegan a reaccionar con el sustrato. En las imágenes de SEM se observa la morfología del sustrato antes y después de su deposición; al hacer HRTEM confirmamos que son nanopartículas bimetálicas. De igual forma

se realizaron mapeos por EDS para observamos la distribución de las nanopartículas en el sustratoel sustrato.

Consecuentemente se llegó a recoger una gran variedad de datos por medio de las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis del recubrimiento obtenido y esta misma información fue corroborada con la literatura para así poder dar una acertada expresión.

**Lic. Joseph Alejandro Cruz Turcios      Fecha de graduación: \_\_\_\_**

**Universidad autónoma de nuevo león**

**Facultad de ciencias de la ingeniería mecánica y eléctrica.**

**Título del Estudio:** “Síntesis de nanopartículas bimetálicas mediante ablación láser pulsado y sus recubrimientos por deposición electroforética”

**Número de páginas: \_\_\_\_**

**Candidato para el grado maestría en ciencias de la ingeniería mecánica con especialidad en materiales.**

**Área de estudios: Nanomateriales.**

## **Dedicatoria**

También dedicado primeramente a mi padre celestial Dios, el cual me otorgó esta oportunidad de estudiar en el extranjero y de realizar mis estudios de maestría, a mi familia por apoyarme en todo momento , tanto en lo económico como en lo sentimental, dándome siempre palabras de aliento, a mis padres José Darío Cruz Zelaya y Norma Leticia Turcios por creer en mí y nunca desistir, también a mis hermanos Josué Darío Cruz, Jonathan David Cruz y Jennifer Neiba Barrera, ya que gracias a ellos soy lo soy y desde ,luego gracias a mi pastora María del Carmen por sus oraciones pidiendo por mí.

## **Agradecimientos**

Quiero darle gracias a Dios por todo lo que ha pasado y lo que no ha pasado en mi vida y por permitir que todo suceda, gracias a su voluntad y a su infinita misericordia, cumpliendo su promesa de nunca dejarme solo y darme la victoria siempre.

Un agradecimiento especial a CONACYT por haberme otorgado la beca para poder realizar mis estudios de posgrado, de igual forma a la Universidad Autónoma de Nuevo León (U.A.N.L.) siendo la casa en donde pude realizar mis estudios de posgrado específicamente en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) y el apoyo de varios compañeros de trabajo como el de Sreed Sharma, Jacob Jonny, Daniel Acuña, Franco Amaya, como también el de doctores siendo el caso del Dr. Sadasivan Shaji, el Dr. David Avellaneda, la Dra. María Isabel Mendívil y la Dra. Bindu Krishnan.

A mis padres José Darío Cruz Turcios y Norma Leticia Turcios García por su gran amor hacia a mí, cuidándome, su apoyo incondicional y siempre velando por mi bien estar, saben que los amo mucho y gracias a ellos dos por confiar en mí.

A mis hermanos Josué Darío Cruz Turcios y Jonathan David Cruz Turcios por su apoyo y consejos, y les deseo que ellos puedan cumplir todas sus metas y espero poder estar ahí presente viéndolos triunfar y gracias también a ellos ya que me han hecho el ser humano más dichoso en tenerlos y por su puesto a mi novia, Priscilla Rojas Rodríguez no sé qué pase en un futuro cercano o lejano, solo quiero que sepas que estuve y estaré amándote ,cuidándote y brindarte mi apoyo en lo que necesites siempre, de igual forma un agradecimiento especial a la familia Rodríguez Vargas y a la familia Rodríguez Niño por sus consejos y apoyo incondicional.

Quiero agradecerles a mis familiares, amigos y sobre todo a mi abuelita,  
muchas gracias por todos sus consejos.

## Índice

Sección/ capitulo	Descripción	Pagina
<b>1</b>	<b>Nanopartículas bimetálicas.</b>	
<b>1.1</b>	Introducción	
<b>1.2</b>	Bimetálico: síntesis y propiedades.	
<b>1.3</b>	Nanoparticulas.	
<b>1.4</b>	Nanopartícula Bimetálica.	
<b>1.5</b>	Nanopartículas de plata y oro.	
<b>1.6</b>	Hipótesis.	
<b>1.7</b>	Objetivo general.	
<b>1.8</b>	Objetivos específicos.	
<b>2</b>	<b>Síntesis de ablación láser Nd: YAG.</b>	
<b>2.1</b>	Caracterización de nanopartículas bimetálicas.	
<b>2.2</b>	Tipos de caracterización para nanopartículas.	
<b>2.3</b>	Espectrometría Absorción UV-Visible.	
<b>2.4</b>	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).	
<b>2.5</b>	Microscopía electrónica de barrido (SEM).	
<b>2.6</b>	Microanálisis de rayos X (EDS).	
<b>2.7</b>	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).	
<b>2.8</b>	Espectro UV-Visible.	
<b>2.9</b>	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microanálisis de rayos x (EDS).	
<b>2.10</b>	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).	
<b>2.11</b>	Deposición Electroforética (EPD).	
<b>3</b>	<b>Síntesis y caracterización de nanoparticulas bimetálicas.</b>	
<b>3.1</b>	Metodología	

<b>3.2</b>	Síntesis por ablación láser (PLAL)	
<b>3.3</b>	Coloidal de nanopartículas bimetálicas de Ag/Au y Ag/Ti.	
<b>3.4</b>	Tratamientos térmicos de los sustratos en vacío.	
<b>4</b>	<b>Caracterización de recubrimiento de NPs bimetálicas de Au/Ag.</b>	
<b>4.1</b>	Micrografía de recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Au sustratos de Aluminio.	
<b>4.2</b>	Microanálisis de recubrimiento de NPs bimetálicas de Au/Ag.	
<b>4.3</b>	Espectro de XPS al coloidal de NPs bimetálicas de Au/Ag.	
<b>4.4</b>	Espectro de XPS recubrimiento de NPs bimetálicas Au/Ag a sustratos de aluminio.	
<b>4.5</b>	Micrografía de recubrimiento de NPs bimetálicas de NPs Au/Ag a sustratos de Titanio.	
<b>4.6</b>	Microanálisis de recubrimiento de NPs bimetálicas de Au/Ag.	
<b>4.7</b>	Espectro de XPS a recubrimiento de NPs bimetálicas de NPs Au/Ag bimetálicas.	
<b>4.8</b>	Micrografía a recubrimiento de NPs bimetálicas de NPs Au/Ag sustratos de Acero.	
<b>4.9</b>	Microanálisis a recubrimiento de NPs bimetálicas de Au/Ag.	
<b>4.10</b>	Espectro de XPS a recubrimiento de NPs bimetálicas de Au/Ag.	
<b>5</b>	<b>Síntesis y caracterización de NPs bimetálicas Ag/Ti, en sustratos conductores.</b>	

<b>5.1</b>	Caracterización de recubrimiento de NPs bimetálicas con de Ag/Ti.	
<b>5.2</b>	Micrografía de recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Ti en sustratos de Aluminio.	
<b>5.3</b>	Microanálisis de recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Ti.	
<b>5.4</b>	Espectro de XPS a recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Ti.	
<b>5.5</b>	Micrografía de recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Ti en sustratos de obleas de silicio.	
<b>5.6</b>	Microanálisis de recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Ti.	
<b>5.7</b>	Espectro de XPS de recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Ti a sustratos de obleas de silicio.	
<b>5.8</b>	Micrografía a recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Ti en sustratos de acero.	
<b>5.9</b>	Microanálisis de recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Ti.	
<b>5.10</b>	Espectro de XPS de recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Ti.	
<b>6</b>	Conclusiones finales.	
<b>6.1</b>	Referencias	

## Índice de imágenes

<b>Figura</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
<b>Figura 2.3.1</b>	Esquema ilustrativo de la preparación de NPs metálicas.	
<b>Figura 2.4.2</b>	Diagrama esquemático del proceso de ablación láser en medio líquido (PLAL).	
<b>Figura 2.5.2</b>	Esquema de microscopio electrónico de transmisión.	
<b>Figura 2.5.3.1</b>	Descomposición de la luz pasando a través del prisma.	
<b>Figura 2.5.3.2</b>	Fenómeno de ondas.	
<b>Figura 2.5.3.3</b>	Longitudes de onda del espectro visible.	
<b>Figura 2.5.3.4</b>	Colores complementarios.	
<b>Figura 2.5.3.5</b>	Diagrama esquemático de un espectrómetro UV-Vis.	
<b>Figura 2.5.3.6</b>	Espectro de UV-Visible de nanocoloides de NPs bimetálicas de Au/Ag.	
<b>Figura 2.5.4.1</b>	Esquema del funcionamiento del SEM.	
<b>Figura 2.5.4.2</b>	Microscopio electrónico de barrido (SEM).	
<b>Figura 2.5.4.3</b>	Imagen obtenida de microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos X (EDS).	
<b>Figura 2.6.1</b>	Funcionamiento de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).	

<b>Figura 2.6.2.</b>	Imagen de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) de nanopartículas de Ag/Ti.	
<b>Figura 2.11.1</b>	Ilustración sobre la deposición catódica y deposición anódica por deposición electroforética (EPD).	
<b>Figura 2.7.1</b>	Ilustración sobre la deposición catódica y deposición anódica por deposición electroforética (EPD).	
<b>Figura 3.1.1</b>	Blancos bimetálicos de Ag/Au y Ag/Ti respectivamente.	
<b>Figura 3.1.2.</b>	Representación esquemática del proceso de sinterizado por ablación láser.	
<b>Figura 3.2.1</b>	Máquina para poder caracterizar el coloidal obtenido UV- Visible.	
<b>Figura 3.2.2</b>	Los cuvettes, recipientes utilizados para la caracterización de los coloidales en el UV-Visible.	
<b>Figura 3.2.3</b>	Ilustración de las NPs del blanco Ag/Ti obtenidas mediante ablación láser.	
<b>Figura 3.3.1</b>	Los sustratos metálicos y conductores.	
<b>Figura 3.4.1</b>	El horno que se usó fue el V/IG-803-14 para hacer tratamientos térmicos en vacío a los sustratos.	
<b>Figura 3.5.1</b>	Representación esquemática y gráfica de la Deposición Electroforética.	
<b>Figura 4.1.1</b>	Espectro de absorción de UV – Vis de NPs bimetálicas Au/Ag.	
<b>Figura 4.1.2</b>	Micrografía por TEM al recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Au.	

<b>Figura 4.1.3</b>	Espectroscopia por HR-XPS de NPs bimetálicas Au/Ag.	
<b>Figura 4.2.1</b>	Morfología por SEM, al recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Au en Al.	
<b>Figura 4.3.1</b>	Microanálisis por medio de EDS, los recubrimientos de NPs bimetálicas Ag/Au en Al.	
<b>Figura 4.4.1</b>	Espectroscopia por XPS, a los recubrimientos de NPs bimetálicas Ag/Au en Al.	
<b>Figura 4.5.1</b>	Morfología por SEM, al recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Au en Ti.	
<b>Figura 4.6.1</b>	Microanálisis por medio de EDS, a los recubrimientos de NPs bimetálicas Ag/Au en Ti.	
<b>Figura 4.7.1</b>	Espectroscopia por XPS, a los recubrimientos de NPs bimetálicas Ag/Au en Ti	
<b>Figura 4.8.1</b>	Morfología por SEM, al recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Au en acero.	
<b>Figura 4.9.1</b>	Microanálisis por medio de EDS, a los recubrimientos de NPs bimetálicas Ag/Au en acero.	
<b>Figura. 4.10.1</b>	Espectroscopia por XPS, a los recubrimientos de NPs bimetálicas Ag/Au en acero.	
<b>Figura 5.1</b>	Espectro de absorción de UV – Vis de NPs bimetálicas Ag/Ti.	
<b>Figura 5.1.1</b>	Micrografía por medio del microscopio electrónico de transmisión (TEM) el recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Ti,	
<b>Figura 5.1.2</b>	Micrografía (SEM) se lo logra apreciar la caracterización del sustrato de aluminio con NPs bimetálicas Ag/Ti.	
<b>Figura 5.1.3</b>	Microanálisis por medio de EDS, a sustratos de láminas de aluminio con NPs de Ag/Ti.	

<b>Figura 5.1.4</b>	Espectro de XPS, a NPs bimetálicas de Ag/Ti de sustratos de láminas Aluminio.	
<b>Figura 5.2.1</b>	Micrografía (SEM) se lo logra apreciar la caracterización del sustrato de obleas de Silicio con NPs bimetálicas Ag/Ti.	
<b>Figura 5.2.2</b>	Microanálisis por medio de EDS, a el recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Ti a sustratos de obleas de Silicio.	
<b>Figura 5.2.3</b>	Espectro de XPS a NPs bimetálicas de Ag/Ti de sustratos de obleas de silicio que fueron sumergidos en acetona a 300 V,	
<b>Figura 5.3.1</b>	Micrografías se lo logra apreciar la caracterización del sustrato de Acero por medio de espectroscopia electrónica de barrido (SEM)	
<b>Figura 5.3.2</b>	Microanálisis por medio de EDS, a sustratos de láminas de acero con NPs de Ag/Ti.	
<b>Figura 5.3.3</b>	Espectro de XPS a NPs bimetálicas de Ag/Ti de sustratos de acero.	

## Índice de tablas

<b>Tabla</b>	<b>descripción</b>	<b>pagina</b>
<b>2.1.1</b>	Técnicas de caracterización de nanopartículas y la información que proporcionan.	
<b>2.8.1</b>	Descripción y características de las técnicas de electrodeposición.	
<b>2.11.1</b>	Descripción y características de la técnica de electrodeposición	
<b>4.1</b>	Muestra los parámetros utilizados durante la ablación láser (PLAL)	
<b>4.1.6</b>	Parámetros en el proceso de deposición electroforética (EPD).	
<b>4.2</b>	Variaciones hechas durante la deposición electroforética (EPD), utilizando la solución con coloidales de Ag/Au.	
<b>4.3.1</b>	Distribución de NPs bimetálicas en el sustrato Aluminio.	
<b>4.6.1</b>	Tabla de distribución en el sustrato con NPs bimetálicas.	
<b>4.9.1.</b>	Tabla de distribución en el sustrato con NPs bimetálicas.	
<b>5.1.</b>	Muestra las variaciones que se hicieron durante la ablación láser (PLAL), en acetona, alcohol isopropílico y alcohol etílico NPs Ag/Ti.	
<b>5.1.1</b>	Muestra los parámetros utilizados que se hicieron durante la ablación láser (PLAL), en acetona, alcohol isopropílico y alcohol etílico.	
<b>5.1.2</b>	Muestra las variaciones que se hicieron durante la deposición electroforética (EPD), utilizando la solución con coloidales Ag/Ti.	

<b>5.1.3</b>	Distribución en el sustrato aluminio con NPs bimetálicas Ag/Ti.	
<b>5.2.2</b>	Tabla de distribución en el sustrato de obleas de Silicio con NPs bimetálicas Ag/Ti.	
<b>5.3.2</b>	Tabla de distribución en el sustrato de Acero con NPs bimetálicas Ag/Ti.	

# Capítulo 1

## Nanopartículas bimetálicas.

### 1.1 Introducción

Los metales son uno de los materiales más usados en la vida diaria no es de extrañarse que en la industria su producción principal sea este material, que lo podemos encontrar en casi todo como en utensilios de cocina, herramientas manuales, en dispositivos electrónicos, materiales para la construcción, hasta en algunas prótesis para el cuerpo humano esto es debido a su alta resistencia, su maleabilidad, conductividad eléctrica, su capacidad calorífica, su prolongada vida útil, entre otras características que nos ofrecen los metales. Es por eso que, hay un gran interés en él y sus grandes avances científicos que se le han hecho en este material es tal que se ha llegado a poder cambiar y mejorar las propiedades que este posee, haciendo de los metales el material idóneo para cualquier tipo de actividad. Sin embargo, muchas veces se cree que este material puede ser mejor de los que ya es, que los deseos de alcanzar el éxito son grandes, optimizando no sólo las propiedades que este posee, sino que también la producción y la extracción de este material, con el fin de acortar tiempo, presupuestos y desde luego buscar el método más efectivo, cosa que muchas empresas buscan incansablemente.

En la actualidad se maneja que México es uno de los mayores exportadores de metales a nivel mundial según la INEGI (instituto nacional de estadística y geografía), en los cuales este se destaca más por la plata aportando un 17% del total , el oro, el cobre, el plomo y el

zinc, dicho lo anterior, hace de México uno de los mejores productores y exportadores de metales, es por ello que nuestro enfoque es hacia los metales y esta investigación va dirigida a la industria productora de metales en México.

Un metal por si solo es muy bueno y por lo general ese es el enfoque de la industria productora de metales, al solo dirigir su atención primordial a la obtención de un metal, y cuando hablamos de dos metales la mayoría piensa en doble trabajo, ya que su producción y maquinado no sería cosa sencilla, la mayoría de las veces llegamos a confundir que al incluir otro metal con otro, hablaríamos de alguna aleación, lo que llegaría a implicar que los dos metales llegarían a mezclarse para hacer uno solo, pero no es así, ya que estamos hablando de un blanco bimetálico, en el que ambos metales se juntan para formar uno solo, pero no llegan a mezclarse, conservando su estructura cristalina característica, en esta tesis nos apoyaremos en el uso de un blanco bimetálico y algunos métodos sencillos pero muy efectivos para poder obtener nanopartículas bimetálicas.

Las nanopartículas bimetálicas, tal y como lo dice su nombre es una pieza que posee dos partes de metales que llegan a coexistir en uno solo. La mayoría de los blancos bimetálicos son de metales nobles, ya que estos no se llegan a mezclarse, como normalmente se cree, ya que ambos metales conservan su estructura cristalina característica.

Se sabe que un metal estando en bulto tiene unas propiedades que han sido estudiadas o se manejan debido a su manipulación y producción, sin embargo a escala nanométrica llega a cambiar mucho sus propiedades, es por eso que , queremos saber cómo es el comportamiento de las nanopartículas bimetálicas, y cabe señalar que se sabe cómo son las nanopartículas de oro y de plata, las aplicaciones más comunes, sus propiedades y usos, pero no se tiene un registro de nanopartículas

obtenidas de un blanco bimetálico de Ag/Au y Ag/Ti por métodos sencillos.

Estas nanopartículas serán caracterizadas por diferentes métodos y etapas con el fin ratificar que en efecto si hay nanopartículas bimetálicas por ejemplo, como el análisis de la solución en la que se hará la ablación láser para corroborar que las nanopartículas llegaron a desprenderse del blanco bimetálico por medio UV- Vis, un análisis superficial que nos manifieste sobre la existencia de estas nanopartículas en diferentes sustratos conductores mediante SEM, un análisis topográfico y la distribución de las nanopartículas en el sustrato mediante EDS y un análisis que nos permitirá si las nanopartículas llegaron a reaccionar con el sustrato o con algún agente externo.

Al depositar las nanopartículas bimetálicas en algún sustrato conductor o metálico estaríamos duplicando las propiedades tanto de nuestro sustrato metálico como el de las nanopartículas en uno solo, generando una gran variedad de aplicaciones.

Es por eso que en este trabajo de tesis a nivel de maestría el enfoque principal será en poder obtener nanopartículas bimetálicas haciendo uso de técnicas sencillas tanto como en su síntesis y en su deposición, pero también poder explicar qué fenómeno se da durante todo el proceso. Un recubrimiento cumple dos funciones que son de proteger y el de ayudar a el paso de electrones. El estudio de recubrimientos se ha dado todo el tiempo, solo que a veces pasa algo desapercibido al estar acostumbrados a que las cosas se hacen de forma mecánica, sin considerar la ciencia y los efectos que estos recubrimientos producen.

Al obtener algo nuevo tendemos a querer averiguar cada vez más, buscando siempre sus ventajas y desventajas, tratando siempre ir depurando cada vez más las desventajas para poder afirmar sin temor a dudas o algunos problemas que puedan surgir, esta última parte se espera avanzar más y hacer estudios detallados en el Doctorado.

## 1.2 Bimetálico

Un blanco bimetálico a diferencia de un blanco monometalico, es un material que está compuesto por dos elementos metálicos nobles. Este es ampliamente mejor, debido a que ambos metales coexisten en un solo blanco metálico que lo convierten doblemente mejor y que puede suplir las necesidades mejor que un monometal, el cual solo está constituido de un solo metal tal y como lo dice su nombre. Incrementando así sus aplicaciones y sus propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas [1].

## 1.3 Nanopartículas

Una nanopartícula, se define como una partícula de cierto material, pero en escala nanométrica [2], y cabe señalar que el interés en el mundo [3] nano mucho debido a que un material, se comporta de una diferente forma estando en bulto, pero a escala nanométrica, su comportamiento es diferente y muchas ocasiones mejor ya que adquiere diferentes propiedades que lo hacen mejor, es por eso el enorme interés y el estudio que se le hacen a estos materiales. Esta escala de tamaño se corresponde, por ejemplo, con macromoléculas orgánicas como los polímeros o los dendrímeros; proteínas; micela o vesículas formadas por moléculas pequeñas que se autoorganizan; nanopartículas inorgánicas, etc. Dentro de estas últimas, las nanopartículas de metales, de óxidos metálico o de compuestos basados.

En metales se muestran interesantes propiedades biológicas, ópticas, magnéticas, electrónicas, catalíticas, etc. Que, en general, se relacionan con el tamaño y la forma de los nuevos materiales y pueden ser interesantes desde el punto de vista de su aplicación práctica. Así, las propiedades únicas que muestran las nanopartículas metálicas

proviene de la alta relación superficie: volumen, del confinamiento cuántico del movimiento electrónico en partículas semiconductoras de la resonancia de plasmones superficiales en algunas partículas metálicas o del superparamagnetismo en nanomateriales magnéticos.

#### **1.4 Nanopartículas bimetálicas**

Estas existen a partir de un blanco bimetálico, son llamadas nanopartículas, ya que estas se encuentran en el tamaño nanométrico, gracias a su pequeño tamaño estas pueden estar presentes en un elemento o aleación, sin llegar a ser percibidas por el ojo humano, debido a esto, las nanopartículas no llegan a impedir que el material cumpla su función primordial, permitiendo que pueda llevar a cabo su función secundaria [1].

Ahora las nanopartículas bimetálicas, como ya lo hemos definido antes, son partículas a escala nanométrica, pero son de un blanco bimetálico, cuyo blanco puede estar constituido de dos metales, siendo en este caso de dos metales nobles, los cuales tienen una alta conductividad eléctrica, son muy resistentes a la corrosión, son biocompatibles y excelentes antibióticos, para el tratamiento de enfermedades [4].

Los materiales bimetálicos a escala nanométrica modifican sus propiedades principalmente por efectos geométricos y/o por efectos electrónicos. El efecto geométrico se refiere a un número finito de átomos de los dos metales en una orientación geométrica específica que se requiere para mejorar algún proceso, es decir, la existencia y distribución de dos tipos de átomos metálicos en la superficie de la nanopartícula bimetálica puede influir en la manera en que el material interactúa con su entorno. El efecto ligando o electrónico, en general, se refiere a la modificación de la distribución de la densidad electrónica como consecuencia de la formación de enlaces mezclados. De hecho, no se puede variar la composición de la superficie del material sin afectar tanto

la estructura electrónica como la geométrica de los átomos individuales constituyentes en la superficie de la nanopartícula bimetálica.

## **1.5 Nanopartículas de plata y oro.**

A lo largo de la historia las nanopartículas de plata y oro han sido de gran interés debido a que son altamente biocompatibles y son muy efectivos al tratar enfermedades y como antibióticos. También soy altamente conductores de electricidad, por lo que se usan también para la fabricación de semiconductores.

Las nanopartículas de oro en algunas aplicaciones biomédicas son usadas para generar calor sobre un célula tumoral, ya que estudios demuestran que las células que producen el cáncer, tienden a reducirse cuando las nanopartículas de oro comienzan aparecer y a producir calor, no obstante las nanopartículas de oro también son usadas como biosensores, ya que pueden detectar ADN que no correspondan al sistema del ser vivo, es decir son muy eficaces al momento de la detección de una enfermedad severa [5].

Por otro lado, las nanopartículas de plata tienen diversas aplicaciones, la mayoría son en la rama médica y en reacciones catalíticas. Se conoce bien que la plata tiene propiedades bactericidas desde el siglo XIX, debido a que las nanopartículas de plata en el rango de tamaño 1-10 nm, llega a introducirse dentro de la bacteria y llega a comenzar a realizar su trabajo de descomposición de la misma, causando que la bacteria en sí, no logre ni reproducirse, ni comenzar a interactuar con alguna célula del organismo [6].

Hay estudios en los que sustentan que las nanopartículas en el rango de 1-10 nm, son más efectivas cuando se requiere combatir bacterias de esta índole, no obstante, cuando se sintetiza nanopartículas de plata en una atmósfera de nitrógeno no presentan actividad bactericida [7]. El uso de nanopartículas de estos materiales, cada vez llaman el interés de la

comunidad científica, dando así cavidad a nuevas investigaciones sobre estas y de paso, abre la brecha para poder realizar más pruebas en muchos y diferentes sustratos de diferente composición y como siempre buscando el avance e innovación de los materiales en la industria.

El enfoque claro de este trabajo es directamente con los metales, siendo estos muy buenos conduciendo la electricidad, lo que llama la atención para la creación de algunos sensores, diodos emisores de luz, al utilizar estas nanopartículas metálicas como agentes de ayuda que facilitan el trabajo deseado [8].

## **1.6 Hipótesis**

El desarrollo de recubrimientos de nanopartículas bimetálicas mediante la ablación láser (PLAL) y deposición electroforética puede resultar con diferentes morfologías y propiedades

## **1.7 Objetivo general**

Síntesis de nanopartículas bimetálicas mediante ablación con láser y sus recubrimientos sobre diferentes sustratos conductores mediante deposición electroforética.

## **1.8 Objetivos específicos**

- Síntesis de nanopartículas bimetálicas de Au/Ag y Ag/Ti por ablación con láser Nd: YAG.
- Variar los solventes durante la ablación láser (PLAL).
- Caracterización de nanopartículas bimetálicas por medio de las técnicas de TEM, UV-Visible y XPS.
- Obtener recubrimientos de nanopartículas bimetálicas por medio de la deposición electroforética.

- Caracterización de los recubrimientos por medio las técnicas de SEM y XPS.
- Mediante la variación de parámetros experimentales (voltaje, tiempo y solventes) generar revestimientos en diferentes sustratos conductores.
- Analizar los datos obtenidos y caracterizar la película con nanopartículas bimetálicas.

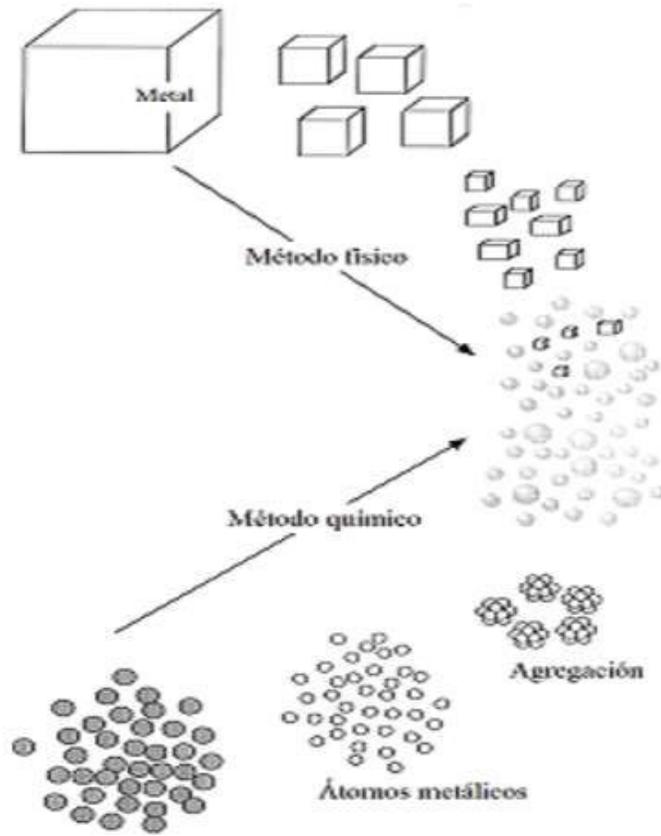
## CAPÍTULO 2

### **Nanopartículas bimetálicas: síntesis y propiedades.**

#### **2.1 Síntesis**

Los métodos de síntesis de nanopartículas se pueden clasificar en dos tipos: métodos físicos y métodos químicos, los métodos físicos que a menudo involucran la deposición de vapor, consisten en subdividir los precursores macroscópicos a nanopartículas [9]. Los procedimientos químicos empiezan con la reducción de iones metálicos a átomos y como siguiente paso se efectúa la agregación controlada de átomos; la cual se lleva a cabo agregando surfactantes, polímeros o moléculas que sirven como estabilizantes o moldes [7] los métodos químicos tienen mayor importancia desde el punto de vista de la producción masiva de nanopartículas, además los métodos químicos permiten controlar el tamaño y forma de las nanopartículas y son más económicos, a continuación se mencionan a detalle técnicas empleadas.

Para la obtención de NPs bimetálicas, durante este proyecto nos enfocaremos en el método físico, ya que irradiaremos un haz de luz láser a un blanco bimetálico y a partir de ese proceso, desprendemos pequeñas partículas que estarán a escala nanométrica y serán conocidas como NPs bimetálicas.



**Figura 2.1.1.** Esquema ilustrativo de la preparación de nanopartículas metálicas en los métodos anteriormente mencionados [10].

## 2.2 Ablación láser

La ablación láser en medio líquido (PLAL), es una de las técnicas más estudiadas y más utilizadas para la sinterización de materiales, desde el año 1960, después de la inversión láser de rubí. para la creación de recubrimiento de NPs bimetálicas de metales nobles, para este proceso experimental se utilizó, para crear recubrimiento de NPs bimetálicas [7].

Al implementar diferentes blancos cuya composición es diferente (Ag/Au y Ag/Ti), podemos obtener recubrimiento de NPs bimetálicas a partir de ellos, sin importar los parámetros que varían, tales como, la distancia

focal (para variar la energía por área (fluencia)), el tiempo de la ablación y duración de pulso [11].

También gracias a esta técnica se pueden producir una alta gama de recubrimiento de NPs bimetálicas que las podemos encontrar superconductores de alta temperatura, metales, óxidos, cerámicos y carbono tipo diamante (DLC, Diamond like Carbon), el recubrimiento de NPs bimetálicas tienen una enorme variedad de aplicaciones, como, por ejemplo, de dispositivos semiconductores, electrodos y recubrimientos resistentes al desgaste.

El mundo nano a llamado mucho la atención de los investigadores y científicos de tal forma que se ha convertido en el auge para el desarrollo de nuevos nanomateriales siendo este último el tema de mayor relevancia en programas nanotecnológicos. Los materiales a nanoescala son empleados actualmente en aplicaciones electrónicas, magnéticas, optoelectrónicas, biomédicas, farmacéuticas, energéticas, cosméticas, catalíticas y de materiales. Las áreas que producen grandes ingresos y hacen uso de nanopartículas son el refinamiento químico-mecánico, cintas magnéticas, protectores solares, soportes automotrices catalíticos, bio-etiquetados, recubrimientos electro-conductores y fibras ópticas. Materiales ordinarios como el carbono y el silicio, cuando son reducidos a tamaños nanométricos, en ocasiones presentan características novedosas e imprescindibles tales como, dureza muy alta, reactividad química, conductividad eléctrica y otras características que el mismo material voluminoso no posee.

En la ablación láser, existen dos métodos y ambientes en la que este proceso se lleva a cabo, que son ablación láser en gases y ablación láser en medio líquido, con la finalidad de que su efecto pueda ser transferido a los blancos que serían irradiados por él. Para poder entender más sobre estos procesos y cuál sería su diferencia daremos detalle de cada uno de ellos, resaltando y argumentando más sobre la ablación láser en

medio líquido ya que fue en esta donde se dio todo el proceso experimental.

### **2.3 Ablación láser en gases**

Generalmente la PLA, se lleva a cabo en vacío o en una atmósfera controlada con un gas a baja presión. Para la ablación usando un láser de nanosegundos, la expulsión del material es probablemente denominada por procesos térmicos. En caso de la ablación con pulsos de láser más largos hay suficiente tiempo para que la onda térmica se propague dentro del blanco y así crear una capa relativamente gruesa de material fundido [12]. Sin embargo, para la ablación de usando pulsos de láser ultra-cortos existe un mecanismo de ablación diferente al de la ablación por pulso de nanosegundos. La interacción de pulsos ultra-cortos laser-material generalmente no está en equilibrio y el calentamiento, formación de la punta de plasma y la expulsión de material ocurren después del pulso láser [13].

Durante la interacción de pulsos láser cortos con blancos metálicos, la energía del láser es absorbida por los electrones libres, los cuales la transfiere al sólido a través de vibraciones de la red atómica [14]. La intensa difusión térmica de las especies dentro de la pluma de plasma puede resultar en colisiones, agregados y posteriormente en la condensación de especies, o transformación de hace tal como la formación de nuevas moléculas.

La última fase de evolución de la pluma de plasma creada por PLA es su termalización en vacío o en el gas del ambiente lo que resultará en una aplicación diferente del material preparado. Naturalmente, las características del sustrato (superficie, estructura y temperatura), y el carácter del gas ambiente (temperatura y grado de ionización), puede tener una influencia importante sobre la estructura cristalina de los productos obtenidos por PLA. Adicionalmente, es de notar que para

ciertos propósitos las reacciones químicas importantes se llevarían a cabo en la transformación y condensación de la pluma de plasma cuando la PLA se lleva a cabo en un gas ambiente diluido, y la interfase entre la pluma y el gas ambiente es la región en que ocurrirán las reacciones químicas [15].

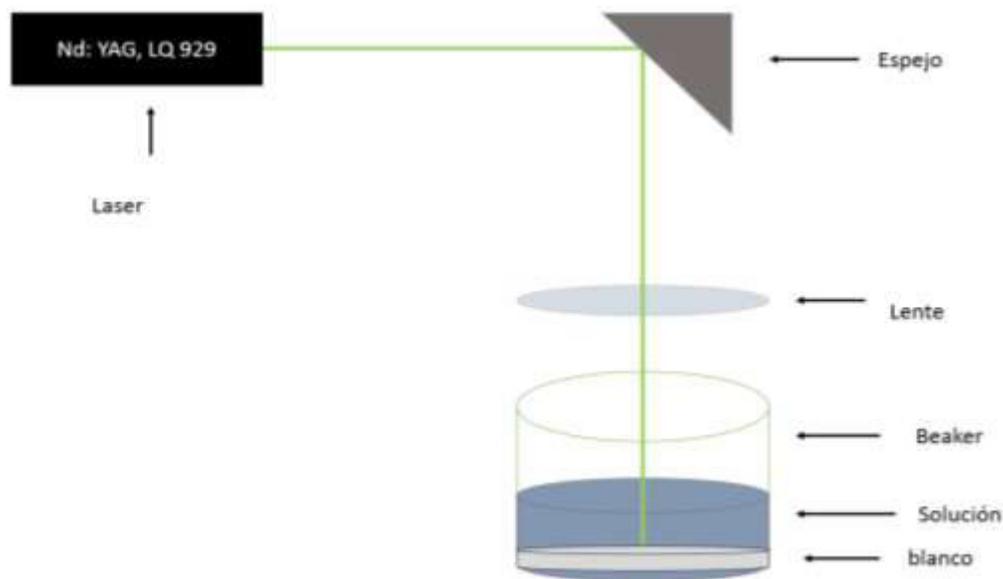
## **2.4 Ablación láser en medio líquido**

Nanoestructuras tales como partículas, alambres y tubos se han vuelto el foco de intensos estudios debido a sus aplicaciones únicas en química y física microscópica y la fabricación de dispositivos a nanoescala. Por consiguiente, para obtener muchos bloques de construcción (building blocks) de tamaño nanométrico, muchos procesos de auto ensamblaje (self-assembly) y síntesis han emergido en los últimos años. De forma similar, la ablación láser de sólidos en un líquido abrió una ruta singular para la síntesis de nanoestructuras. Como resultado, en años recientes ha habido un rápido aumento de estudios sobre la formación de nanoestructuras por medio de esta técnica. Una amplia variedad de materiales cristalinos, entre los que se incluyen diamantes y materiales relacionados, metales elementales, aleaciones, óxidos y nitruros, han sido sintetizados por ablación láser en líquidos.

El empleo de la ablación láser en una interfase sólido-líquido fue reportada primero por Patil y colaboradores en 1987, quienes emplearon un láser pulsado para hacer ablación sobre un blanco de hierro puro en agua para formar oxidados de hierro con fases metaestables. Este método es conocido como Ablación Láser en Medio Líquido (PLAL), en el cual un blanco sólido es sumergido en un medio líquido y el haz del láser es enfocado a través del líquido hasta la superficie del blanco. Ogale [15] logró extender el potencial del (PLAL) para modificar la superficie de metales, tal como oxidación metálica, nitruración y carburizado. Este trabajo permitió una innovación para el procesamiento

de materiales basados en la ablación láser de sólidos en varios líquidos. Wang y colaboradores [16], de igual forma Yang y colaboradores [17] estudiaron la formación de nanocristales de diamante haciendo ablación sobre un blanco de gráfico sumergido en agua y etanol utilizando un láser de Nd: YAG. Ellos caracterizaron la estructura y morfología cristalina de nanocristales de diamante.

La síntesis de metales nobles por (PLAL) comenzó a ser estudiada intensamente debido a sus aplicaciones como catalizadores. Dolgaev y colaboradores [17] sintetizaron nanodiscos de Au y Ag por medio de la ablación de blancos de Au y Ag sumergidos en distintos líquidos con láser de vapores de Cu, en los cuales el diámetro de los nanodiscos va de 10-60 nm y su grosor es de apenas unos cuantos nanómetros. Por otro lado, nanopartículas de Ti y Si [18] fueron preparadas por ablación láser de blancos de Ti y Si en varios líquidos. Adicionalmente, nanopartículas de Ni y Co fueron preparadas por ablación láser de blancos de Ni y Co sumergidos en una solución orgánica (etilenglicol).



**Figura 2.2.1.** Diagrama esquemático del proceso de ablación láser en medio líquido (PLAL).

## **2.5 Caracterización**

Es el proceso con el cual se hacen las mediciones de una pieza, y a partir de esas mediciones podemos decir con seguridad que es lo que sucede con nuestra pieza, identificación algunos elementos presentes en el sustrato. También podemos decir, que la caracterización aparte de la identificación de algunos elementos, también es usado para el análisis minucioso de las piezas a dimensiones nanométricas, es decir, a dimensiones que son imperceptibles por el ojo humano.

## **2.6 Caracterización de partículas bimetálicas**

Para una partícula bimetálica, lo que llama más la atención es la forma, en la que se mezclan dos metales para poder en uno solo [19]; ya que las propiedades individuales de dos metales, llegan a fusionarse, haciéndolo mejor en muchos sentidos, aumentando de gran manera el interés de poder investigar y la viabilidad que este proporciona al trabajar con él.

Debido a la escala en que se encuentran las nanopartículas bimetálicas, es que se usan instrumentos y máquinas de alta precisión para poder caracterizarlas, algunos procesos de caracterización son rápidos y otros son lentos, sin embargo cada una de las técnicas de caracterización tiene su finalidad, en la tabla 1.1, se enuncia cada una de las técnicas que se utilizan para para la caracterización de las nanopartículas, con su respectiva descripción la cual nos facilita la orientación en dicho proceso, considerando que en varias ocasiones como ya se ha mencionado, es algo tardado, sin embargo, los avances del hombre en la búsqueda de la innovación en la ciencia, es siempre acortar tiempos y hacer el proceso lo más eficiente que se pueda.

**Tabla 2.6.1** Técnicas de caracterización de Nanopartículas y la información que proporcionan.

<b>Técnica Utilizada</b>	<b>Propiedad determinada</b>
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	Tamaño y forma de partícula, cristalinidad en la superficie.
Microscopía electrónica de barrido (SEM)	Tamaño de partícula, morfología superficial.
Microscopía de fuerza atómica (AFM)	Tamaño de partícula, morfología superficial.
Microscopía de efecto túnel (STM)	Tamaño de partícula, morfología superficial.
Difracción de rayos X en polvos (XRD)	Fases cristalinas y/o cristalinidad.
Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)	Composición de fases, análisis de la nanoestructura (forma, tamaño y estructura interna).
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	Energía de enlace de los electrones, estado de oxidación, composición química de la superficie.
Espectroscopia de emisión de rayos X (XES)	Banda prohibida, estructura de bandas electrónicas, distribución de la densidad de estados de los electrones de valencia.

Espectroscopia de absorción de rayos X (EXAFS)	Distancias, números de coordinación y especies de los vecinos del átomo absorbente.
Espectroscopia de absorción de rayos X (XANES)	Estados de oxidación formal y la química de coordinación del átomo absorbente.
Espectroscopia infrarroja de moléculas prueba adsorción (CO, por ejemplo)	Composición cuantitativa y cualitativa de los sitios de adsorción en la superficie.
Reducción a temperatura programada (TPR)	Estado de oxidación y reducibilidad de las especies presentes en la muestra.
Energía dispersiva de rayos X (EDX)	Análisis elemental de la superficie y del nanomaterial.

## 2.7 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las aplicaciones de la microscopía electrónica de transmisión (TEM), por sus siglas en inglés, en las investigaciones catalíticas se centran en torno a la evaluación de la forma de las partículas y la distribución de tamaños en los catalizadores metálicos soportados. El modo de operar de este tipo de microscopio es similar al del microscopio óptico, ya que la manera de actuar de un campo electromagnético sobre un haz de electrones es análoga a la acción de la lente de cristal sobre el haz de fotones. La imagen, sin embargo, se forma sobre una pantalla fluorescente [20].

Un microscopio electrónico de transmisión consta esencialmente de una columna, de integra el sistema de iluminación: cañón de electrones, lentes electromagnéticas (condensador, objetivo y proyectora), una

pantalla de proyección y una cámara fotográfica unida a ella, la muestra es colocada entre la lente condensadora y la lente de objetivo.

Emplea electrones acelerados entre 20 y 400 kV y presenta una amplificación hasta de 3 000 000 y una resolución máxima de 0.07 nm [21].

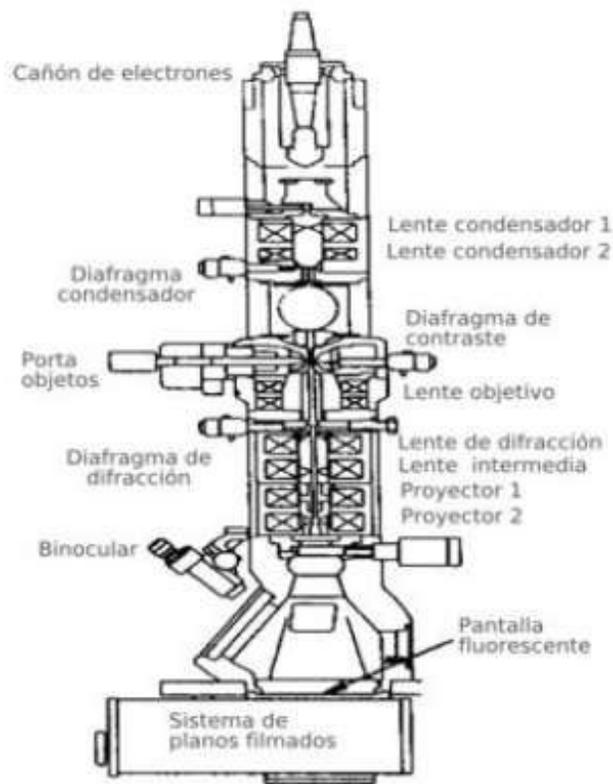
Cuando los electrones emitidos por el cañón interactúan con los átomos de la muestra, estos pueden sufrir dos tipos de dispersión: elástica (que no involucra la transferencia de energía al átomo), e inelástica (que sí involucra esta transferencia). Ambos tipos de electrones dispersados, que poseen información relacionada con la muestra, son enfocados con la lente de objetivo, después la imagen es amplificada al pasar por la lente proyectora hasta una pantalla de material fluorescente que brilla al recibir el impacto de los electrones. Debajo de la pantalla se sitúa la cámara que toma imágenes de la muestra [22].

El interior del microscopio debe de estar en vacío ya que el aire impide la movilidad de los electrones. Debido a que el haz de electrones atraviesa la muestra, esta debe de poseer un grosor delgado ( $<100$  nm), y lo suficientemente fuerte para ser estables y no volatizarse a causa del bombardeo en el vacío.

A pesar de que el TEM es un equipo perfecto para poder caracterizar una muestra, llega a tener dificultades, que en el camino se llegan a presentar es por ello que, debido a los progresos en las fuentes de emisión del haz de electrones, así como en los correctores de aberración, la microscopia de alta resolución (HRTEM) es capaz de producir imágenes de las nanopartículas con resolución sub-Ångström. Así, algunos defectos, como la distorsión, la dislocación y las distancias interatómicas del nanomaterial, se pueden observar a partir de imágenes HRTEM.

Para la preparación de la muestra de una solución con nanocoloides para el TEM es muy sencilla, ya que consiste en poder depositar una gota

de la solución con nanocoloides sobre la rejilla de cobre para el TEM recubierta de carbono y permitiendo la evaporación del solvente, de preferencia en una cámara de vacío [23]. A continuación, se presenta la Figura 2.7.1 esquemática del TEM mostrando alguno de los componentes que posee.



**Figura 2.7.1.** Esquema de microscopio electrónico de transmisión.

## 2.8 Espectroscopia UV-Visible

Una diferencia obvia entre las soluciones de nanocoloides a partir de un blanco bimetalico con NPs Ag/Au y con NPs de Ag/Ti, es su color que los caracteriza, a simple vista puede distinguirse entre ellos, sin realizar una caracterización o una microscopia, debido a que la solución con NPs de Ag/Au tiene un color violeta oscuro, debido a que una solución con solo

NPs de Au, es color rojizo y una solución con NPs de Ag, es amarilla y al combinar ambas soluciones, es lógico obtener una solución con el color violeta oscuro antes mencionado, de igual forma, sucede con una solución de un blanco bimetálico Ag/Ti, ya que una solución con nanopartículas de Ag adquiere una pigmentación amarilla y otra solución con NPs de Ti, tiene una pigmentación Amarillenta más fuerte y al combinar ambas soluciones obtenemos un color similar al de una solución de un blanco bimetálico NPs Ag/Ti. De esta forma el ojo humano funciona como un espectrómetro analizando la luz reflejada desde la superficie de un sólido o pasando a través de un líquido. Aunque vemos la luz solar (o luz blanca) homogénea o uniforme en color, en realidad está compuesta por un amplio rango de longitudes de onda de radiación desde el ultravioleta (UV), Visible e infrarrojo (IR), lo que conforma a las diferentes regiones del espectro electromagnético. Como se muestra a continuación en la Figura 2.8.1, los colores que componen la región visible pueden ser separados pasando la luz solar a través de un prisma, el cual actúa refractando la luz en distintos ángulos de acuerdo a su longitud de onda. La radiación electromagnética tal como la luz visible es comúnmente tratada como un fenómeno ondulatorio (Figura 2.8.2), caracterizado por una longitud de onda y una frecuencia. La longitud de onda es definida como la distancia entre máximos o valles adyacentes y suele ser dada en nanómetros, la frecuencia es el número de repeticiones por unidad de tiempo de cualquier fenómeno o suceso periódico, y usualmente es expresada en ciclos por segundo o Hertz (Hz). Las longitudes de onda de la región visible cubren un rango de aproximadamente 400 a 700 nm. La longitud de onda mayor corresponde al rojo y la menor al violeta. Las longitudes de onda de lo que percibimos como colores se sitúa en la región visible del espectro, tal y como se muestra en la Figura 2.8.3

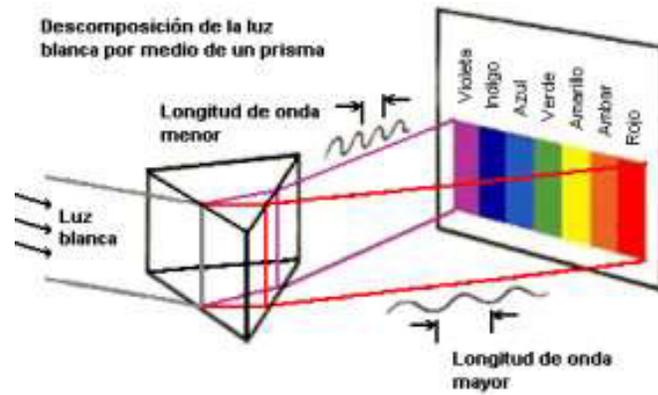


Figura 2.8.1 Descomposición de la luz pasando a través del prisma.

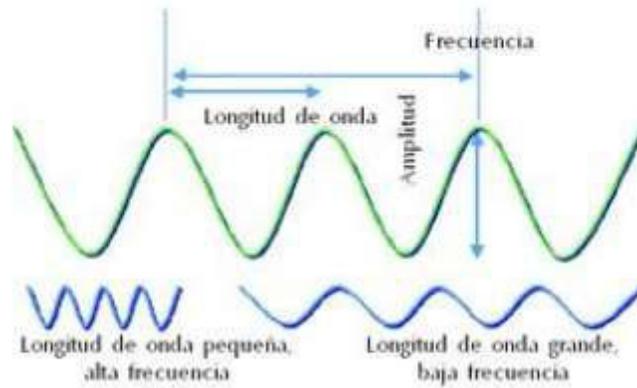


Figura 2.8.2 Fenómeno de ondas.

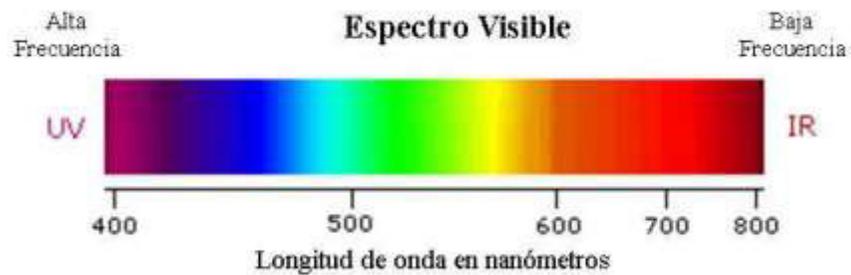


Figura 2.8.3 Longitudes de onda del espectro visible.



**Figura 2.8.4** Colores complementarios.

Cuando la luz pasa a través o es reflejada por una sustancia coloreada, una porción característica de la mezcla de longitudes de onda es absorbida y la luz restante asimila el color complementario de las longitudes de onda absorbidas. Esta relación se demuestra con la rueda de colores mostrada en la Figura 2.8.4. Aquí, los colores complementarios son diametralmente opuestos. Así, la absorción de la luz de 420 - 430 nm corresponde a una sustancia amarilla y la absorción de 500-520 nm la vuelve roja. El verde es el único que puede ser creado por la absorción cercana a 400 nm tanto como por absorción cercana a los 800 nm.

También cabe decir que la espectrometría UV-Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos con un alto grado de conjugación.

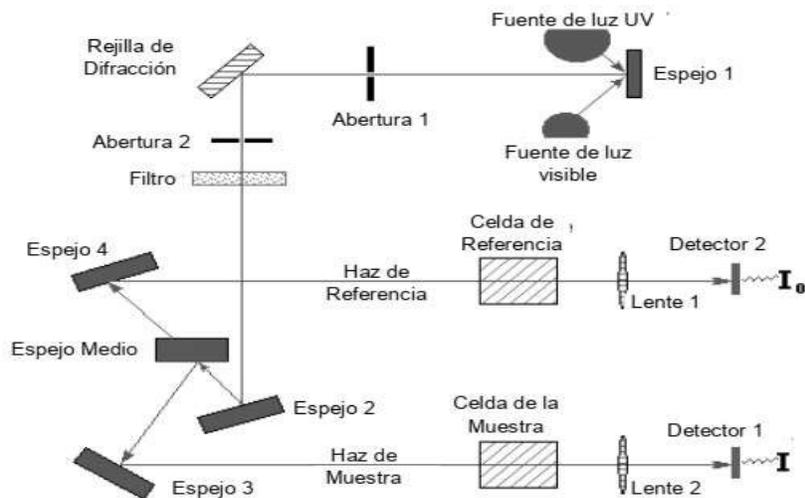
Las soluciones de iones de metales de transición pueden ser coloreadas (es decir, absorben la luz visible) debido a que los electrones en los átomos del metal se pueden excitar desde un estado electrónico a otro. El color de las soluciones de iones metálicos se ve muy afectado por la presencia de otras especies, como algunos aniones o ligandos. Por ejemplo, el color de una solución diluida de sulfato de cobre es muy azul;

agregando amoníaco se intensifica el color y cambia la longitud de onda de absorción máxima.

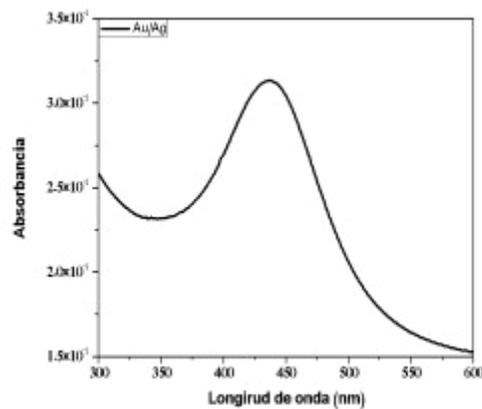
Los compuestos orgánicos, especialmente aquellos con un alto grado de conjugación, también absorben la luz en las regiones del espectro electromagnético visible o ultravioleta. Los disolventes para estas determinaciones son a menudo el agua para compuestos solubles en agua, o el etanol para compuestos orgánicos solubles. Los disolventes orgánicos pueden tener una significativa absorción de UV, por lo que no todos los disolventes son adecuados para su uso en espectroscopia UV. El etanol absorbe muy débilmente en la mayoría de las longitudes de onda. La polaridad y el pH del disolvente pueden afectar el espectro de absorción de un compuesto orgánico. La tirosina, por ejemplo, aumenta su máximo de absorción y su coeficiente de extinción molar cuando aumenta el pH de 6 a 13, o cuando disminuye la polaridad de los disolventes[24].

El funcionamiento de este instrumento es sencillo, un haz de luz de una fuente de luz visible o UV es separado en sus longitudes de onda por un prisma o una rejilla de difracción, cada haz monocromático (una sola longitud de onda) a su vez se divide en dos haces de igual intensidad por medio de un dispositivo de espejos. Un haz, el haz de la muestra, pasa a través de un contenedor transparente pequeño (celda) que tiene una cierta cantidad del compuesto a estudiar en un solvente transparente en un solvente transparente. El otro haz, la referencia, pasa a través de un contenedor similar, pero este solo contiene el solvente empleado. Las intensidades de estos haces de luz son entonces medidas por detectores electrónicos y comparadas. La intensidad del haz de referencia, la cual no debe sufrir absorción, es definida como  $I_0$ . La intensidad del haz después de pasar a través de la muestra es definida como  $I$ . después de un periodo corto de tiempo, el espectrómetro analiza automáticamente todas las longitudes de onda de la forma descrita. La región ultravioleta

analizada normalmente va de 200 a 400 nm, y la porción visible va de 400 a 800 nm; aunque existen equipos que poseen un rango más amplio. Un diagrama de los componentes de un espectrómetro UV-Vis típico se muestra en la Figura 2.5.5



**Figura 2.8.5** Diagrama esquemático de un espectrómetro UV-Vis [25].



**Figura 2.8.6** Espectro de UV-Visible de nanocoloides de NPs bimetálicas de Au/Ag en una solución de acetona.

## **2.9 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microanálisis de rayos X (EDS).**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánico, proporcionando información morfológica del material analizado. A partir del se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características: con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. Partiendo del punto de que la Microscopía Electrónica de Barrido utiliza electrones para poder producir una imagen, la mayoría de los equipos de SEM convencionales requieren de muestras que sean eléctricamente conductoras, pero también existen equipos de SEM ambientales, los cuales pueden emplearse para observar muestras no conductoras e incluso húmedas, pero el equipo de SEM común requiere una muestra conductora ( en el caso de los metales, que son conductores, no requieren preparación para poder ser observados); para observar muestras que no son conductoras, tal es el caso de cerámicos o plásticos, se cubren la muestra un recubrimiento de un material conductor [26]. esto se lleva a cabo empleando una evaporadora.

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: un detector de electrones secundarios, su función principal es poder proporcionar una imagen superficial de la muestra , en donde, los electrones no van con suficiente

energía para penetrar la muestra , pero si con la suficiente para poder impactar en la superficie de la muestra y con la suficiente fuerza de salir hacia el detector y proporcionarle la información necesaria para que pueda producir una imagen.

También cuentan un detector de electrones retrodispersados, ya que estos electrones llegan a introducirse en la pieza y logran salir con la suficiente fuerza hacia el detector y dar información sobre la composición de la pieza y la topografía en la superficie de la misma.

Y desde luego constan de un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 keV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz de se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma de realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. A continuación, se muestran unas imágenes, destacando la función del SEM y algunas de sus partes [25]. Al excitar la muestra con el haz de electrones también se producen rayos X. puesto que cada átomo emite este tipo de radiación con una energía diferente, analizando la señal emitida se puede conocer los distintos elementos que componen la muestra, pudiendo conocer por tanto la composición de la misma, en esta tesis hemos utilizado la técnica de espectroscopia de dispersión de energías (EDS).

Para los estudios de microscopia, al realizarse en SEM, se deben de preparar de la misma manera, ya que en algunos casos hay máquinas de SEM que tienen el EDS integrado, permitiendo así hacer un análisis superficial y un análisis de micrografías, y desde luego un análisis de mapeo sobre el sustrato, para poder observar de una mejor manera, la

distribución que se llega a obtener y en qué zonas podemos encontrar altas concentraciones de nanopartículas Bimetálicas.

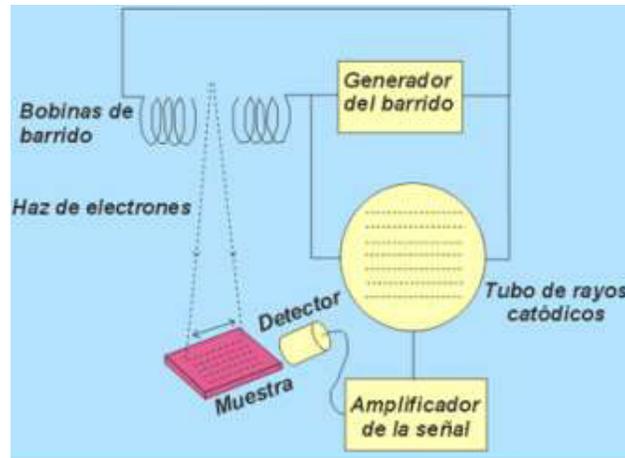


Figura 2.9.1 Esquema del funcionamiento del SEM.

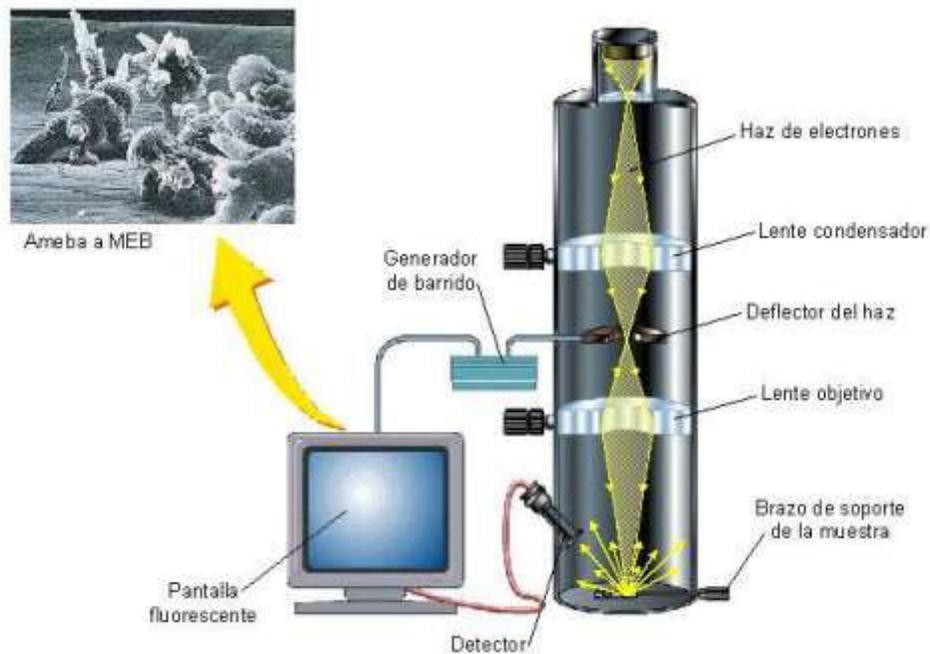
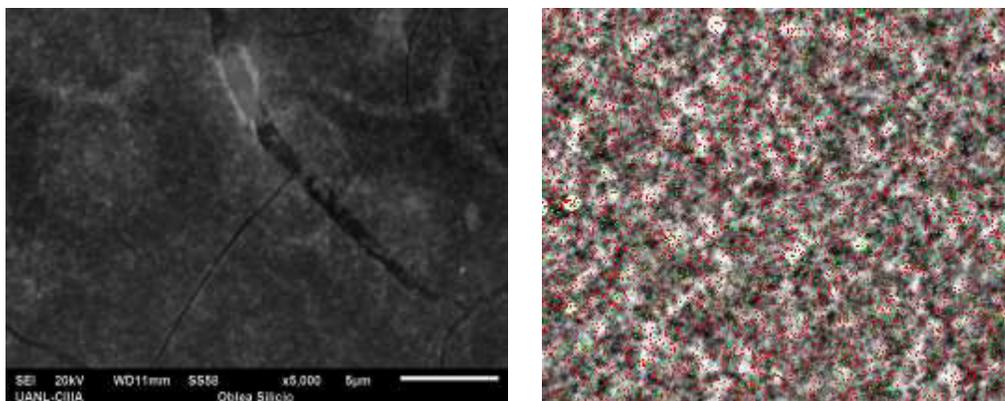


Figura 2.9.2 Microscopio electrónico de barrido (SEM).



**Figura 2.9.3** Imagen obtenida de microscopía electrónica de barrida (SEM) y microanálisis de rayos X (EDS).

## **2.10 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).**

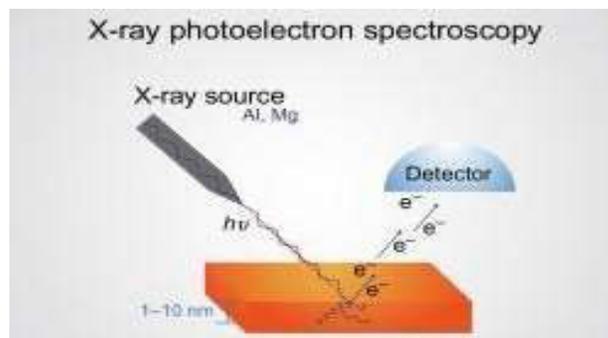
La técnica XPS permite el análisis cuantitativo y cualitativo de todos los elementos, excepto el hidrógeno. Este procedimiento analítico también se conoce popularmente como ESCA, o espectroscopia electrónica para análisis químico. La incidencia de un fotón de energía  $h\nu$  sobre los átomos situados más superficialmente en la muestra provoca, por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones, en una energía de ligadura.

Esta técnica nos proporciona un análisis químico sobre un sustrato enfocándose en la parte superficial del este mismo. La caracterización por XPS es una caracterización superior a la de un SEM o un TEM, debido a que este análisis va más allá de una vista superficial o una vista a una NPs, esta técnica relaciona las nanopartículas depositadas y al sustrato, proporcionando una lectura en forma de gráfica para su interpretación. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. Esta técnica también es catalogada dentro de las técnicas analíticas de espectroscopias electrónicas, denominadas de este modo porque mide electrones y debido a su análisis de alta precisión es demandada por los investigadores para muchos de sus análisis.

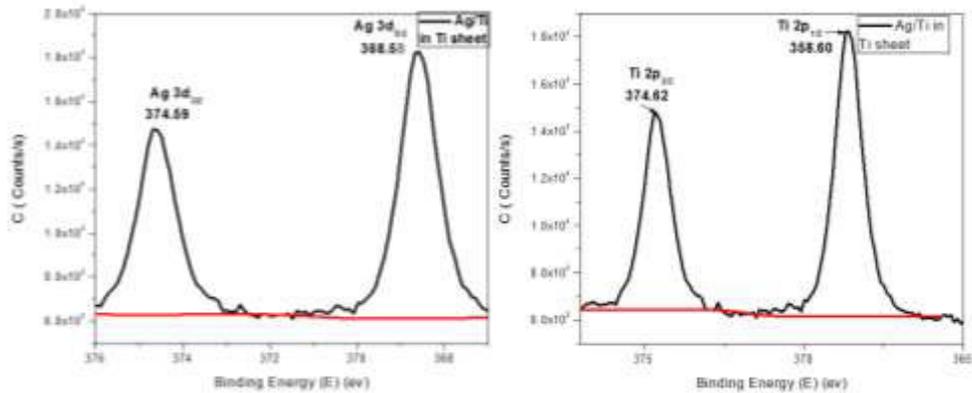
La gran potencia de esta herramienta de trabajo se vislumbra en las siguientes aplicaciones, realizadas en los primeros 10 nm de una superficie:

- Identificación de todos los elementos presentes (excepto el H, He) en concentraciones mayores al 0.1%.
- La determinación semicuantitativa de la composición elemental de la superficie (error  $< \pm 10\%$ ).
- Información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc.
- Información de grupos orgánicos utilizando reacciones de reprivatización.
- Perfiles de profundidad de 10 nm no-destructivos y destructivos de profundidades de varios cientos de nanómetros.
- Variaciones laterales en la composición de la superficie.
- Estudio sobre superficies hidratadas (congeladas).

Cuando ningún electrón ha sido emitido por el átomo, se debe a que la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja. Cuando aumentamos gradualmente la energía del fotón se comienza a observar la fotoemisión de electrones del átomo. Una vez superada a frecuencia umbral, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación (mayor número de fotones de alta frecuencia de excitación).



**Figura 2.10.1** Funcionamiento de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).



**Figura 2.10.2** Imagen de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) de nanopartículas de Ag/Ti.

## 2.11 Deposición Electroforética (EPD)

La deposición electroforética, mejor conocida por sus siglas en inglés (EPD). Es un método de deposición sencilla, y un método muy rápido, de ahí su interés tanto en la industria de materiales como en la parte científica. La deposición electroforética (EPD) fue conocida en el año 1808 por el científico ruso Ruess el cual logró observar el movimiento de partículas en un campo inducido en agua. Sin embargo, el primer uso práctico de esta técnica fue en 1933 cuando se patentó en Estados Unidos la deposición de partículas de thoria en un cátodo de platino como emisor para la aplicación de tubos de electrones. Aunque es una técnica sencilla, aun así no quitado el interés de la comunidad científica, es por ellos que se hacen exhaustivas investigaciones sobre su funcionamiento y su mecanismo para poder esclarecer más y dar una idea cada vez más clara [20]. Para esta técnica se necesita fundamentalmente una corriente de voltaje que sea continua, es por ellos que recomienda realizar experimentos en un área con muy buenas instalaciones eléctricas y evitar caídas de voltaje o corrientes parásitas, que puedan entorpecer el proceso de EPD, desde luego es necesario el uso de electrodos y de sus tratos conductores, que el sustrato sea conductor es la principal condición que esta técnica propone y exige para que la deposición se realice de forma correcta.

Es muy común confundir esta técnica (EPD) con otra técnica (ELD), ya que como el mecanismo es el mismo, la mayoría de las personas lo consideran igual pero no es así, ya que en la deposición electroforética (EPD) lo que sucede realmente es que hay un deposición de partículas que están suspendidas en una solución, en cambio en un celda galvánica (ELD), hay una transferencia de iones o sales, cabe señalar que estos iones o sales no se encuentran suspendidas en la solución , ya que estas se llegan a depender de un electrodo que funciona como ánodo y llegan a transferirse a otro que debe de ser su contraparte mejor conocida como cátodo. En la deposición electroforética nuestro ánodo sería la solución y nuestro cátodo sería un electrodo, en el cual se hará la deposición de estas partículas suspendidas en la solución [27].

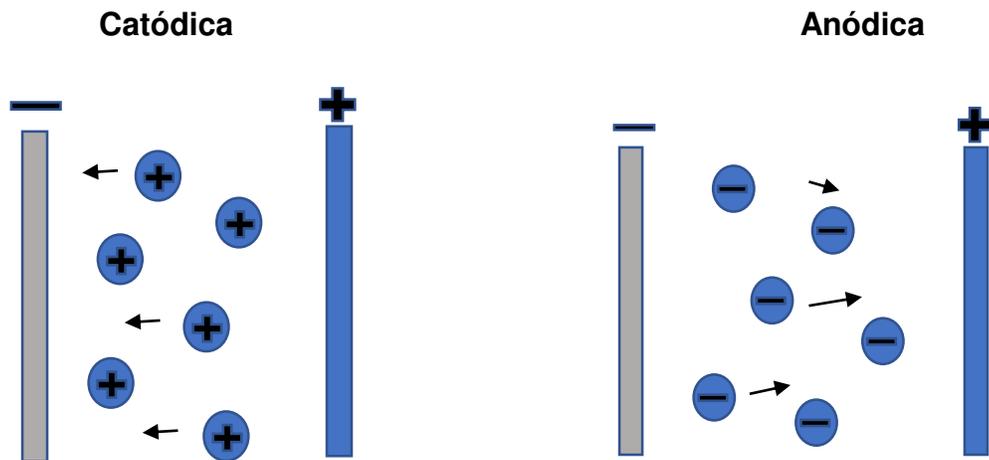
**Tabla 2.11.1.** Descripción y características de la técnica de electrodeposición.

<b>Propiedad</b>	<b>Celda galvánica</b>	<b>Deposición electroforética</b>
Movimiento de especímenes	Iones	Partículas sólidas
Transferencia de carga en la deposición.	Ion reducción	Ninguno
Conductancia requerida del medio líquido	Alta	Baja o poca
Solución requerida o preferida	Agua	Orgánica

También la deposición electroforética ofrece importantes ventajas en la deposición de compuestos complejos y laminados cerámicos, debido a que esta técnica es muy factible para su operación, por ello que la creación para diferentes aplicaciones como película gruesa de la silicona[28], membrana de zeolita a nano escala, recubrimiento de hidroxiapatita en sustratos metálicos para aplicaciones biomédicas

materiales luminiscentes, películas superconductoras de alta  $T_c$  [29], electrodos de difusión de gases y sensores [21], compuestos de multicapas, compuestos de matriz de vidrio y cerámica por infiltración de cerámica partículas sobre tejidos de fibra [30], nanobarras de carbono [31], películas de nanotubos de carbonos [32], materiales piezoeléctricos [33], etc.

Sin embargo, no todo es positivo, ya que de igual forma esta técnica de deposición electroforética (EPD), cuenta con una desventaja que al igual que las demás, se debe tomar en cuenta para evitar la generación de más dudas. En esta técnica no se puede usar agua como medio líquido debido a que genera la evolución de hidrógeno y oxígeno, que son gases que al alojarse en los electrodos podrían afectar adversamente la calidad de los depósitos formados- sin embargo, hay una enorme variedad de disolventes no acuosos que están disponibles, esta limitante mínima.



**Figura 2.11.1.** Ilustración sobre la deposición catódica y deposición anódica por deposición electroforética (EPD).

## CAPÍTULO 3

### **Síntesis de nanopartículas bimetálicas y sus recubrimientos.**

#### **3.1 Metodología**

En este apartado se explica y describe principalmente el proceso de síntesis de NPs bimetálicas y la técnica utilizado durante la experimentación como síntesis de NPs y deposición de recubrimientos por EPD.

#### **3.2 Síntesis por ablación láser de los blancos bimetálicos.**

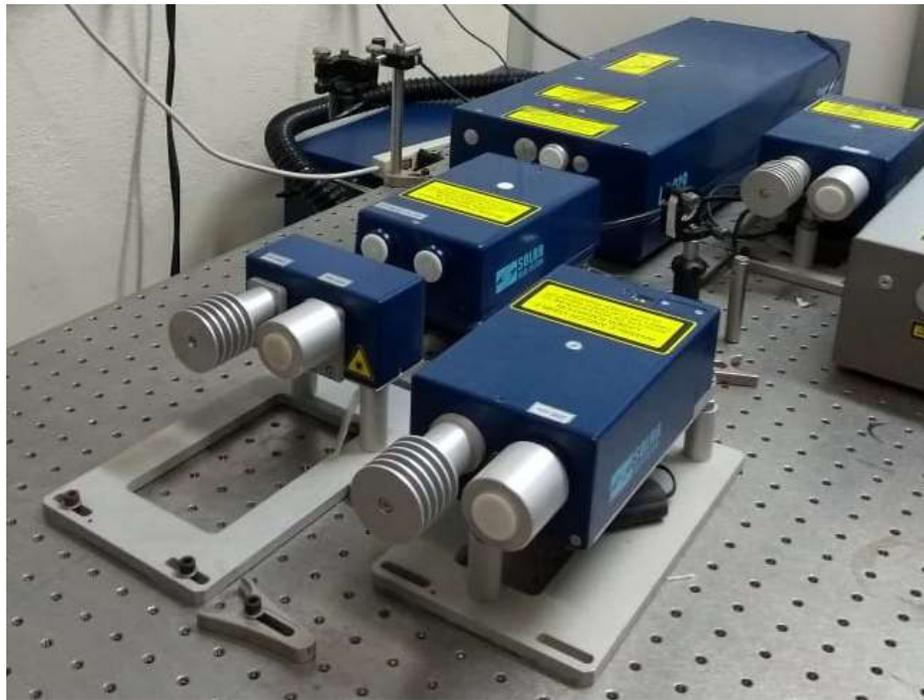
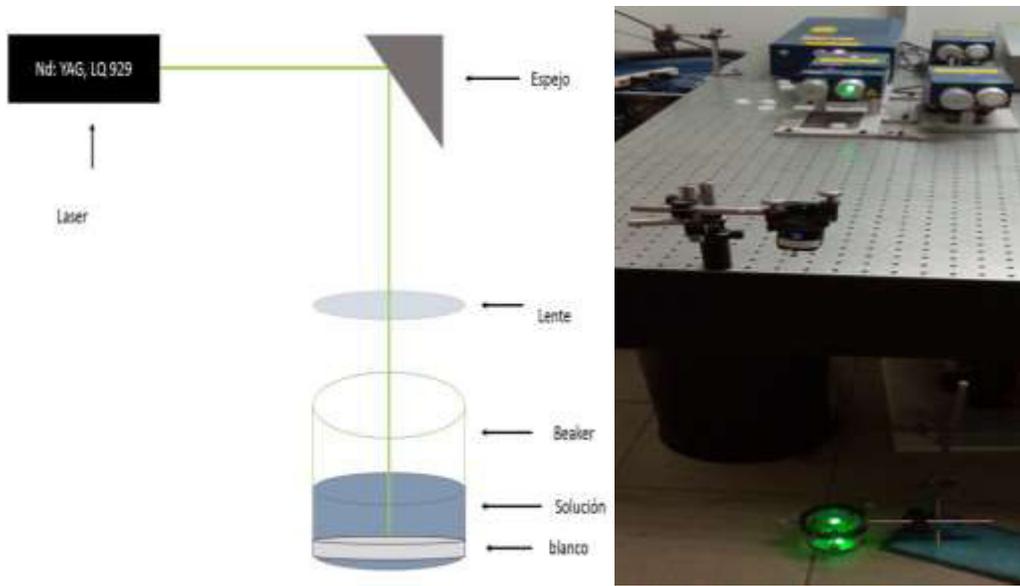
Se seleccionaron 2 blancos bimetálicos de Ag/Au y Ag/Ti, en los que se sumergieron en diferentes soluciones como alcohol etílico, alcohol isopropílico y acetona a 40 ml cada solución, cabe señalar que se hizo en diferentes sustratos, diferentes soluciones y con diferentes blancos bimetálicos para poder probar con cual obtenemos mejores resultados, tomando en cuenta el tiempo de la ablación , la cantidad de solución y la distancia focal, luego fueron sometidas a ablación láser por un periodo de 3 – 5 minutos, con el láser Nd: YAG 100 Hz, que posee una longitud de onda de 532 nm, cuyo blanco estaba sumergido en el medio líquido donde se observó un cambio de color en la solución tomando en ocasiones un contraste más oscuro que en otros, lo que nos deba a entender que había una mejor concentración de nanopartículas en algunos caso más que en otros y se corrobora esta aseveración analizando la solución por medio del UV-Visible, haciendo la

comparación entre medio líquido en donde se hizo la ablación y la solución con coloidales.



**Figura 3.1.1** Blancos bimetálicos de Ag/Au y Ag/Ti respectivamente.

Se puede observar en la Figura 3.1.2. El procedimiento que se usó para la síntesis de un blanco bimetálico, llegando a la conclusión que en 3 min se obtiene una buena cantidad de nanopartículas bimetálicas, y por esta razón se dejó de utilizar el tiempo de 5 min.



**Figura 3.1.2** Representación esquemática del proceso de sinterizado por ablación láser.

**Tabla 3.1.1** Parámetros durante la ablación.

Blanco Bimetálico	Solución	Tiempo	Distancia focal	Energía
Ag/Au	Acetona	5 min	30 cm	~ 380 mJ
	Isopropílico	5 min	30 cm	~ 380 mJ
	Etílico	5 min	30 cm	~ 380 mJ
Ag/Ti	Acetona	15 min	30 cm	~ 380 mJ
	Isopropílico	15 min	30 cm	~ 380 mJ
	Etílico	15 min	30 cm	~ 380 mJ

Y en la Figura 3.1.3. máquina utilizada para el análisis y caracterización de la solución con coloidales obtenidos por medio de la ablación láser, fue el UV-Visible, logramos observar medir la absorbancia de la solución y a partir de ahí, logramos identificar los elementos según esté constituido el blanco bimetálico.



**Figura 3.1.3.** Máquina para poder caracterizar el coloidal obtenido UV-Visible.

Para poder realizar la caracterización de las soluciones con nanocoloides, se requirió de instrumentos, que facilitan su análisis gracias a su geometría y que no llegan a reaccionar con la solución, ni con la máquina, estos son los cuvettes. Estos dispositivos son con los que llega a contar la máquina UV-visible para caracterizar soluciones.

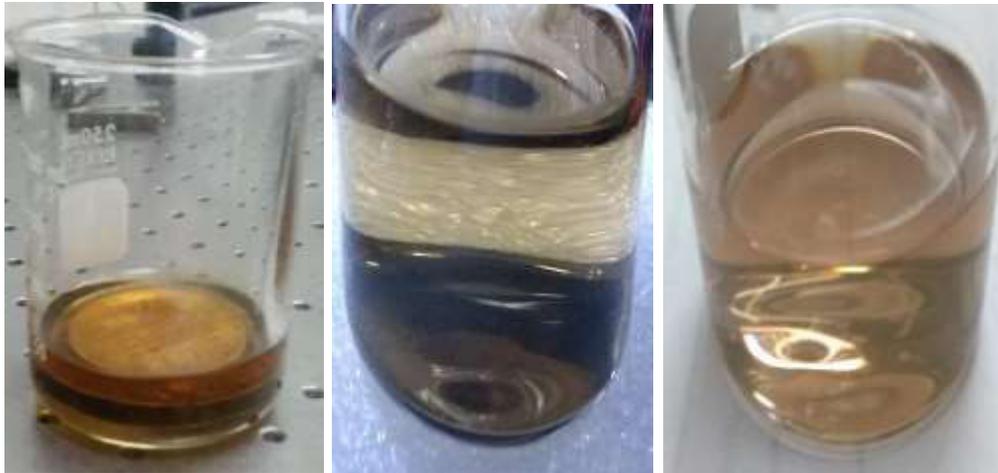


**Figura 3.1.4** Los cuvettes, recipientes utilizados para la caracterización de los coloidales en el UV- Visible.

### **3.3 Coloidal de nanopartículas de Ag/Au y Ag/Ti.**

Un coloidal es el producto de la ablación láser sobre un blanco que está sumergido en una solución para que al momento en que se irradia dicho blanco, las nanopartículas no lleguen a dispersarse en la atmósfera, ese el trabajo que cumple la solución, que es el poder encapsular las nanopartículas en ella. Esta solución no debe reaccionar con el blanco ni con el láser, debe ser una solución altamente pura y libre de contaminantes, como la acetona, el alcohol isopropílico o el alcohol etílico.

El coloidal se tomó para análisis en TEM y en UV- Visible, para poder medir el tamaño de las nanopartículas de la ablación obtenida por medio de la irradiación de los blancos bimetálicos utilizados en este proceso y considerar la distancia Interplanar que existe entre una nanopartícula a otra y desde luego verificar la existencia de nanopartículas de obtenidas de los blancos bimetálicos.



**Figura 3.2.1** Ilustración de las nanopartículas del blanco Ag/Ti obtenidas mediante ablación láser en 40 ml de acetona, alcohol etílico y alcohol isopropílico.

La coloración en la solución nos indica sobre la presencia de NPs y la diferente coloración e intensidad también nos indica la abundancia o carencia de nanopartículas en la solución. también cabe señalar que en algunas soluciones las NPs son más estables lo cual lo podemos notar en la intensidad que llega adquirir dicha solución.

### **.3.4 Proceso y preparación de sustratos.**

Para que el proceso experimental anteriormente descrito se comenzó seleccionando los sustratos conductores a utilizarse y luego se prosiguió a limpiarlos y de igual forma la instrumentación que se usó, como el beaker y algunos recipientes que nos serán útil para el proceso de ablación y de deposición electroforética. Al limpiarlos usamos jabón líquido y agua destilada, en el caso de los recipientes que utilizamos, para poder eliminar algunos contaminantes orgánicos o algunas huellas humanas por si fueron manipuladas anteriormente por alguien más. Luego se usa una cantidad de alcohol isopropílico o acetona para terminar purificar el vaso de beaker y finalizamos secando nuestro vaso o recipiente “beaker” con un fuerte roció de aire para eliminar la humedad de cada uno de los recipientes.

Para la limpieza de los sustratos conductores necesitamos llenar un recipiente con alcohol isopropílico y poder sumergir nuestros sustratos en la solución, procedemos a llevarlo al ultrasónico para su total purificación, colocando nuestro recipiente que contiene los sustratos, de forma que este levite en el agua, por un periodo de 30 minutos y pueda eliminarse todo tipo de contaminante de forma más efectiva y agresiva. Después de 30 minutos, sacamos nuestros sustratos para limpiarnos con un chorro de alcohol isopropílico y nuevamente con un pequeña cantidad de aire para poder eliminar la humedad que puedo adquirir nuestros sustratos en el proceso, identificamos la parte del sustrato que estuvo un contacto directo con el ultrasónico y su contraparte la identificamos haciendo una pequeña marca con el marcador, de forma que al momento de hacer deposición electroforética llegemos a tener deposición en el lado correcto.



**Figura 3.4.1** Los sustratos que se usaron durante todo el proceso experimental, con la única condición de que los sustratos deben de ser metálicos y conductores.

### 3.5 Tratamientos térmicos en vacío para sustratos.

Los sustratos después de su análisis, se sometieron a tratamientos térmicos en vacío, a 300° C, por 30 min, para poder mejorar su adición al sustrato en el que se realizó la deposición electroforética y específicamente en vacío para evitar la formación de una película óxido.



**Figura 3.5.1.** El horno de vacío que se usó fue el V/IG-803-14 para hacer tratamientos térmicos en vacío a los sustratos.

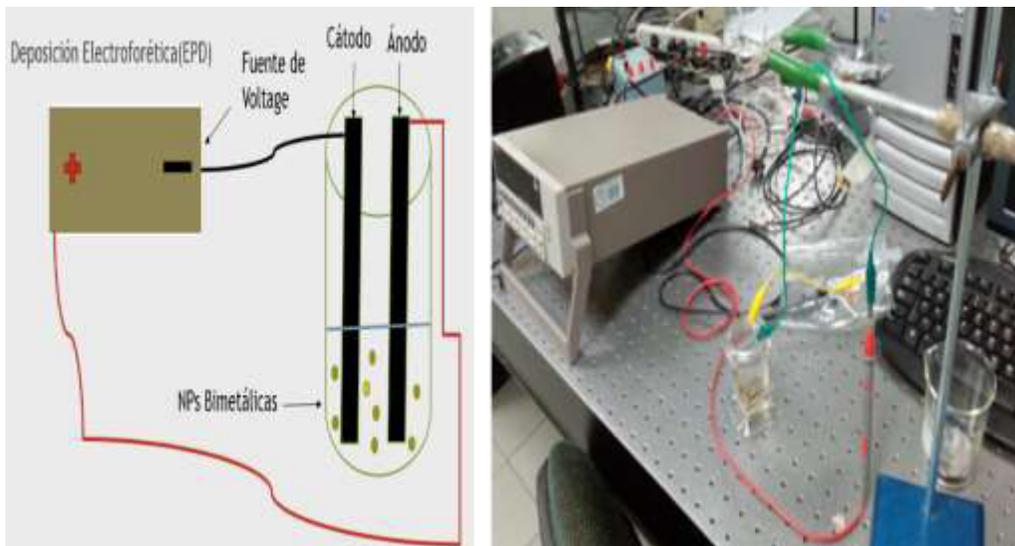
**Tabla 3.5.1** Parámetros de tratamiento térmico.

Temperatura.	Tiempo	Sustrato.
300°C	30 minutos	Aluminio
300°C	30 minutos	Titanio
300°C	30 minutos	Obleas de silicio
300°C	30 minutos	Acero

En esta pequeña tabla, se muestran los parámetros que se utilizaron para realizar tratamiento térmico a los sustratos y poder depositar los recubrimientos de NPs bimetálicas.

### 3.6 Deposición electroforética.

se prosiguió hacer deposición electroforética utilizando como electrodo uno de los sustratos conductores, de los cuales se usaron 3 diferentes, una placa de Aluminio, una placa de Titanio y una oblea de Silicio , estos son sumergidos es el coloidal de 40 ml, (para este proceso solo se usó 10 ml de la solución) aplicando un voltaje de 300 V – 500 V dependiendo de la deposición de aumento el voltaje, por un tiempo de 5min, 15 min y 25 min dependiendo de la deposición en el sustrato. Después de la deposición los sustratos fueron analizados por XPS, SEM y EDX.



**Figura 3.6.1.** Representación esquemática y gráfica de la deposición electroforética.

Durante el proceso de deposición electroforética (EPD), hay que tener cuenta que la separación entre los electrodos, debe ser igual con cada uno de los sustratos utilizados ya que una pequeña alteración en este proceso puede arruinar la experimentación o que no se llegue a dar la deposición en los sustratos, también se debe tener en cuenta que la solución se debe de cambiar al hacer 1 deposición y reemplazarla por otra que sea de la misma solución.

En el desarrollo de toda la parte experimental, se lograron obtener resultados que fueron favorables y en algunos casos fueron todo lo contrario, lo que nos llevó a realizar en repetidas ocasiones variaciones tanto en el proceso de ablación laser (PLAL), tanto, como en el proceso de deposición electroforética (EPD). Gracias a que el proceso de ablación laser (PLAL) y la deposición electroforética (EPD), son muy rápidos y sencillos, se pudo con facilidad recrear la parte de experimentación, sin ningún atraso o de alguna índole. También se podemos destacar que en dichos procesos no se llegó a correr ningún peligro o algún riesgo durante su manipulación.

## CAPÍTULO 4

### **Síntesis y caracterización de recubrimientos de NPs bimetálicas Ag/Au sobre sustratos conductores.**

#### **4.1 Síntesis y caracterización**

En este capítulo, se hablará de forma detallada sobre el proceso de síntesis de NPs bimetálicas mediante la técnica ablación láser (PLAL), que posee una longitud de onda de 532 nm (láser Nd: YAG), en 10 ns, frecuencia 10 Hz, con una energía ~380 mJ/pulso, con una fluencia de 30.23 mJ/cm<sup>2</sup>, además de utilizar el lente de 50 cm para enfocar el haz de láser al blanco bimetálico (Ag/Au) en este proceso.

Siendo la técnica de síntesis por medio de ablación láser, la más novedosa y rápida, se optó a trabajar en ella para tales fines, también siendo todo un proceso que se da con alta rapidez, que, al finalizar la ablación láser, se debe hacer de carácter inmediato la deposición electroforética (EPD), de los coloidales obtenidos hacia los sustratos conductores, debido a que el nanocoloide pierde la carga superficial recientemente adquirida por la ablación láser.

Una de las principales características de la ablación laser en líquido, es el limitar el movimiento de la columna de plasma y el confinamiento de las nanoparticulas que se llegan a desprender del blanco que es usado durante la ablación. Por lo tanto, una serie de procesos que incluyen la generación, transformación y condensación de la columna de plasma,

también en resumen el confinamiento de líquidos puede influir enormemente en las propiedades termodinámicas y cinéticas en la evolución de la columna de plasma. Durante el proceso se genera una columna de plasma del objetivo sólido en la interfaz cuando la parte frontal del láser pulsado incide sobre la interfaz entre el objetivo sólido y el líquido de confinamiento [17]. El plasma que se genera se le conoce como el plasma inducido por láser, ya que se genera directamente por la ablación del láser pulsado en el objetivo sólido. El líquido que actúa como confinador durante este proceso, en este se dan dos condensaciones de la pluma de plasma en líquido que son:

- La preparación de recubrimientos de superficie en el objetivo.
- Fabricación de nanopartículas en líquido.

Entonces, el láser inducido produce un plasma que actúa adiabáticamente y este se llega a expandir a una velocidad supersónica para crear una onda de choque abajo del confinamiento del líquido, cuando absorbe la parte posterior del láser pulsado y como resultado, se obtiene un continuo suministro de especies vaporizadas del objeto sólido[17]. Entonces, la onda de choque inducida, genera una presión extra en el plasma del láser inducido. La presión inducida por el plasma lleva a un aumento adicional de la temperatura del plasma inducido por el láser, por lo tanto, la onda de choque generada por la expansión del plasma generado por el láser, gracias al confinamiento líquido, lleva al plasma a un estado termodinámico a temperaturas altas, una mayor presión y una mayor densidad que del plasma obtenido inicialmente [34]. Con respecto a lo antes mencionado, la presión inducida que se logra obtener durante la ablación láser dependerá seriamente de la longitud de onda del láser emitido y la potencia del mismo [35] .

Los resultados obtenidos de las nanopartículas y la película delgada de NPs bimetálicas en los sustratos mediante la caracterización por TEM,

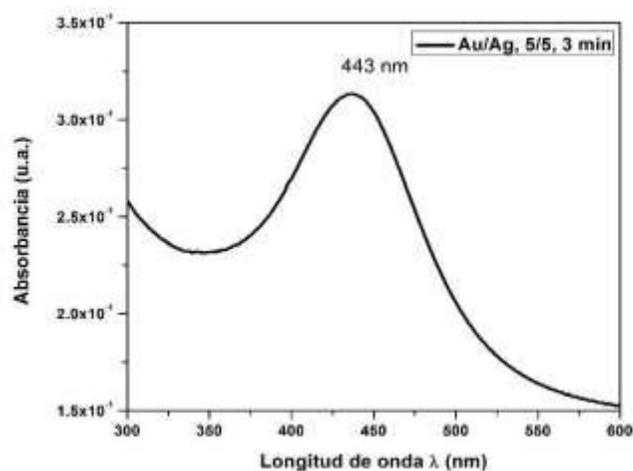
UV – Visible, SEM, XPS y EDS, después de su deposición electroforética (EPD).

Los resultados obtenidos de las nanopartículas y los recubrimientos de NPs bimetálicas en los sustratos mediante la caracterización por TEM, UV – Visible, SEM, XPS y EDS, después de su deposición electroforética (EPD). Se comenzó en el proceso experimental, seleccionando el blanco bimetálico Ag/Au (50:50), para poder hacer ablación láser sobre ellos, y claro antes que nada estos blancos bimetálicos están sumergidos en la solución de acetona, alcohol isopropílico y alcohol etílico, y en cada solución se obtuvieron NPs y en cada caso la solución al tener NPs después de la ablación se torna de un color diferente, lo que nos indicaba la presencia de NPs en ella. El proceso de ablación láser (PLAL), se llevó a cabo con el láser con el láser Nd: YAG, se alcanzó a variar los tiempos y distancias durante la ablación, al igual que la cantidad de la solución como se muestra a continuación.

**Tabla 4.1.1** Muestra las variaciones que se hicieron durante la ablación láser (PLAL), en acetona, alcohol isopropílico y alcohol etílico.

Medio líquido	Modelo UV-Vis	Fluencia	Rango de análisis	Láser	Blanco	Distancia	Tiempo	Lente	ml
Acetone	V-770	30.23 mJ/cm <sup>2</sup>	1000-200 nm	LQ 929	Ag/Au	30 cm	3 min	50 cm	40 ml
Isopropílico	V-770	30.23 mJ/cm <sup>2</sup>	1000-200 nm	LQ 929	Ag/Au	30 cm	3 min	50 cm	40 ml
Etilico	V-770	30.23 mJ/cm <sup>2</sup>	1000-200 nm	LQ 929	Ag/Au	30 cm	3 min	50 cm	40 ml

De igual forma, se utilizaron estos mismos parámetros con cada una de las soluciones, para tratar de no generar incógnitas durante el proceso de experimentación y que nos puedan desviar del objetivo primordial para esta investigación y de esa forma fijar nuestros parámetros de experimentación.



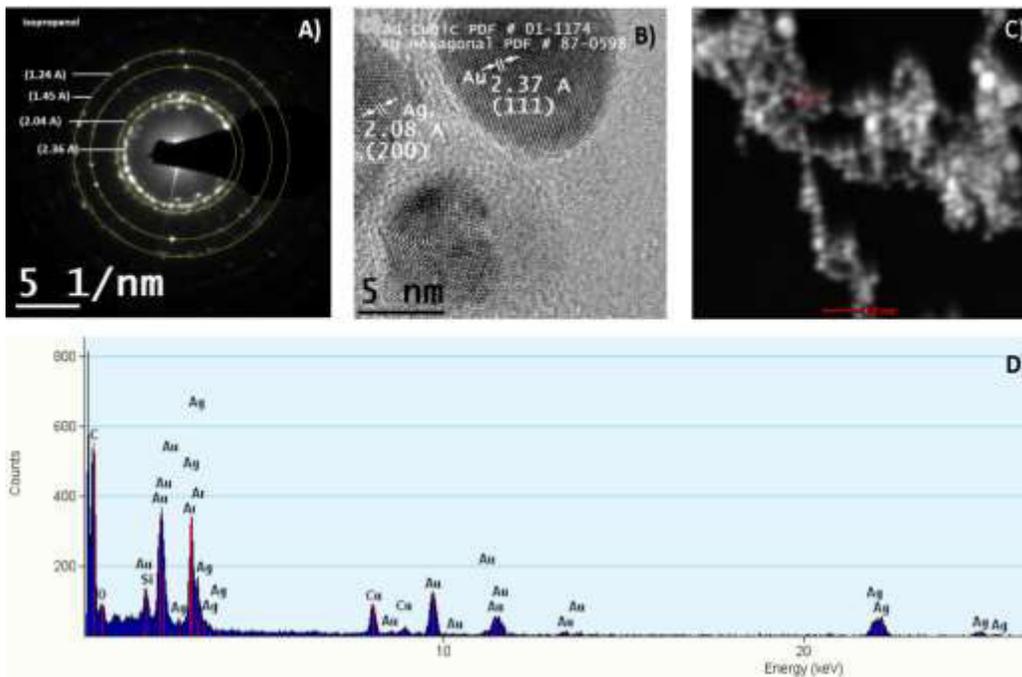
**Figura 4.1.1** Espectro de absorción de UV – Vis de NPs bimetálicas Ag/Au.

En el espectro UV – Vis que se le hizo al coloide con NPs bimetálicas Ag/Au, nos muestra una curva característica de estas NPs bimetálicas con esta composición,

Lo que nos dice que la formación de NPs bimetálicas se llega a confirmar por los espectros de absorción óptica que muestran solo un pico plasmón de superficie y la posición de la longitud de onda máxima ( $\lambda_{max}$ ) depende de la composición y es similar a las observaciones informada [36]. Los espectros de absorción de Au, Ag y aleación de NPs bimetálicas Ag/Au de fracciones molares, son variables en relación lineal entre  $\lambda_{max}$  y la fracción molar de Au, de una mezcla física de los coloides individuales, sin embargo, en otros estudios [5] se ha hecho la caracterización de NPs de Ag nos dice que los picos simples y simétricos centrados en 405 nm se atribuyeron a la excitación dipolar de las NPs Ag, que desaparecieron con la adición de NPS Au. Al igual que se compararon los resultados de NPs de Ag, también hicimos lo mismo con el espectro de Au [17], que reporta un valor de pico de 520 nm, esto se debe a la resonancia de plasmon de oro puro en el coloidal.

Como ya hemos establecido el parámetro de intensidad de las NPs de Ag y NPs de Au, esperamos llegar a obtener valores entre 400 – 520 nm

de NPs bimetálica de Ag/Au, sin embargo, en la caracterización realizada a nuestra solución con NPs bimetálicas Ag/Au obtuvimos un pico de intensidad cuyo valor es de 443 nm, este valor está dentro del parámetro determinado del espectro de Ag y Au, en una relación de 1:1. entonces esto nos indica que, en la solución, llegamos a obtener NPs bimetálicas de Ag/Au. Para poder corroborar esta información nos apoyaremos en una investigación reportada [37] sobre NPs bimetálicas Ag/Au y la caracterizaron de monometálicas Au, Ag y bimetálica Ag/Au y concluyendo que se obtuvo mejores resultados con el blanco bimetálico Ag/Au con una longitud de onda de 475 nm.



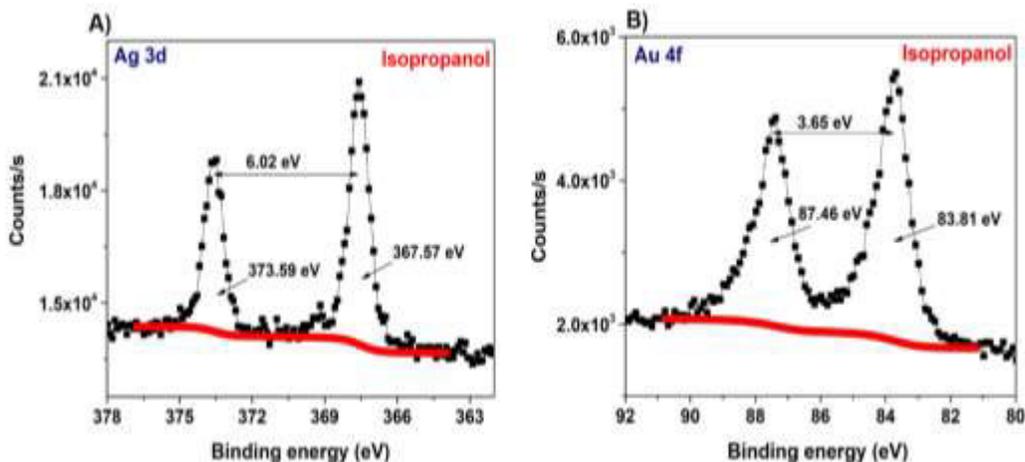
**Figura 4.1.2** Micrografía por medio del microscopio electrónico de transmisión (TEM), en el inciso A) obtenemos una vista de patrones SAED, en el inciso B) imagen HRTEM, en el inciso C) imagen STEM composición de la película bimetálica y D) un análisis elemental EDS-área.

Al realizar una caracterización por TEM, podemos obtener mucha información y analizar cuantificando el tamaño de la NPs presente y depende de la modalidad que usemos, en este caso caracterizamos el

coloidal con NPs bimetálicas Ag/Au. Entre ellas tenemos el SAED, esta modalidad nos proporciona un análisis sobre los patrones de difracción del elemento y la estructura cristalina del mismo, siendo en este caso el de la plata. En el HRTEM, nos proporciona la distancia Interplanar que existe entre NPs, siendo el caso de la plata de 2.08 Å para el plano (200), confirmamos esta información, al usar como referencia las cartas de difracción de la plata 87-0598 y el del oro de 2.37 Å para el plano (111), de igual forma como hicimos en el caso de la plata indexamos usando de referencia las cartas de difracción del oro 89-3722 [38]. Mediante el STEM podemos ver la composición elemental y la formación de las cadenas de las NPs bimetálicas, esto es debido a la señal emitida se genera en un punto de la muestra, esta es detectada y amplificada y esta señal nos dice que corresponde a un cierto punto, la imagen se acumula durante varios minutos o segundos, este proceso es lento en comparación al del TEM, debido a que la grabación de la imagen se da en serie y no en paralelo como en una imagen de TEM, al usar el modo Dark field en STEM se llega a detectar alguno o todos los electrones dispersos en lugar del haz directo de electrones como en el Bright field y por último el tenemos energía dispersiva de rayos X (EDS), nos muestra la composición elemental de los átomos que se encuentran en la muestra, la eficiencia de esta modalidad depende de la medida de cuantos rayos X recolecta por segundo y el procesamiento de ellos por el sistema, siendo este un aspecto muy importante debido a la abrumadora necesidad de reunir la mayoría de rayos X posibles, dado lo anterior descrito, decimos que obtendremos información defectuosa sino hay una buena detección de rayos X por el EDS [39]. En un prolongado tiempo de vida, la eficiencia del detector será afectada por el espesor de la muestra, la corriente de la sonda y el sólido ángulo de recogida del detector. Para poder tener una idea más amplia sobre esta técnica, nos apoyamos en la literatura citada [40] haciendo referencia en el análisis STEM a la Ag, para poder comprender el comportamiento de

la NPs bimetálicas en su ambiente acuoso y el análisis del plasmón conseguido. Sin embargo, desde la variación de contraste Z de las columnas atómicas más altas en el STEM en las imágenes que no podemos detectar la segregación de Ag significativa. Esta probablemente esté limitada por la corta longitud de los bordes de paso rectos, diferencia de Contraste Z insuficiente entre Ag y Au y la variación del espesor de las capas superiores de la superficie curva, causada por torceduras, estos factores pueden perturbar la diferencia de contraste Z entre columnas atómicas segregadas con Ag y Au. Como una conclusión, podemos decir que visto a la información proporcionada en cada una de las modalidades del TEM, una es complemento de la otra, es decir muchas imágenes dan una serie de datos como un “rompecabezas” donde el analista debe ir armando y colocando las piezas en su lugar.

Se hizo un análisis químico a la solución con NPs bimetálicas Ag/Au, en la solución de alcohol isopropílico para corroborar la existencia de estas NPs en la solución y el comportamiento que estas pueden llegar a presentar en el ambiente acuoso.



**Figura 4.1.3** Espectroscopia por XPS de NPs bimetálicas Ag/Au, inciso A) espectro XPS de la plata y en el inciso B) espectro XPS del oro.

La intensidad de los picos mostrados en el análisis de XPS dan como resultado, que el inciso A) muestra dos picos con una intensidad de  $Ag3d_{5/2}$  de 367.57 eV y de  $Ag3d_{3/2}$  373.59 eV, con una separación de picos de 6.02 eV, que corresponden al análisis estándar del espectro XPS de la plata elemental 368.2 eV y con La distancia entre los picos mencionados es de 6.0 eV [41]. En la gráfica del inciso B) muestra el valor que presenta el oro en la película de NPs bimetálicas Ag/Au,  $Au4f_{5/2}$  87.84 eV -  $Au4f_{7/2}$  83.81 eV y una distancia entre los picos presentes de 3.65 eV que corresponde al valor reportado de  $Au4f_{5/2}$  87.7 eV -  $Au4f_{7/2}$  84.0 eV con una distancia entre picos de 3.7 eV [42].

Algunas investigaciones tienden a tener variaciones en su análisis de XPS sin importar la composición del bimetálica Ag/Au [43], en el que usaron nanopartículas de Ag/Au, como catalizadores de diferentes radios después de la reducción por  $H_2$  [44], como consecuencia obtuvieron la energía de unión del oro puro (83.4 eV) semejante al valor obtenido en esta investigación. Para poder reducir la energía de unión de Au se han hecho muchos estudios y queda reportado que al adherir  $H_2$  se obtiene valores inferiores de Au [45]. La síntesis y la deposición de NPs bimetálicas se dio en ocasiones con gran éxito obteniendo buenos resultados y en otras situaciones se obtuvieron resultados que no eran los esperados, en varios momentos se realizaron repetidas ablaciones del mismo blanco ( la única variación que se llegó hacer fue en el ambiente acuoso en el que se hizo la ablación láser) pero en diferentes soluciones, siendo esta última la única variable durante el proceso de PLAL, se varió un poco el tiempo tanto en su proceso de ablación como en el de deposición, y poco a poco se comenzó a llegar a un punto, en el que las condiciones eran las adecuadas para que se obtuviera recubrimientos de NPs bimetálicas y totalmente uniformes [46].

**Tabla 4.1.2** Muestra los parámetros utilizados que se hicieron durante la ablación láser (PLAL), en acetona, alcohol isopropílico y alcohol etílico.

Medio líquido	Modelo UV-Vis	Rango de análisis	Láser	blanco	distancia	Tiempo	lente	ml
Acetone	V-770	1000-200 nm	LQ 929	Ag/Au	30 cm	3 min	50 cm	40 ml
Isopropilico	V-770	1000-200 nm	LQ 929	Ag/Au	30 cm	3 min	50 cm	40 ml
Etilico	V-770	1000-200 nm	LQ 929	Ag/Au	30 cm	3 min	50 cm	40 ml

Los efectos de confinamiento que sufre un objeto sólido por parte de una solución líquida contribuyen a la nucleación termodinámica, la transición de fase y el crecimiento cinético de las nanopartículas. Como característica principal de esta síntesis por láser pulsado (PLAL) la interacción que hay entre el láser y un sólido que se encuentra en un confinamiento líquido es más difícil, que, la interacción entre el láser con un sólido en el vacío o en un ambiente gaseoso. Ya que se ha demostrado que la concentración, tamaño, polidispersidad, forma y nanopartículas sólidas de las nanopartículas en fases (amorfa o cristalina), pueden ser modificadas debido a la elección adecuada de la longitud de onda del láser, la duración del pulso y la fluencia (energía del pulso láser por unidad del área irradiada).

En base a lo anterior podemos decir que la síntesis de ablación láser en líquidos ha demostrado una serie de ventajas, las cuales mencionaremos algunas como: síntesis químicamente “simple y limpia”, un ambiente y condiciones no extremas de temperatura y presión y la nueva formación de fases de nanocristales tanto en líquido como en el sólido.

Se comenzaron con diferentes sustratos conductores, la mayoría fueron metales, en diferentes presentaciones, es decir algunas poseían espesores distintos y geometría diferentes, este último aspecto se llegó a exceptuar debido a que en su proceso de caracterización llegó a

resultar las complicado de lo que se esperaba, no obstante, cabe señalar que hubo una buena deposición con lo que se puede concluir que se obtuvo resultados muy buenos.

Para el proceso de deposición electroforética (EPD), también se tomaron en cuenta varios parámetros, para poder seleccionar la más adecuada y proseguir con este con la parte de experimentación.

**Tabla 4.1.1** Muestra las variaciones que se hicieron durante la deposición electroforética (EPD), utilizando la solución con coloidales Ag/Au.

Sustrato	Blanco	Voltaje	Tiempo	Observation
Al (lámina)	Ag/Au	200 v	25 min	Buena deposición
		250 v		Poca deposición
		300 v		No hay deposición
Ti (lámina)	Ag/Au	200 v	25 min	Buena deposición
		250 v		Buena deposición
		300 v		Muy Buena deposición
Si (Oblea)	Ag/Au	200 v	25 min	Buena deposición
		250 v		Buena deposición
		300 v		No hay deposición
Acero (lámina)	Ag/Au	200 v	25 min	Buena deposición
		250 v		No hay deposición
		300 v		Buena deposición

## 4.2 Caracterización de recubrimientos de NPs bimetálicas Ag/Au.

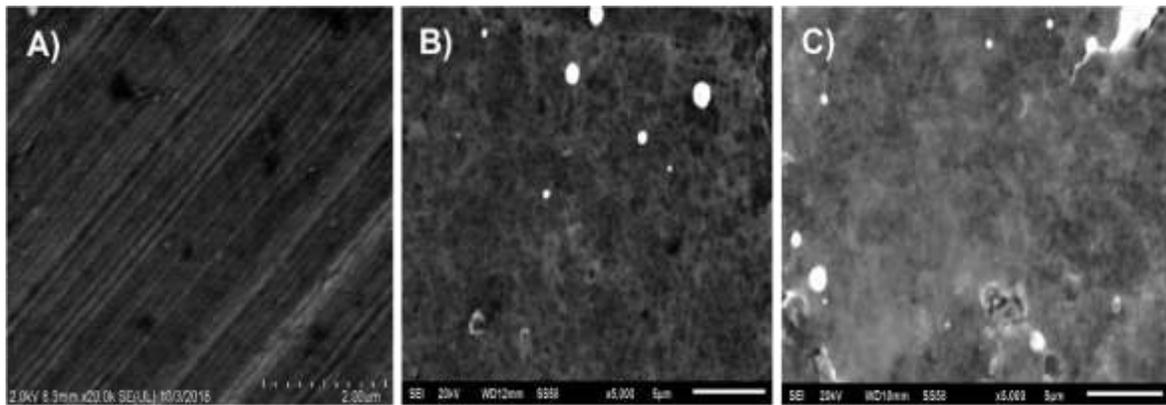
El recubrimiento de NPs bimetálicas que se obtuvieron como resultado de la síntesis de la deposición electroforética (EPD), se procedió a caracterizar estos recubrimientos en cada uno de los sustratos conductores, mediante la microscopía electrónica de barrido, mejor conocida como el SEM, donde se logró observar la presencia de NPs bimetálicas en la superficie del sustrato. En breve se podrán observar cada una de las imágenes de SEM, cabe señalar que las imágenes obtenidas fueron tanto por electrones secundarios y electrones retrodispersados. Para generar un mejor entendimiento sobre esta parte

dividiremos esta sección en dos la cual la sección 4.1 les corresponde a los sustratos con NPs bimetálicas Ag/Au.

Consecuentemente del proceso de ablación láser (PLAL) y de deposición electroforética (EPD), se prosiguió a la caracterización de cada uno de los sustratos mediante las diferentes técnicas antes mencionadas las cuales nos ayudaran a poder saber lo siguiente: el tamaño de la nanopartícula, el alcance que tiene la película de NPs sobre el sustrato.

#### **4.2.1 Morfología de recubrimientos de NPs bimetálicas de Ag/Au con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en sustratos de Aluminio.**

También como se mencionó anteriormente, se hizo deposiciones en sustratos aluminio y desde luego se caracterizó por SEM y luego para poder observar la diferencia que existe entre imágenes, se hizo una caracterización del sustrato antes de realizar su deposición y así poder comparar y apreciar mejor los recubrimientos de NPs bimetálicas.



**Figura 4.2.1** En las micrografías se lo logra apreciar la caracterización del sustrato de aluminio por medio de espectroscopia electrónica de barrido (SEM), en el inciso A) se puede observar a el sustrato de aluminio sin NPs bimetálicas, en el inciso B) y en el inciso C) el sustrato de aluminio, pero con los recubrimientos de NPs bimetálicas de Ag/Au,

estas NPs bimetálicas fueron depositadas por medio de la técnica deposición electroforética (EPD).

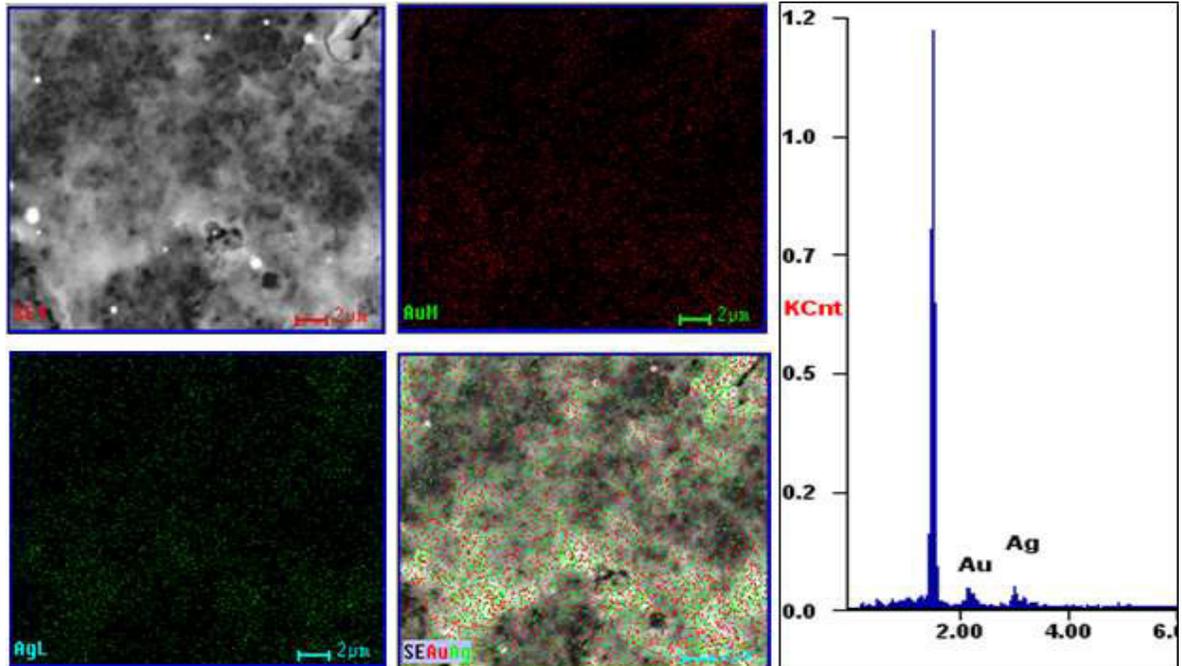
La morfología del sustrato cambia completamente al hacer deposición unos recubrimientos de NPs bimetálicas, también se puede observar que la película no llega a apreciarse, uniformidad, con respecto al recubrimiento de NPs bimetálicas. El cambio de intensidad o de contraste en las micrografías mostradas del recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Au, sobre el sustrato de aluminio, se debe a que se usó una solución diferente en la ablación, siendo el inciso B) con NPs de Ag/Au, pero en solución de alcohol isopropílico y el inciso C) con NPs Ag/Au, pero en solución de acetona.

Al preparar el recubrimiento de NPs bajo diferentes condiciones da como resultado un cambio en la morfología del sustrato, el grosor de este mismo, se incrementará con el tiempo y repetidas deposiciones, por lo tanto, concluimos que nuestro el método utilizado resultaba muy efectivo [47].

### **4.3 Morfología de recubrimientos de NPs bimetálicas de Ag/Au, con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y micrografía por medio de EDAS, a sustratos de aluminio.**

**Tabla 4.3.1** Tabla de distribución de NPs bimetálicas en el sustrato.

Elemento	% Peso	% Atómico
Ag L	50.75	65.30
Au M	49.25	34.70
total	100	



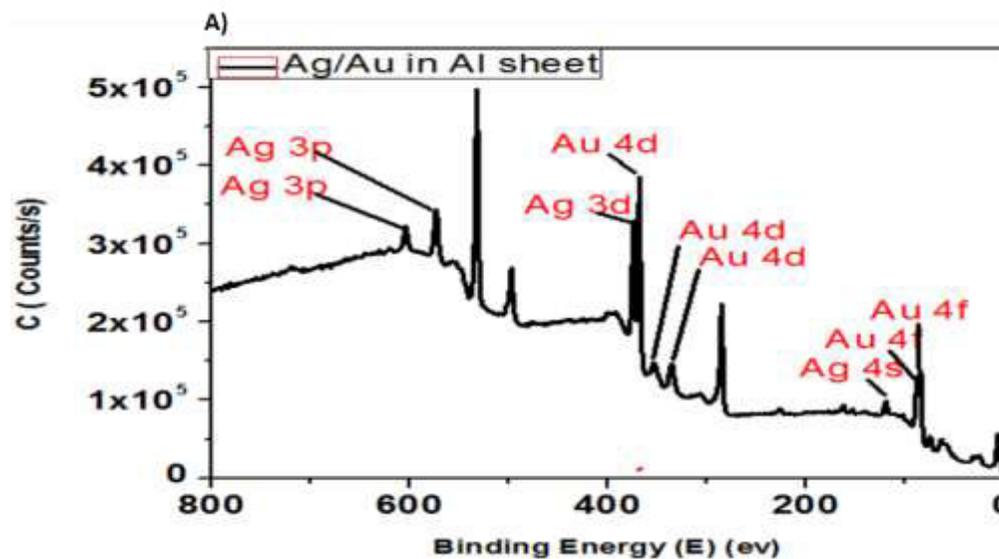
**Figura. 4.3.1** Microanálisis por medio de EDS, a sustratos de láminas de aluminio con NPs de Ag/Au.

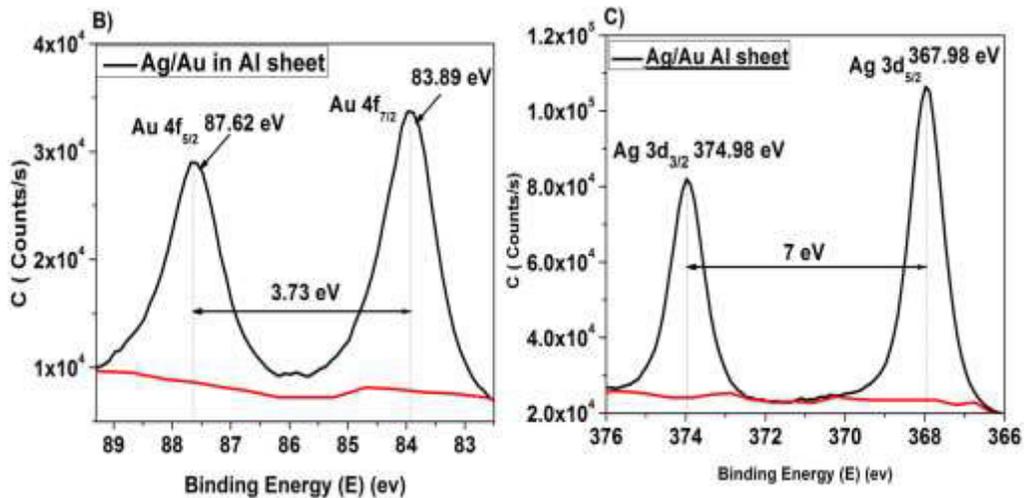
En este microanálisis podemos ver cómo es la distribución de las NPs depositadas en todo el sustrato, como se puede notar hay mayor deposición y distribución de la plata en comparación al oro. Nuestro blanco bimetalico de Ag/Au, tiene una distribución del 50/50, correspondientemente a cada metal noble de los antes mencionados, también nos dice, la razón por la cual tenemos más plata que oro ya que según el análisis que se hizo, obtuvimos 50.75/49.25 cada uno correspondiente a la composición bimetalica de Ag/Au, es debido a que durante la ablación obtuvimos más NPs de plata que de oro, esto se debe a que la plata tiene un valor de índice de reflectancia  $\eta = 5.86 \times 10^{28} \text{ 1/m}^3$  y el del oro es de  $\eta = 5.9 \times 10^{28} \text{ 1/m}^3$  y una frecuencia de plasma que presenta la plata es de  $\omega_p = 8.58 \text{ eV}$  y el del oro es de  $\omega_p = 8.60 \text{ eV}$ . De igual forma en otra investigación que realizaron [48] se obtuvo resultados parecidos de NPs de oro, en la caracterización por EDS.

#### 4.5 Análisis químico de los recubrimientos de NPs bimetálicas Ag/Au, por XPS.

Después de hacer caracterización por SEM y EDS, proseguimos a realizar un análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X a la película de NPs bimetálica Ag/Au depositadas en el sustrato de aluminio, debido a que el SEM, nos llega a ofrecer una vista topográfica de la película en el sustrato, pero mediante la caracterización por XPS, podemos analizar la reacción que llegó a tener el recubrimiento de NPs bimetálicas en el sustrato o su ambiente y claro poder afirmar con seguridad la deposición de NPs.

#### 4.5 Análisis químico de recubrimientos de NPs bimetálicas de bimetálicas Ag/Au, por XPS, a sustratos de aluminio.



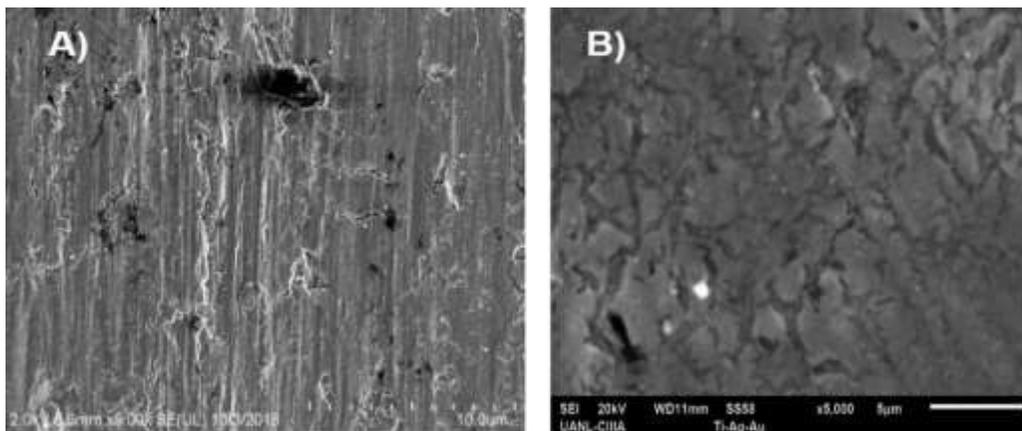


**Figura 4.5.1** Espectroscopia de fotones emitidos por rayos X (XPS), a la película con NPs bimetálica en un sustrato de aluminio, con deposición de NPs de Ag/Au, en acetona a 300 v, por 25 minutos, el inciso A) se muestra el survey que se le hizo a la película de NPs bimetálicas en el sustrato, en el B) curva característica del oro y en el C) curva característica de la plata.

Por medio de la espectroscopia de fotones emitidos por rayos x (XPS), se puede analizar el estado químico de las nanopartículas, y poder indicar, si estas NPs reaccionaron con el sustrato en el que fueron depositadas. De las 3 imágenes podemos mencionar que en el inciso A) es un análisis survey, este tipo de análisis se le hace a una muestra para poder ver la intensidad de los elementos presentes en el sustrato, siendo este caso en el survey solo nos enfocaremos en las NPs bimetálicas Ag/Au. También podemos destacar el análisis hecho al recubrimiento de NPs bimetálica Ag/Au, que en el inciso B) nos muestra el análisis de las curvas características del oro que muestran un valor en el pico representativo de Au4f<sub>7/2</sub> 83.89 eV - Au4f<sub>5/2</sub> 87.62 eV, que exhibe una separación entre picos de 3.73 eV, semejante al valor reportado del oro metálico de 84 eV, con una separación entre picos de 3.7 eV y en el inciso C) La curva característica de la plata que posee un pico Ag3d<sub>5/2</sub> de 367.98 eV - Ag3d<sub>3/2</sub> de 374.98 eV con una distancia entre ambos picos

de 7 eV, al comparar este valor experimental con el de la literatura de la plata de  $\text{Ag}3d_{5/2}$  368.3 eV –  $\text{Ag}3d_{3/2}$  374.3 eV, con una distancia entre picos de 6.0 eV, nos damos cuenta que hay un desfase muy significativo pero que se considera que está dentro del rango de lo normal y también cabe señalar que dichos valores antes mencionados [49], los obtuvimos según el manual de XPS donde se encuentra reportado que los picos incidentes corresponden a átomos de los elementos antes mencionados y al tomar como referencia este apartado [6] podemos concluir que son las partículas de los blancos bimetalicos tal y como lo resaltan en este artículo [50].

#### **4.6 Morfología de recubrimientos de NPs bimetalicas de Ag/Au en Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), a sustratos de titanio.**



**Figura 4.6.1** En las micrografías se logra apreciar la caracterización del sustrato de Titanio por medio de espectroscopia electrónica de barrido (SEM), en el inciso A) podemos ver el sustrato de titanio sin NPs bimetalicas y el inciso B) es el mismo sustrato de Titanio, pero con NPs bimetalicas de Ag/Au, estas NPs bimetalicas fueron depositadas por medio de la técnica deposición electroforética (EPD).

La influencia que llega a tener la morfología y la forma geometría de los sustratos, llega a incidir mucho en el proceso de EPD, ya que como se

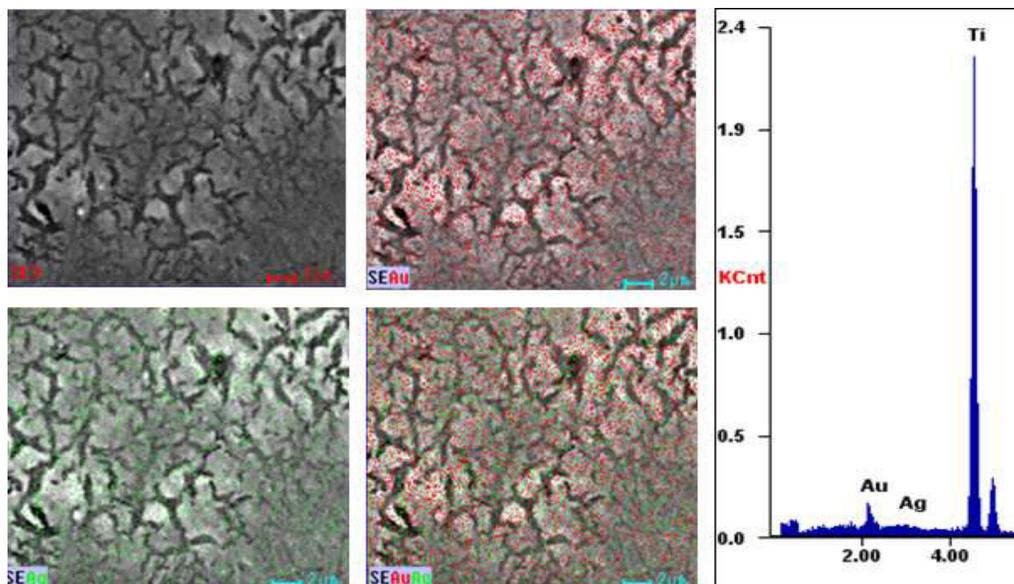
puede observar, que se logra recubrir por completo el sustrato si éste es completamente plano ya que la incidencia del campo magnético que se produce en su deposición afecta severamente la calidad de la película [51]. Esto lo logramos observar cuando se trataba de hacer deposición en una matriz circular.

#### **4.7 Morfología de recubrimientos de NPs bimetálicas de Ag/Au, con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y micrografía por medio de EDS, a sustratos de titanio.**

**Tabla 4.7.1** Tabla de distribución NPs bimetálicas en el sustrato.

Elemento	% Peso	% Atómico
Ag L	20.16	68.45
Au M	79.84	34.70
Total	100	

La técnica EDS que es también conocida por EDS, nos ayuda a realizar un microanálisis al sustrato y también un mapeo sobre la distribución de NPs bimetálicas, la determina la ubicación y la posición de la NP y así poder saber si la deposición se llegó dispersar de forma uniforme en todo el sustrato o si se llegó a aglomerar en un solo sitio. Además de eso, gracias al uso del EDS podemos también determinar de forma visual la proporción del elemento, es decir, que tanta cantidad llegamos a obtener en la muestra. todo lo anterior mencionado, es posible a la relación que se hace entre el porcentaje en peso y el porcentaje atómico del elemento.

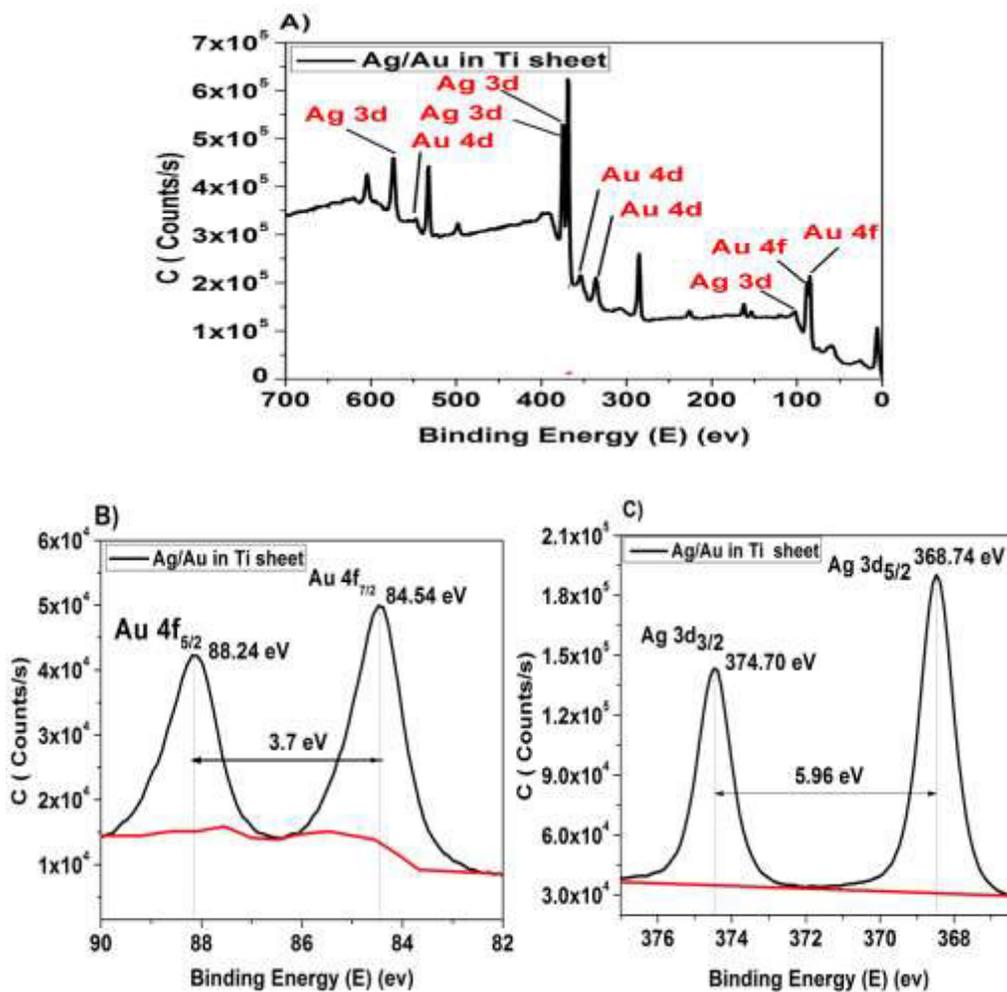


**Figura 4.7.1** Microanálisis por medio de EDS, al recubrimiento de NPs bimetálicas con NPs de Ag/Au a sustratos de láminas de Titanio.

En este microanálisis podemos observar la distribución de las NPs en nuestro sustrato, en el que se puede observar que las NPs de Au están representadas de color rojo, y las NPs de Ag, están representadas de color verde, y al hacer una compaginación de las 3 imágenes, podemos ver la ubicación de cada elemento en nuestra película de NPs bimetálica. Cabe mencionar que Casaletto [52] nos da una pequeña reseña sobre las NPs de oro y cómo la podemos encontrar.

#### **4.8 Análisis químico de recubrimientos de NPs bimetálicas Ag/Au, por (XPS), a sustratos de Titanio.**

La caracterización que se hizo mediante la técnica de espectroscopia de fotones emitidos por rayos X (XPS), se puede observar la reacción en el sustrato y la que sufrió durante la deposición electroforética (EPD), en el sustrato y también el análisis químico de esta muestra, es decir, que la técnica de XPS en estos casos nos ayuda a poder determinar con mayor exactitud, si en el sustrato se dio alguna reacción química con las NPs, o bien, si algún cuerpo ajeno a este reaccionó con la muestra.



**Figura. 4.8.1** Espectro de XPS, del sustrato de láminas Titanio con NPs bimetálicas de Ag/Au, que fueron sumergidos en acetona a 300 V, por 25 minutos, el inciso A) se muestra el survey que se le hizo al sustrato, en el B) curva característica del oro y en el C) curva característica de la plata.

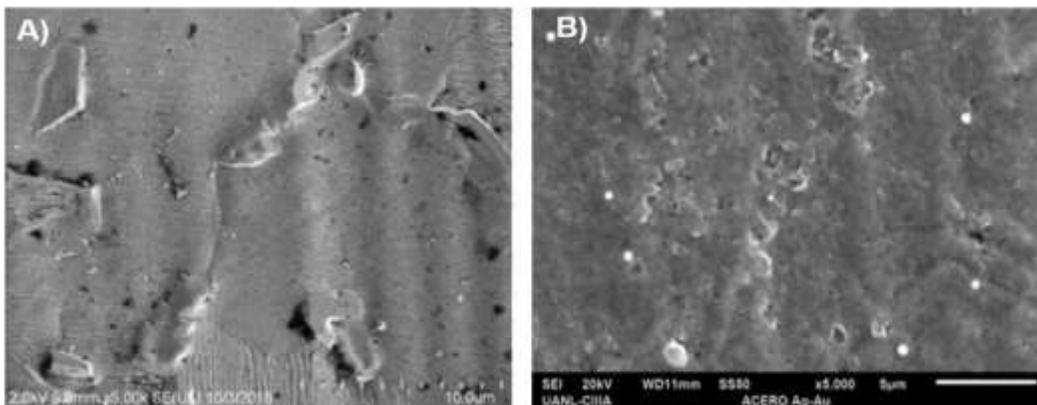
Por medio de la espectroscopia de fotones emitidos por rayos x (XPS), se puede analizar el estado químico de las nanopartículas, y poder indicar, si estas NPs reaccionaron con el sustrato en el que fueron depositadas. Por ejemplo, en el inciso A) podemos ver la gráfica conocida como survey, este tipo de análisis se hace en la superficie del sustrato para poder verificar la presencia de ciertos elementos mediante la intensidad que el átomo del material presenta, el equipo lo detecta y lo

muestra en forma de una gráfica, siendo nuestro enfoque primordial el recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Au.

También podemos destacar del análisis que en el inciso B) vemos la curva característica del oro y que presenta un valor de pico característico de Au4f<sub>7/2</sub> 84.54 eV - Au4f<sub>5/2</sub> 88.24 eV, con una separación entre picos de 3.7 eV y al compararlo con el reportado en la literatura [53] del oro elemental es de 84 eV, con una distancia entre picos reportado para el oro de 3.7 eV. En el inciso C) se observa una gráfica, que muestra un pico característico de la plata que posee un valor de Ag3d<sub>3/2</sub> 374.70 eV - Ag3d<sub>5/2</sub> 368.74 eV, con una separación entre picos de 5.96 eV, siendo un valor un poco inferior al encontrado en la literatura que es de Ag3d<sub>3/2</sub> 374.2 eV - Ag3d<sub>5/2</sub> 368.2 eV y con un valor de separación entre picos reportada de 6.0 eV. Los valores obtenidos son parecidos a un estudio reportado [54] en solución acuosa derivado del dodecanethiol.

En conclusión, podemos decir que, aunque hay variaciones de los picos de los metales nobles que anteriormente fueron mostrados, son plata y oro en su estado metálico como se muestra en la literatura.

#### **4.9 Morfología de recubrimientos de NPs bimetálicas de Ag/Au con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), sustratos de Acero.**



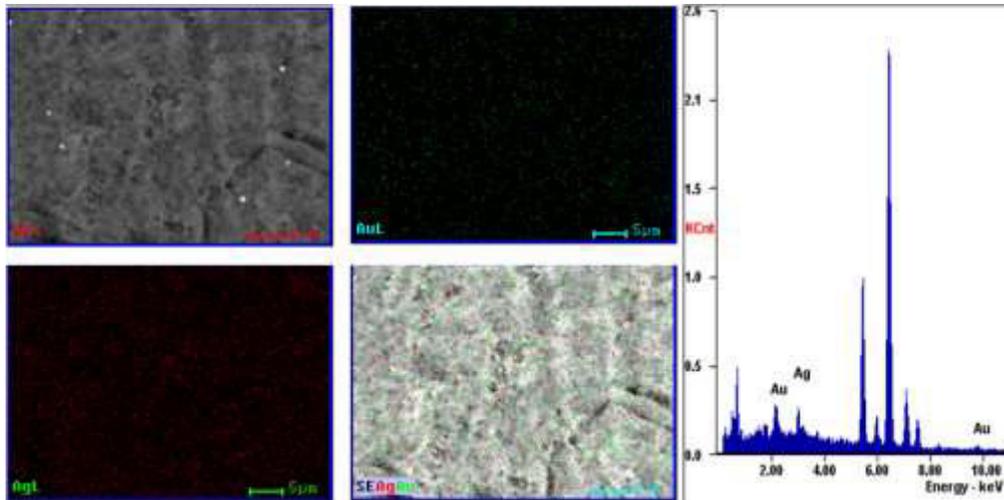
**Figura 4.9.1.** En las micrografías se logra apreciar la caracterización del sustrato de Acero por medio de espectroscopia electrónica de barrido (SEM), de lado izquierdo podemos ver el sustrato de Acero sin NPs bimetalicas y la imagen del lado derecho es el mismo sustrato de Acero, pero con NPs bimetalicas de Ag/Au.

durante la deposición en este sustrato de NPs bimetalicas de Ag/Au, se logró observar una buena película cuando el coloide se hace en acetona que el alcohol isopropílico. Cuando se hace en la ablación en esta última solución, las nanopartículas bimetalicas de Ag/Au, al momento de hacer EPD, no llegan a sujetarse del sustrato, sin importar el voltaje o tiempo que se le llegue aplicar.

**4.10 Morfología de recubrimientos de NPs bimetalicas de Ag/Au, con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y micrografía por medio de EDS, a sustratos de acero.**

**Tabla 4.10.1** Tabla de distribución de Ag y Au en el sustrato con NPs bimetalicas.

Elemento	% Peso	% Atómico
Ag L	39.80	54.70
Au M	60.20	45.30
Total	100	

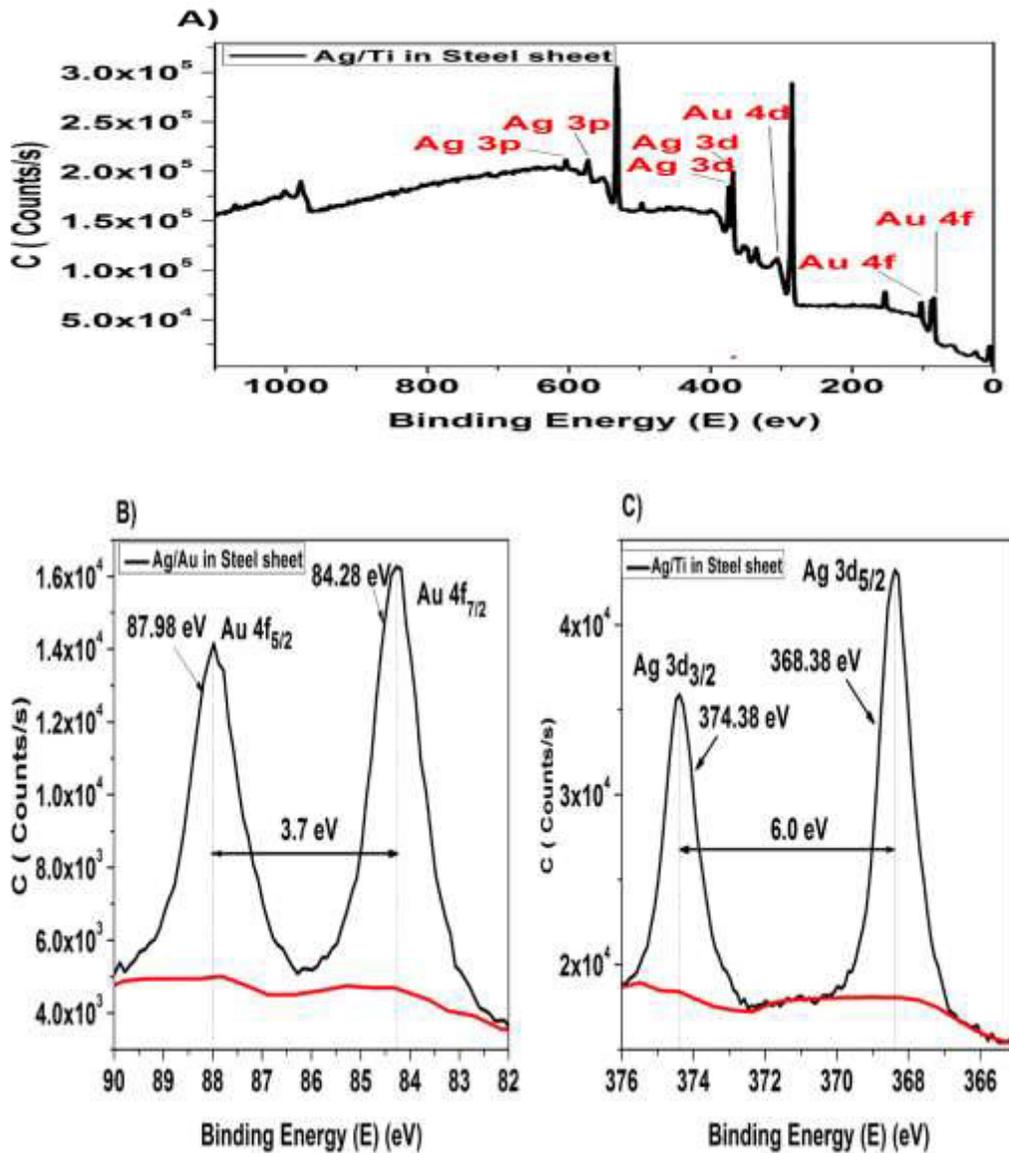


**Figura 4.10.1** Microanálisis por medio de EDS, al recubrimiento de NPs bimetálicas con NPs de Ag/Au a sustratos de láminas de acero.

En este sustrato de acero, la película de NPs bimetálicas se depositó con éxito, y no tanto solo eso, sino que también en comparación a los dos sustratos mostrados anteriormente se obtuvo una buena deposición y distribución de NPs bimetálicas, en este caso se puede comprobar que la matriz de acero es la mejor para poder realizar este tipo de deposiciones, lo cual nos llama la atención para realizar más investigaciones y experimentos en ella.

Los resultados obtenidos se asemejan un poco a como a lo que está reportado en algunos estudios hechos [55], si bien quizás no tuvo poca deposición de NPs bimetálicas, pero los valores obtenidos con los nuestros son un poco similares.

**4.11 Análisis químico a recubrimientos de NPs bimetálicas de Ag/Au, a sustratos de láminas de Acero, por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).**



**Figura. 4.11.1** Espectro de XPS, de los recubrimientos de NPs bimetálicas de Ag/Au, que fueron sumergidos en acetona a 300 V, por 25 minutos. se indica que en el inciso A) el survey de los recubrimientos de

NPs y en el inciso B) la curva característica del oro y C) la curva característica de la plata.

El inciso A) podemos ver la gráfica conocida como survey, este tipo de análisis se hace en la superficie del sustrato para poder verificar la presencia de ciertos elementos mediante la intensidad que el átomo del material presenta, el equipo lo detecta y lo muestra en forma de una gráfica, siendo nuestro enfoque primordial de los recubrimientos de NPs bimetálicas Ag/Au. En el inciso B) nos muestra el análisis de las curvas características del oro que muestran un valor en el pico representativo de  $Au4f_{7/2}$  84.28 eV -  $Au4f_{5/2}$  87.98 eV, que exhibe una separación entre picos de 3.73 eV, semejante al valor reportado del oro metálico de 84 eV, con una separación entre picos de 3.7 eV y en el inciso C) La curva característica de la plata que posee un pico  $Ag3d_{5/2}$  de 367.98 eV -  $Ag3d_{3/2}$  de 374.98 eV con una distancia entre ambos picos de 7 eV, al comparar este valor experimental con el de la literatura de la plata de  $Ag3d_{5/2}$  368.3 eV -  $Ag3d_{3/2}$  374.3 eV, con una distancia entre picos de 6.0 eV.

En este análisis de XPS al sustrato de acero, se puede observar el análisis que se le hizo a la película en este sustrato, donde podemos destacar que, en la gráfica presentada del Au, es algo irregular, lo que nos llevó a seguir investigando un poco más sobre este fenómeno que se presenta, y es que las nanopartículas de Au son un poco irregulares al momento de la deposición, ya que pasaron de  $Au^{+1}$  a  $Au^0$  [56].

En la investigación citada [36] [57] Muestra un análisis de XPS una serie de datos, que señalan la diferencia obtenida con el valor estándar que aparece en el manual del XPS, en la investigación muestra un valor de pico de  $Ag3d$  de 367.8 eV y del  $Au4f$  de 83.95 eV, ambos casos muestran una distancia entre picos de 6.05 eV para la Ag y de 3.65 eV para el Au.

También esta investigación [58] hacen relevancia sobre la representación espectral de  $Ag3d$  que muestra dos picos a 368.04 eV y 373.54 eV

respectivamente correspondientes a  $Ag3d_{5/2}$  y  $Ag3d_{3/2}$ . La región 4f espectral de Au muestra dos picos principales de  $Au4f_{7/2}$  83.3 eV y  $Au4f_{5/2}$  87.0 eV correspondientes, pero los espectros XPS de Ag metálico muestran un pico de  $Ag3d$  368.7 eV y  $Ag3d$  374.5 eV y las Au metálicas muestra picos a  $Au4f_{7/2}$  84.0 y  $Au4f_{5/2}$  87 eV [5], este ligero cambio puede deberse a la transferencia de electrones del sustrato a las NPs bimetálicas y en los análisis hechos de TEM, Uv-Visible, EDS y XPS confirman el anclaje de las NPs bimetálicas en el sustrato.

El proceso de deposición electroforética (EPD), ofrece un fácil control del grosor y de la morfología de una película depositada a través de un ajuste simple del tiempo de deposición y del potencial aplicado [59]. Durante este proceso el polvo o las partículas cargadas se encuentran dispersas en un sustrato que contiene una conducción eléctrica y debe ser opuesta a la aplicación de un campo eléctrico de corriente continua, para que exista un movimiento electrostático de partículas, es necesario que estas cuenten con una carga. Para que dicho proceso pueda existir hay dos parámetros que rigen el desarrollo de esta técnica las cuales son: relacionadas con la suspensión y los relacionados con el proceso, incluidos los parámetros físicos, como la naturaleza eléctrica de los electrodos, las condiciones eléctricas (relación tensión / intensidad, tiempo de deposición).

Para la deposición electroforética de partículas, parte de la corriente debe ser transportada no solo por la carga de las partículas sino por los iones libres que coexisten en la suspensión [60]. por lo tanto, la cantidad de depositado no está simplemente relacionada con la corriente, sino por, los iones libres que ayudan a transportar la corriente.

El modelo más complejo del proceso de deposición es la consideración de la presencia de estos 3 grupos (fase sólida (el depósito), fase de suspensión y una fase que contiene poca o ninguna partícula). En donde, la fase de deposición y la fase líquida de partículas libres, crece a

expensas de la fase de suspensión [61]. Es decir que para la obtención de una deposición es necesario tener una buena suspensión coloidal, ya que, al considerar el movimiento del límite entre el depósito, la fase de suspensión de coloidal dependerá del tiempo y la conductividad que exista. Entonces para el procesos de EPD sugiere que el peso de deposición de las partículas cargadas bajo presión electroforética ideal, dependen de los parámetros establecidos, sin embargo, si el disolvente usado con las partículas y el aparato de EPD son fijos, los factores de estos son considerados constates, entonces, el peso de las partículas depositadas [57], es decir el espeso de la películas se pueden controlar fácilmente por la concentración de la suspensión, el potencial aplicado y el tiempo de deposición en el método EPD.

**Tabla 4.11.2** Parámetros en el proceso de deposición electroforética (EPD).

<b>Potencial aplicado</b>	Campo eléctrico uniforme.	Tiempo de deposición.	Voltaje aplicado.
<b>Suspensión de solución.</b>	Partículas con cargadas.	Viscosidad de la suspensión.	Iones libres en la solución llevar la corriente aplicada a la suspensión.
<b>Celdas conductoras.</b>	Permitividad de las celdas.		

Con respecto a las propiedades de la suspensión, muchos parámetros deben ser considerados, tales como la naturaleza fisicoquímica de la partícula suspendida como del medio líquido, las propiedades

superficiales del polvo y la influencia que tiene este tipo y la concentración de los aditivos, principalmente dispersantes.

Es por eso que, una adecuada modificación de la carga superficial en las partículas hace posible la deposición. Las partículas no pierden su carga al ser depositadas, por lo tanto, es importante utilizar partículas con carga similar y sistemas dispersantes de solventes y aglomerantes similares para obtener mejores resultados y un control de espesor de capa [58]. El revestimiento de materiales mediante esta técnica, es cada vez más utilizada debido a la facilidad que ofrece y su factibilidad de su aplicación en la industria.

#### **4.12 Conclusiones preliminares**

A manera de conclusiones, podemos asegurar y basándonos en los resultados mostrados que, los recubrimientos de NPs bimetálicas de Ag/Au, es muy estable, pero que, a pesar de ello, logramos obtener mejores resultados en la matriz de Acero.

Esto nos indica que de los sustratos en los que se hizo deposición, el que más nos llama la atención es el acero, para poder realizar más trabajos futuros sobre esta matriz.

En el análisis de XPS llega a mostrar las nanopartículas de oro en su estado químico, con un valor de Au 4f<sub>5/2</sub> 87.98 eV y Au 4f<sub>7/2</sub> 84.28 eV, similares a los valores reportados en la literatura.

## CAPITULO 5

### **Síntesis y caracterización de Recubrimiento NPs bimetálicas Ag/Ti, en sustratos conductores.**

#### **5.1 Síntesis y caracterización**

En este capítulo, se hablará de forma detallada sobre el proceso de síntesis de NPs bimetálicas Ag/Ti mediante la técnica ablación láser (PLAL), que posee una longitud de onda de 532 nm, en 10 ns, frecuencia 10 Hz ,con una energía ~380 mJ, con una fluencia de 30.23 mJ/cm<sup>2</sup>, además de utilizar el lente de 50 cm para este proceso y enfocar el haz de laser al blanco bimetálico (Ag/Ti) en este proceso.

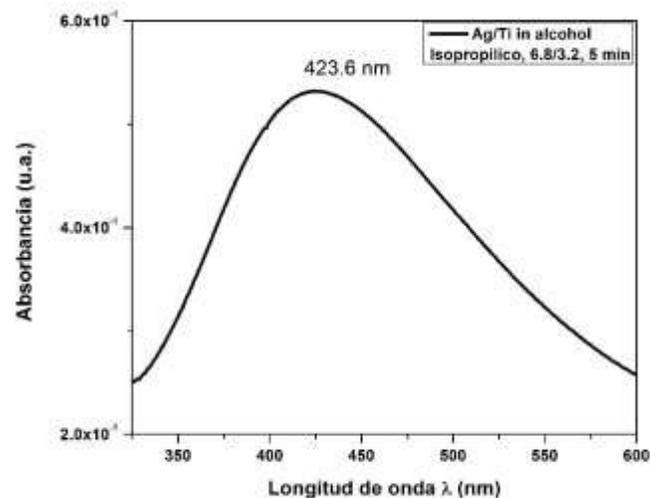
Siendo la técnica de sinterización por medio de ablación láser, la más novedosa y rápida, se optó a trabajar en ella para tales fines, también siendo todo un proceso que se da con alta rapidez, que, al finalizar la ablación láser, se debe hacer de carácter inmediato la deposición electroforética (EPD), de los coloidales obtenidos hacia los sustratos conductores, debido a que el nanocoloide pierde la carga superficial recientemente adquirida por la ablación láser.

Los resultados obtenidos de los nanocoloides y el recubrimiento de NPs bimetálicas de los sustratos mediante la caracterización por TEM, UV – Visible, SEM, XPS y EDS, después de su Deposición electroforética (EPD).

Se comenzó en el proceso experimental, seleccionando los blancos bimetálicos, para poder hacer ablación láser sobre ellos, y claro antes que nada, los blancos bimetálicos se encuentran sumergidos en una

solucion orgánica como : acetona, alcohol isopropílico y alcohol etílico, y en cada solución se obtuvieron NPs y la solución en cada caso se torneaba de un color diferente, pero su color solos nos indicaba la reacción química y la concentración de NPs que esta tenía durante el proceso de ablación.

El proceso de ablación láser (PLAL), se llevó acabó con el láser con el láser Nd: YAG, se llegó a variar los tiempos y distancias durante la ablación, al igual que la cantidad de la solución como se muestra en la tabla 4.2.

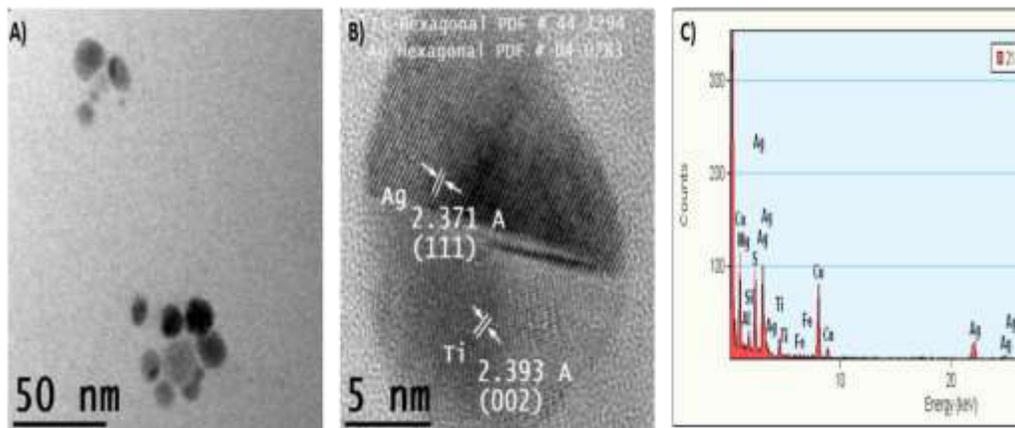


**Figura 5.1.1** Espectro de absorción de UV – Vis de NPs bimetálicas Ag/Ti.

En el espectro UV – Vis que se le hizo al coloide con NPs bimetálicas, Ag/Ti, nos muestra una curva característica de estas NPs bimetálicas con esta composición, sin embargo, sea encontrado reportes en el que se [62] caracterizaron soluciones por UV-Vis de monometalico Ag, Ti y bimetálico Ag/Ti y concluyo que obtuvieron mejores resultados con el blanco bimetálico Ag/Ti, mostrando un valor de aproximado a 423.6 nm , mediante pulsos de 532nm, la diferencia en este caso es muy notable

debido a que la composición del blanco bimetálico Ag/Ti que usamos en este proyecto no es equitativo.

Se conoce que el aluminio en muchas ocasiones no se logra encontrar por sí solo, es decir, sin que este se encuentre en una aleación, es por eso que en muchas ocasiones ciertos valores pueden variar tal y como lo menciona en lo reportado [63] el hecho de tener un valor fijo de este metal dificulta un poco el dar una afirmación.



**Figura 5.1.2** Micrografía por medio del microscopio electrónico de transmisión (TEM) en la película de NPs bimetálicas Ag/Ti, en el inciso A) obtenemos una vista de las NPs bimetálicas en Bright Field-STEM, en el inciso B) imagen HRTEM, en el inciso C) un análisis elemental EDS-área.

Al realizar una caracterización por TEM, podemos obtener mucha información según la modalidad que usemos, en este caso caracterizamos el coloidal con NPs bimetálicas Ag/Ti. entre ellas tenemos en el inciso A) una imagen de Bright Field - STEM, que nos ofrece una vista de las NPs bimetálicas Ag/Ti, mostrada en una escala de grises, el campo es completamente claro y las nanoparticulas son de contraste oscuro, esta imagen se obtiene seleccionando alguno o todos los electrones en vez de los electrones del haz directo, entonces, si queremos un haz específico de electrones dispersos para que caigan sobre el detector BF, simplemente podemos cambiar el patrón de

difracción estacionario para que el haz disperso este en el eje óptico y golpee el detector BF [64].

En el inciso B) Mediante el HRTEM obtenemos la distancia Interplanar y los planos en que difracta. Cada elemento presenta un patrón característico que nos ayuda a poder identificar la fase en que el elemento se encuentra, también podemos ver la composición elemental y la formación de las cadenas de las NPs bimetálicas [65] y por último el inciso C) el EDS-área, que nos dice que para hacer uso de los rayos X generados cuando el haz golpea la muestra, tenemos que detectarlo e identificarlos de que elemento se originan, esto se logra mediante la espectrometría de rayos X, que es una forma de transformar el TEM en un instrumento mucho más poderoso, se llama “microscopia electrónica analítica (AEM)”, pero actualmente , el único espectro comercial que utilizamos en el TEM es un espectro de dispersión de energía de rayos X (EDS). El EDS es un instrumento sofisticado que utiliza las rápidas velocidades de procesamiento hechas posibles por los semiconductores modernos, donde el detector genera pulsos de voltaje que son proporcionales a la energía de rayos X, estos a su vez emiten una señal hacia un canal específico en un sistema de almacenamiento controlado por computadora y estos a su vez son mostrados como un perfil de composición cuantitativa o una imagen de composición [66].

**Tabla 5.1.1** Muestra los parámetros utilizados que se hicieron durante la ablación láser (PLAL), en acetona, alcohol isopropílico y alcohol etílico.

Medio líquido	Modelo UV-Vts	Rango de análisis	Láser	blanco	distancia	Tiempo	lente	ml
Acetone	V-770	1000-200 nm	LQ 929	Ag/Ti	30 cm	3 min	50 cm	40 ml
Isopropílico	V-770	1000-200 nm	LQ 929	Ag/Ti	30 cm	3 min	50 cm	40 ml
Etilico	V-770	1000-200 nm	LQ 929	Ag/Ti	30 cm	3 min	50 cm	40 ml

Se utilizó las mismas condiciones experimentales en el capítulo 4, se comenzaron con diferentes sustratos conductores, la mayoría fueron metales, en diferentes presentaciones, es decir, algunas poseían espesores distintos y geometría diferentes, este último aspecto se llegó a exceptuar debido a que en su proceso de caracterización llegó a ser un poco más complicado, cabe señalar que hubo una buena deposición con lo que se puede concluir que se obtuvo resultados muy buenos.

Para el proceso de deposición electroforética (EPD), también se tomaron en cuenta varios parámetros, para poder seleccionar la más adecuada y proseguir con este con la parte de experimentación.

**Tabla 5.1.2** Muestra las variaciones que se hicieron durante la deposición electroforética (EPD), utilizando la solución con coloidales Ag/Ti.

Sustrato	Blanco	Voltaje	Tiempo	Observation
Al (lámina)	Ag/Ti	200 v	25 min	Buena deposición
		250 v		Muy Buena deposición
		300 v		No hay deposición
Ti (lámina)	Ag/Ti	200 v	25 min	No hay deposición
		250 v		Buena deposición
		300 v		Muy Buena deposición
Si (Oblea)	Ag/Ti	200 v	25 min	No hay deposición
		250 v		No hay deposición
		300 v		Buena deposición
Acero	Ag/Ti	200 v	25 min	No hay deposición
		250 v		No hay deposición
		300 v		Buena deposición

Al tener buenos resultados en algunos sustratos conductores, nos vimos en la tarea de poder hacer una bitácora experimental, donde anotamos y corroboramos los mejores parámetros con las mejores condiciones en la experimentación para la una buena obtención de recubrimiento de NPs bimetálicas.

## **5.2 Caracterización del recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Ti.**

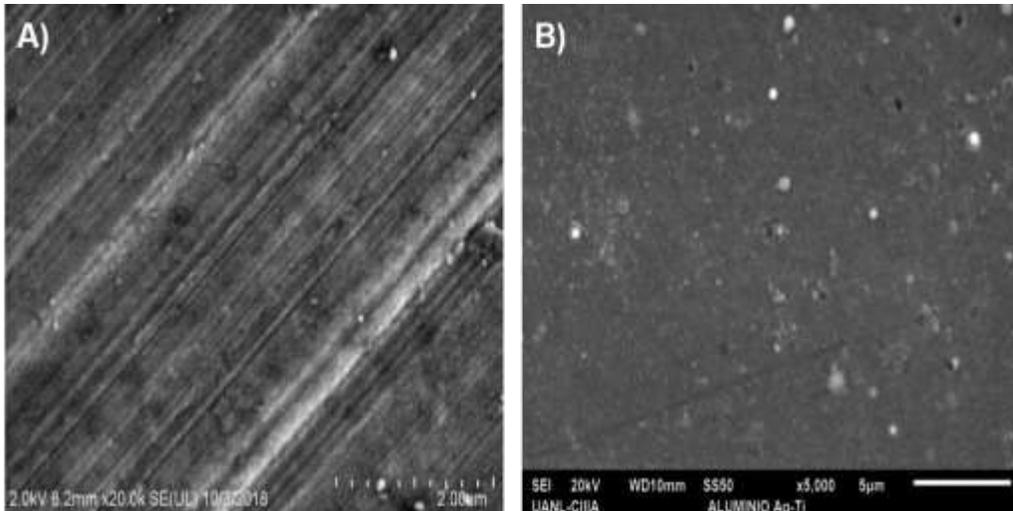
Las de NPs bimetálicas que se obtuvieron como resultado de la síntesis de la deposición electroforética (EPD), se procedió a caracterizar cada uno de los sustratos conductores, mediante la microscopía electrónica de barrido, mejor conocida como el SEM, donde se logró observar la presencia de NPs bimetálicas en la superficie del sustrato. En breve se podrán observar cada una de las imágenes de SEM, cabe señalar que las imágenes obtenidas fueron tanto por electrones secundarios y electrones retrodispersados.

Pero se llegó a seleccionar imágenes usando electrones dispersados, ya que, para este tipo de estudio son requeridos para el análisis superficial del recubrimiento de NPs bimetálicas en el sustrato.

Consecuentemente del proceso de ablación láser (PLAL) y de deposición electroforética (EPD), se prosiguió a la caracterización de cada uno de los sustratos mediante las diferentes técnicas antes mencionadas las cuales nos ayudaran a poder saber lo siguiente: el tamaño de la nanopartícula, el alcance que tiene la película de NPs sobre el sustrato.

### **5.2.1 Morfología del recubrimiento de NPs Ag/Ti con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en sustratos de Aluminio.**

Y desde luego para poder hacer una mejor observación de la película con NPs bimetálicas, es necesario mostrar el sustrato conductor sin el recubrimiento de NPs bimetálicas y otro microanálisis de la película depositada en el mismo sustrato.



**Figura 5.2.1** En las micrografías se logra apreciar muy bien el recubrimiento de NPs bimetálicas en todo el sustrato. La caracterización del sustrato de aluminio por medio de espectroscopia electrónica de barrido (SEM), en el inciso A) se puede observar el sustrato de aluminio sin el recubrimiento de NPs bimetálicas y en el inciso B) el sustrato de aluminio, pero con el recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Ti, estas NPs bimetálicas fueron depositadas por medio de la técnica deposición electroforética (EPD).

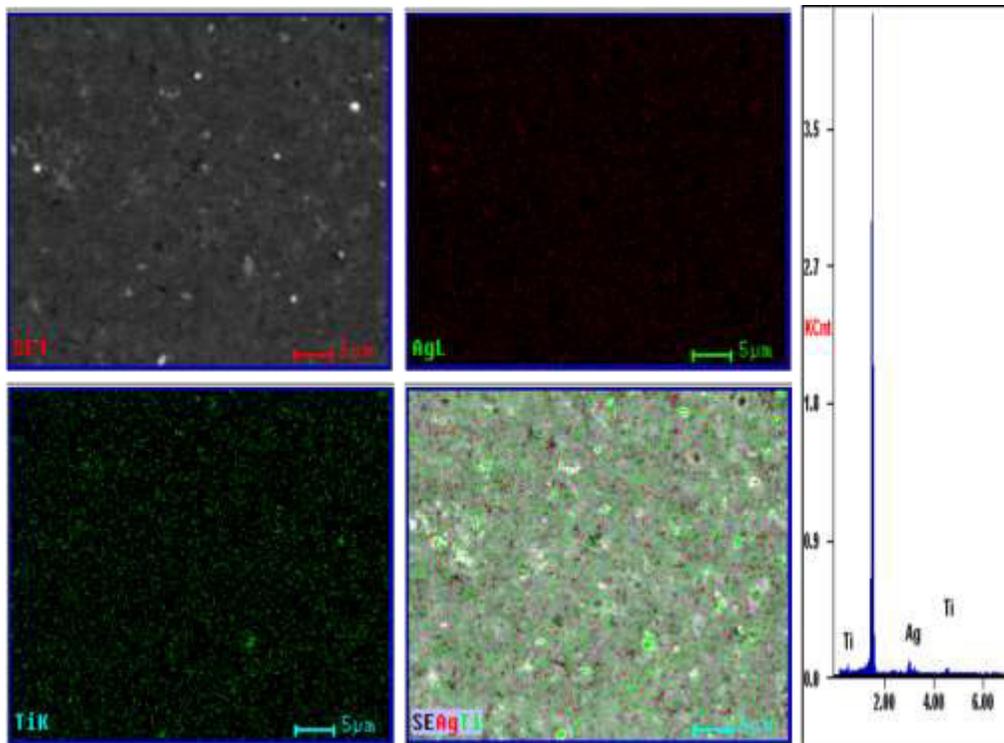
La morfología del sustrato cambia completamente al hacer deposición del recubrimiento de NPs bimetálicas, también se puede observar que la película no llega a hacer completamente uniforme, pero si llega a cubrir casi todo el sustrato.

La micrografía que se le hizo a la película de NPs bimetálicas Ag/Ti, se puede observar una diferencia de colores o de contraste gris, donde es reflejado el elemento más liviano destacando como el más brillante en comparación al elemento más pesado, que en este caso se puede ver que la plata adquiere un color más brillante debido a que es más ligero en comparación a la NPs de titanio.

### 5.3 Morfología del recubrimiento NPs bimetálicas Ag/Ti, con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y micrografía por medio de EDS, a sustratos de aluminio.

**Tabla 5.3.1** Distribución de Ag y Ti en el sustrato aluminio con NPs bimetálicas Ag/Ti.

Elemento	% Peso	% Atómico
Ag L	68.94	49.64
Ti K	31.06	50.36
total	100	



**Figura. 5.3.1** Microanálisis por medio de EDS, a sustratos de láminas de aluminio con NPs de Ag/Ti.

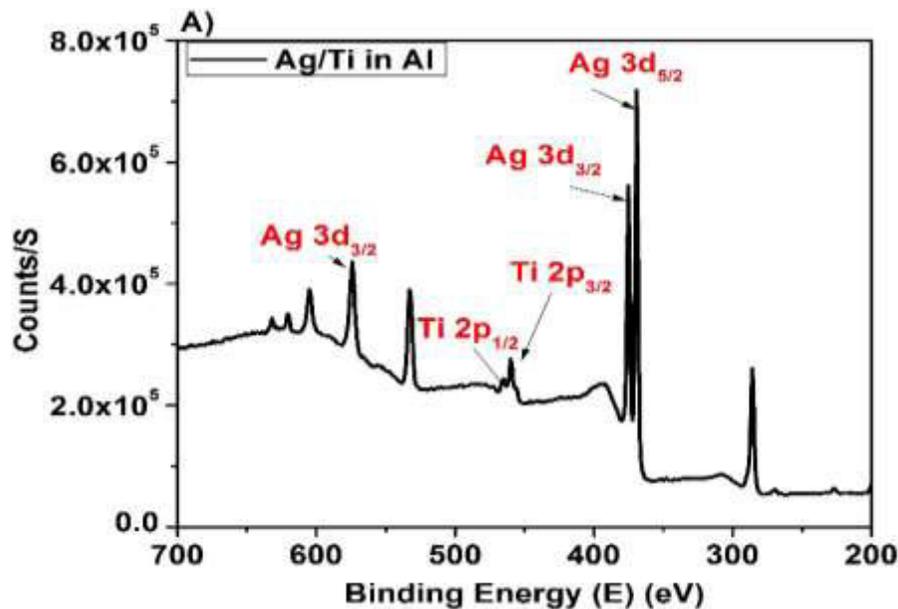
En este microanálisis podemos ver cómo es la distribución de las NPs bimetálicas depositadas en todo el sustrato de aluminio, como se puede

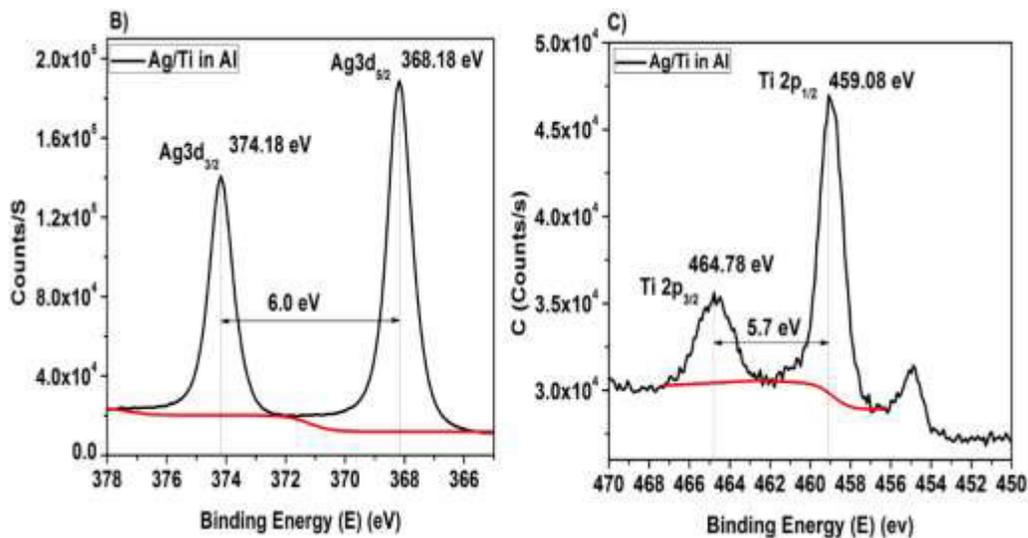
notar hay mayor deposición y distribución NPs de plata en comparación a las NPs de titanio, lo cual es una semejanza al blanco bimetalico de Ag/Ti, tiene una distribución del 68/32, respectivamente.

También cabe señalar que la razón por la cual tenemos más plata que titanio, es debido a que la plata tiene un índice de reflectancia y una frecuencia de plasma superior al del titanio una frecuencia de plasma.

#### 5.4 Análisis químico al recubrimiento de NPs bimetalicas Ag/Ti por espectroscopia de fotones emitidos por rayos X (XPS) a sustratos de aluminio.

Después de hacer caracterización por SEM con el sustrato de aluminio, proseguimos a realizar un análisis de espectroscopia de fotones emitidos por rayos X, debido a que quizás en el SEM, se puede observar que hay deposición de NPs bimetalicas, pero mediante esta caracterización, podremos afirmar y corroborar si la película de NPs bimetalicas interactúa con la superficie del sustrato.





**Figura. 5.4.1** Espectro de XPS, a NPs bimetálicas de Ag/Ti de sustratos de láminas Aluminio que fueron sumergidos en acetona a 300 V, por 25 minutos, el inciso A) se muestra el survey que se le hizo a la película de NPs bimetálicas Ag/Ti, en el inciso B) curva característica de la plata y en el C) curva característica de titanio.

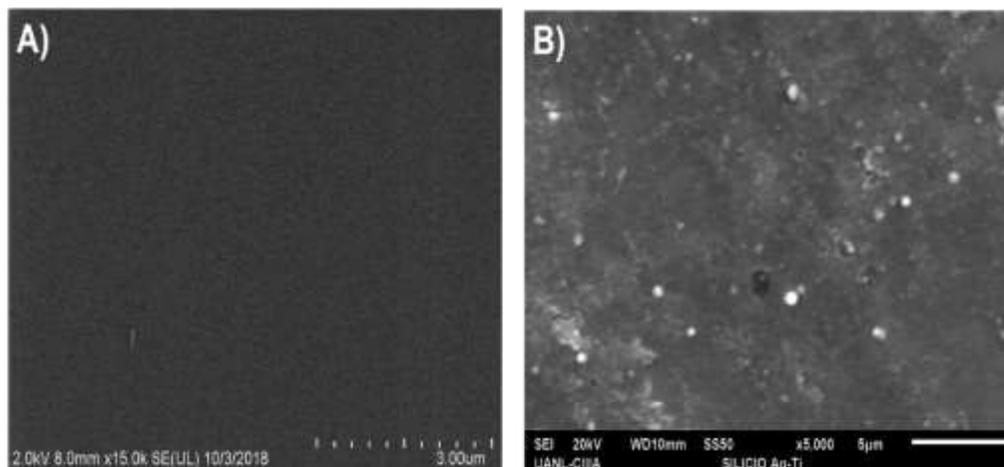
En el análisis de XPS que se le hizo al recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Ti, destacamos que en el inciso B) que nos muestra el elemento plata (Ag) apareció claramente en la superficie del recubrimiento de NPS bimetálicas Ag/Ti, podemos ver los picos característico de Ag3d<sub>5/2</sub> que posee un valor de 368.18 eV y un pico de Ag3d<sub>3/2</sub> de 374.18 eV, con una distancia entre picos de 6 eV, que la literatura nos reporta la plata metálica con un valor de Ag3d<sub>5/2</sub> 368.2 eV y Ag3d<sub>3/2</sub> de 374.2 eV, con una separación entre picos que corresponde a los 6.0 eV [67] y en el inciso C) vemos el XPS de las NPs de Ti que presentan un pico característico en Ti2p<sub>1/2</sub> de 459.08 eV y un pico de Ti2p<sub>3/2</sub> de 464.78 eV, con una distancia entre picos de 5.7 eV, que el estándar del Ti elemental corresponde a Ti2p<sub>1/2</sub> 454.01 eV y Ti2p<sub>3/2</sub> de 460.11 eV, con una separación entre picos que corresponde a los 6.1 eV [68], la diferencia que existe entre el valor citado con el obtenido es debido a que las NPs de titanio tienden a reaccionar tanto con el sustrato como en el ambiente,

Pero también se reportado que el valor mostrado de 5.7 eV corresponde al titanio cuando se forman óxidos. Como en este experimento la presencia de oxígeno en sus muestras dificulta un poco la detección de NPs de titanio tal y como lo relatan [68].

### **5.5 Morfología del recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Ti con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en sustratos de obleas de silicio.**

También como se mencionó anteriormente, se hizo deposiciones en sustratos oblea de Silicio y desde luego se caracterizó por medio del Microscopio Electrónico de Barrido mejor conocido como él (SEM).

Esta técnica como muy bien se conoce, es muy útil para poder hacer un análisis superficial que la muestra, en otras palabras, nos llega a proporcionar una vista microscópica de la muestra, o en este caso, la película de NPs bimetálicas en el sustrato de oblea de silicio.



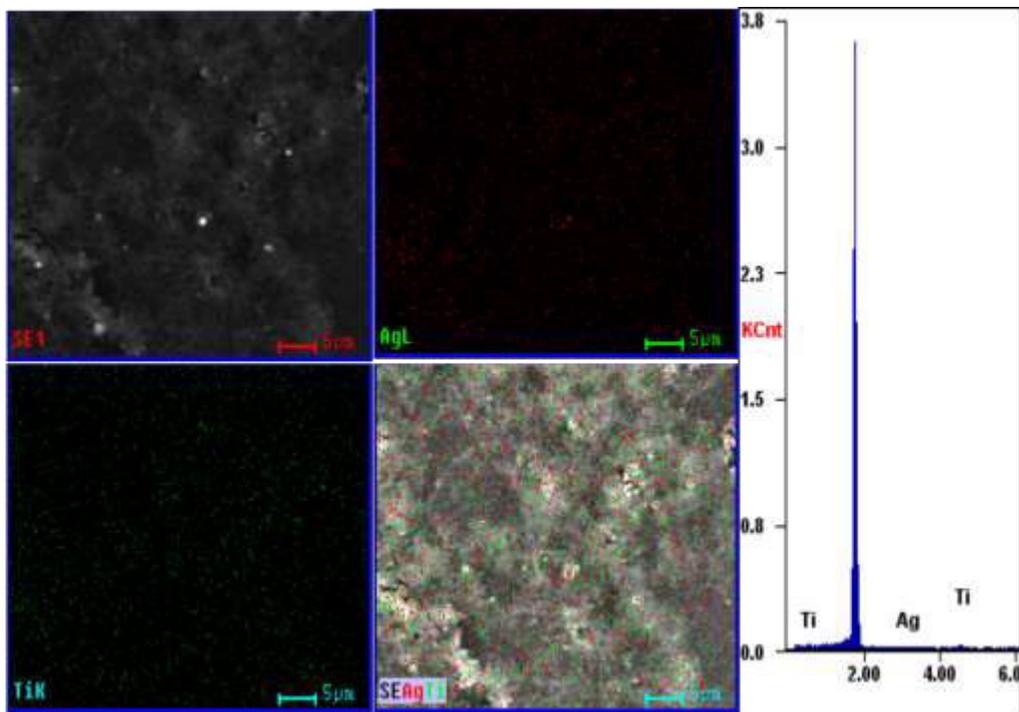
**Figura 5.5.1** En las micrografías se logra apreciar la caracterización del sustrato de obleas de silicio por medio de espectroscopia electrónica de barrido (SEM), en el inciso A) se puede observar a el sustrato de obleas de silicio sin NPs bimetálicas y en el inciso B) el sustrato de obleas de silicio, pero con el recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Ti, estas NPs bimetálicas fueron depositadas por medio de la técnica deposición

electroforética (EPD), a 300 V, con una solución de alcohol isopropílico a 40 ml, por 25 minutos.

### 5.6 Morfología del recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Ti, con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y micrografía por medio de EDS, a sustratos de obleas de silicio.

**Tabla 5.6.1.** Tabla de distribución de Ag y Ti en el sustrato de obleas de Silicio con NPs bimetálicas Ag/Ti.

Elemento	% Peso	% Atómico
Ag L	52.42	32.85
Ti K	47.58	67.15
total	100	



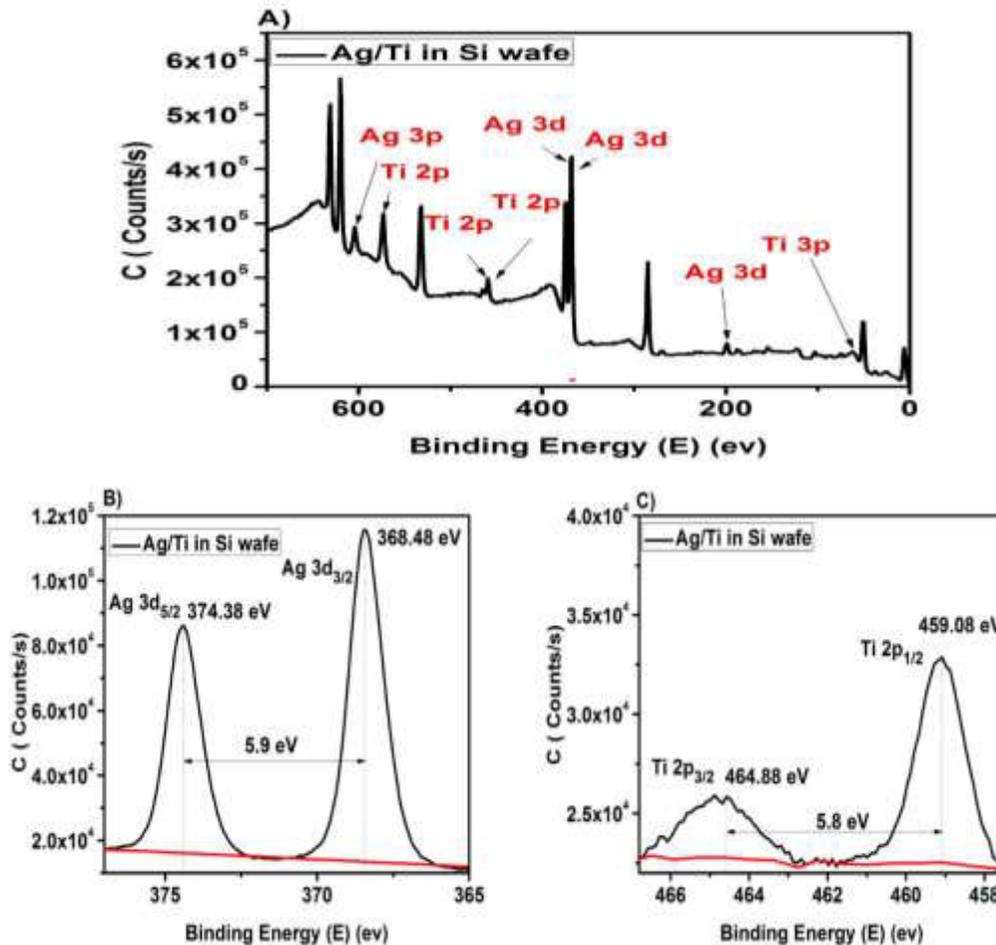
**Figura. 5.6.1** Microanálisis por medio de EDS, a el recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Ti a sustratos de obleas de Silicio.

El microanálisis podemos ver cómo es la distribución de las NPs bimetálicas depositadas en todo el sustrato de titanio, como se puede notar hay mayor deposición y distribución NPs de plata en comparación a las NPs de titanio, lo cual es una similitud ya que nuestro blanco bimetálico de Ag/Ti, tiene una distribución del 68/32, respectivamente.

En este tipo de sustrato, la deposición se logró obtener, sin embargo, no fue como se esperaba, ya que la película no solo fue completamente uniforme, sino que también la película más local, es decir que su deposición fue en ciertos lugares del sustrato, esto va relacionado con el campo magnético, al momento de hacer la deposición, al igual que la película, el campo magnético no fue uniforme.

La dispersión de las NPs en todo el sustrato provee una vista un poco más amplia sobre la película bimetálica que se está usando, [69], así nos muestra en su trabajo.

## 5.7 Análisis químico al recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Ti por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) a sustratos de obleas de silicio.



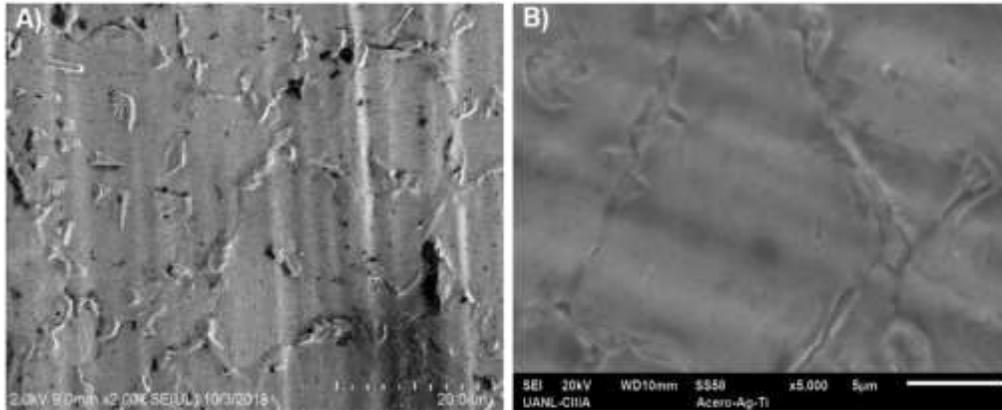
**Figura. 5.7.1** Espectro de XPS, a NPs bimetálicas de Ag/Ti de sustratos de obleas de silicio que fueron sumergidos en acetona a 300 V, por 25 minutos, el inciso A) se muestra el survey que se le hizo a la película de NPs bimetálicas Ag/Ti, en el inciso B) curva característica de la plata y en el C) curva característica de titanio [70].

Durante el análisis de XPS que se le hizo al recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Ti, destacamos que en el inciso B) muestra que el elemento plata apareció claramente en la superficie del recubrimiento de NPS bimetálicas Ag/Ti, en el que se destacan algunos de los picos

característico de Ag, por ejemplo el pico  $\text{Ag}3d_{5/2}$  que posee un valor de 368.48 eV y un pico de  $\text{Ag}3d_{3/2}$  de 374.48 eV, con una distancia entre picos de 6 eV, que el valor estándar de la plata metálica de XPS cuenta con un valor de  $\text{Ag}3d_{5/2}$  368.2 eV y  $\text{Ag}3d_{3/2}$  de 374.2 eV, en ambos picos tienen una separación entre picos de 6.0 eV, desde luego en otros estudios obtuvieron valores similares de la plata [71]. en la que señalan que la intensidad del pico de  $\text{Ag}3d$  estuvo cerca al nivel de ruido, probablemente se deba al límite de detección del instrumento XPS, sin embargo, la energía de enlace de los electrones de  $\text{Ag}3d$  era de 367.6 eV, este valor es característico de los iones de plata.

Y en el inciso C) vemos el análisis de XPS de las NPs de Ti que presentan un picos característico en  $\text{Ti}2p_{1/2}$  de 459.38 eV y un pico de  $\text{Ti}2p_{3/2}$  de 464.88 eV, con una distancia entre ambos picos de 5.5 eV, que el estándar del Ti elemental corresponde a  $\text{Ti}2p_{1/2}$  454.01 eV y  $\text{Ti}2p_{3/2}$  de 460.11 eV , con una separación entre picos que corresponde a los 6.1 eV, la diferencia que existe entre el valor estándar y el obtenido en los análisis de XPS se debe a que las NPs de titanio tienden a reaccionar y a formar pequeños óxidos. En varios experimentos hechos por otros autores [71] , recalamos que el valor que llegaron a obtener en  $\text{Ti}2p$  es de 458.7 eV sin dejar duda alguna sobre la existencia de esta en la película conseguida.

## 5.8 Morfología de los recubrimientos de NPs bimetálicas de Ag/Ti con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en sustratos de acero.

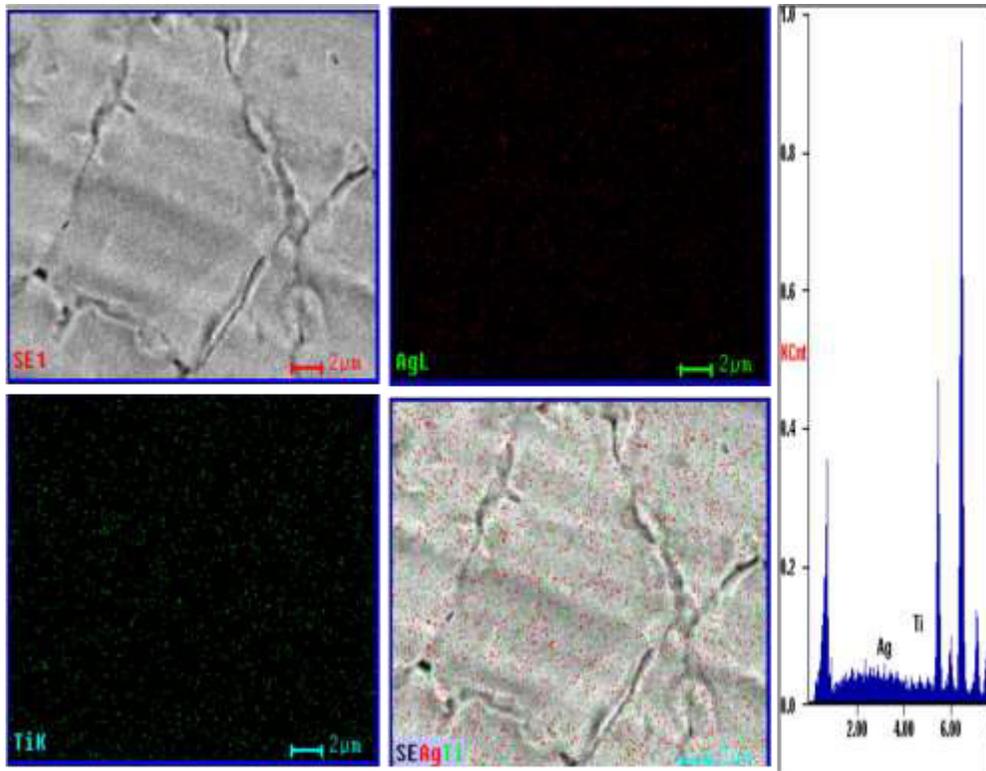


**Figura 5.8.1.** En las micrografías se lo logra apreciar la caracterización del sustrato de Acero por medio de espectroscopia electrónica de barrido (SEM), en el inciso A) se puede observar a el sustrato de Acero sin NPs bimetálicas y en el inciso B) el sustrato de Acero, pero con el recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Ti, estas NPs bimetálicas fueron depositadas por medio de la técnica de deposición electroforética (EPD), a 300 V, con una solución de alcohol isopropílico a 40 ml, por 25 minutos.

## 5.9 Morfología del recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Ti, con Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y micrografía por medio de EDS, a sustratos de acero.

**Tabla 5.9.1** Tabla de distribución de Ag y Ti en el sustrato de Acero con NPs bimetálicas Ag/Ti.

Elemento	% Peso	% Atómico
Ag L	67.34	47.80
Ti K	32.66	52.20
Total	100	

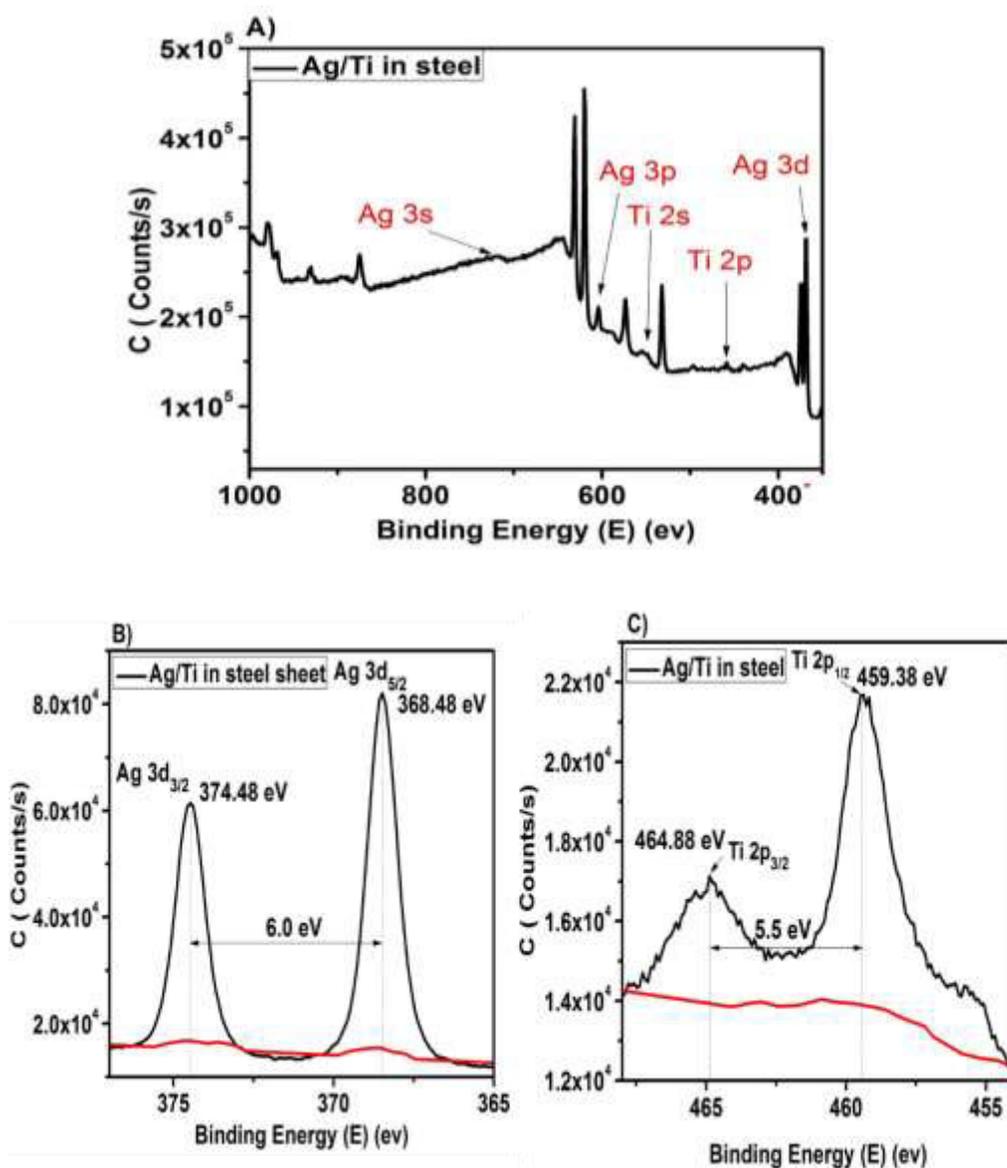


**Figura. 5.9.1** Microanálisis por medio de EDS, a sustratos de láminas de acero con NPs de Ag/Ti. En este microanálisis podemos ver cómo es la distribución de las NPs bimetálicas depositadas en todo el sustrato de acero, como se puede notar hay mayor deposición y distribución NPs de plata en comparación a las NPs de titanio, lo cual es una similitud ya que nuestro blanco bimetálico de Ag/Ti, tiene una distribución del 68/32, respectivamente.

El tipo de sustrato llega a incidir mucho en el tipo de deposición, como ya se ha hecho mención, en el uso de la técnica EPD, es necesario que el sustrato sea conductor, este requisito lo cumplió a la perfección cada uno de los sustratos, sin embargo se logró observar que en algunos sustrato [72], se llegó a depositar mejor la película de NPs bimetálicas, en este caso nos enfocaremos en el sustrato de acero, que al comparar las imágenes que se tomaron en el EDS, vemos que hay pocas NPs de plata que NPs de titanio, pero el análisis nos muestra números fríos que

nos dice totalmente lo contrario y es que nuevamente nos enfocamos en la composición de nuestro blanco bimetálico, que si bien la proporción no es equitativa, no le da el mérito para dejar de usarse.

### 5.10 Análisis químico al recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Ti por espectroscopia de fotones emitidos por rayos X (XPS) a sustratos de acero.



**Figura. 5.10.1** Espectro de XPS, a NPs bimetálicas de Ag/Ti de sustratos de acero, fueron sumergidos en acetona en la que se aplicó un voltaje de

300 V, por 25 minutos, el inciso A) se muestra el survey que se le hizo a la película de NPs bimetálicas Ag/Ti, en el inciso B) curva característica de la plata y en el C) curva característica de titanio.

Durante el análisis de XPS que se le hizo al recubrimiento de NPs bimetálicas Ag/Ti, destacamos que en el inciso B) muestra que el elemento plata apareció claramente en la superficie del recubrimiento de NPS bimetálicas Ag/Ti, en el que se destacan algunos de los picos característico de Ag, por ejemplo el pico  $Ag3d_{5/2}$  que posee un valor de 368.48 eV y un pico de  $Ag3d_{3/2}$  de 374.48 eV, con una distancia entre picos de 6 eV, que el valor estándar de la plata metálica de XPS cuenta con un valor de  $Ag3d_{5/2}$  368.2 eV y  $Ag3d_{3/2}$  de 374.2 eV, en ambos picos tienen una separación entre picos de 6.0 eV, desde luego en otros estudios obtuvieron valores similares de la plata [73] en la que señalan que la intensidad del pico de  $Ag3d$  estuvo cerca al nivel de ruido, probablemente se deba al límite de detección del instrumento XPS, sin embargo la energía de enlace de los electrones de  $Ag3d$  era de 367.6 eV, este valor es característico de los iones de Ag.

Y en el inciso C) vemos el análisis de XPS de las NPs de Ti que presentan un picos característico en  $Ti2p_{1/2}$  de 459.38 eV y un pico de  $Ti2p_{3/2}$  de 464.88 eV, con una distancia entre ambos picos de 5.5 eV, que el estándar del Ti elemental corresponde a  $Ti2p_{1/2}$  454.01 eV y  $Ti2p_{3/2}$  de 460.11 eV, con una separación entre picos que corresponde a los 6.1 eV, la diferencia que existe entre el valor estándar y el obtenido en los análisis de XPS se debe a que las NPs de titanio tienden a reaccionar y a formar pequeños óxidos. En varios experimentos hechos por otros autores[74], recalcamos que el valor que llegaron a obtener en  $Ti2p$  es de 458.7 eV sin dejar duda alguna sobre la existencia de esta en la película.

## 5.11 Conclusiones preliminares

A manera de conclusiones, podemos asegurar y basándonos en los resultados mostrados que, la película de NPs bimetálicas, es muy estable, pero que, a pesar de ello, logramos obtener mejores resultados en la matriz de Acero.

La variación de la solución para la preparación de las NPs bimetálicas, se debe a que dichas NPs son más estables en algunas soluciones que en otras y por lo tanto se llegaron a obtener buenos resultados de ablación y de deposición.

En esta parte experimental, no se usó un sustrato de titanio como se hizo en el caso anterior, debido a que en este experimento utilizamos NPs de Ag/Ti y en el anterior se usó NPs de Au/Ag, sin embargo si se podía realizar una diferencia entre el sustrato de titanio y las NPs de Ag/Ti, pero siempre saldría la duda, de ¿porqué utilizar NPs de Ag/Ti, en un sustrato de titanio y como poder diferenciar entre ambas? Bueno y es que también nos pareció un poco contradictorio y algo confuso, en muchos casos algo redundante, pero en si por eso se llegó a exceptuar.

El sustrato de obleas de silicio en muchas ocasiones no fue muy buena la película de Ag/Ti debido a que, al momento de hacer su análisis, no se llega a encontrar las NPs bimetálicas en el sustrato, lo cual nos resultó un poco inquietante, debido a que la película si se produjo al finalizar el proceso de deposición electroforética.

## 5.12 Referencias

1. Burda, C., et al., *Enhanced nitrogen doping in TiO<sub>2</sub> nanoparticles*. Nano letters, 2003. **3**(8): p. 1049-1051.
2. Link, S., Z.L. Wang, and M.A. El-Sayed, *Alloy Formation of Gold–Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(18): p. 3529-3533.
3. Chang, C.-C., et al., *Photocatalytic properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin film with Ag additions*. Thin Solid Films, 2006. **494**(1-2): p. 274-278.
4. Toshima, N. and T. Yonezawa, *Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications*. New Journal of Chemistry, 1998. **22**(11): p. 1179-1201.
5. Hou, W., N.A. Dehm, and R.W. Scott, *Alcohol oxidations in aqueous solutions using Au, Pd, and bimetallic AuPd nanoparticle catalysts*. Journal of Catalysis, 2008. **253**(1): p. 22-27.
6. Devarajan, S., P. Bera, and S. Sampath, *Bimetallic nanoparticles: a single step synthesis, stabilization, and characterization of Au–Ag, Au–Pd, and Au–Pt in sol–gel derived silicates*. Journal of colloid and interface science, 2005. **290**(1): p. 117-129.
7. Torres Castro, A., et al., *Elaboración de nanopartículas metálicas y bimetalicas mediante desbastado iónico*. Ingenierías, 2008. **11**(40): p. 34-40.
8. Li, T., C. Yanhong, and J. Ma, *Electrophoretic Deposition of Nanostructured Electroactive Materials*, in *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*. 2012, Springer. p. 349-372.
9. Li, T., *Development of piezoelectric tubes for micromotor*. 2004, Nanyang Technological University, School of Materials Engineering.
10. Mafuné, F., et al., *Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**(35): p. 8333-8337.
11. Li, T., Y. Chen, and J. Ma, *Factors affecting the performance of piezoelectric bending actuators for advanced applications: an overview*. Journal of materials science, 2009. **44**(19): p. 5393-5407.
12. Nappa, J., et al., *Second harmonic generation from small gold metallic particles: from the dipolar to the quadrupolar response*. The Journal of chemical physics, 2006. **125**(18): p. 184712.
13. Barry, R.C., et al., *Nanotechnology-based electrochemical sensors for biomonitoring chemical exposures*. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2009. **19**(1): p. 1.
14. Ogale, S., et al., *Pulsed laser deposition of stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> thin films by using O<sub>2</sub> and Ar gas mixtures as ambients*. Journal of applied physics, 1992. **71**(11): p. 5718-5720.
15. Ghaedi, M., et al., *Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of methylene blue: kinetic and isotherm study of removal process*. Powder Technology, 2012. **228**: p. 18-25.

16. Wang, J., et al., *Cubic and hexagonal structures of diamond nanocrystals formed upon pulsed laser induced liquid–solid interfacial reaction*. Chemical Physics Letters, 2002. **361**(1-2): p. 86-90.
17. Yang, G., *Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals*. Progress in Materials Science, 2007. **52**(4): p. 648-698.
18. Zhang, H., J. Okuni, and N. Toshima, *One-pot synthesis of Ag–Au bimetallic nanoparticles with Au shell and their high catalytic activity for aerobic glucose oxidation*. Journal of colloid and interface science, 2011. **354**(1): p. 131-138.
19. Llamasa Pérez, D., *Fabricación y estudio de las propiedades físicas de nanopartículas de aleación, núcleo@ corteza y núcleo@ corteza@ corteza basadas en Co, Au y Ag*. 2014.
20. Giusti, M.M. and R.E. Wrolstad, *Characterization and measurement of anthocyanins by UV-visible spectroscopy*. Current protocols in food analytical chemistry, 2001.
21. Burghardt, R.C. and R. Droleskey, *Transmission electron microscopy*. Current protocols in microbiology, 2006. **3**(1): p. 2B. 1.1-2B. 1.39.
22. Williams, D.B. and C.B. Carter, *The transmission electron microscope*, in *Transmission electron microscopy*. 1996, Springer. p. 3-17.
23. Thust, A., et al., *Focal-series reconstruction in HRTEM: Simulation studies on non-periodic objects*. Ultramicroscopy, 1996. **64**(1-4): p. 211-230.
24. Ferree, M.A. and R.D. Shannon, *Evaluation of a second derivative UV/visible spectroscopy technique for nitrate and total nitrogen analysis of wastewater samples*. Water Research, 2001. **35**(1): p. 327-332.
25. Khurshid, A., *Scanning electron microscope*. 2007, Google Patents.
26. Sallard, S., T. Brezesinski, and B.M. Smarsly, *Electrochromic stability of WO<sub>3</sub> thin films with nanometer-scale periodicity and varying degrees of crystallinity*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(19): p. 7200-7206.
27. Weckhuysen, B.M., *Ultraviolet-visible spectroscopy*. 2004.
28. Grande, A.H., *Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: La física actual en lucha contra la enfermedad*. Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat, 2007. **101**(2): p. 321-327.
29. Prin, J.L., et al., *Análisis morfológico por microscopía electrónica de transmisión del efecto de los tratamientos térmicos aplicados en el calorímetro diferencial de barrido al PEAD antes y después de ser funcionalizado*. Revista latinoamericana de metalurgia y materiales, 2004. **24**(1-2): p. 3-11.
30. Wollweber, L., R. Stracke, and U. Gothe, *The use of a simple method to avoid cell shrinkage during SEM preparation*. Journal of microscopy, 1981. **121**(2): p. 185-189.
31. Brodowski, S., et al., *Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy*. Geoderma, 2005. **128**(1-2): p. 116-129.
32. Seah, M. and I. Gilmore, *Simplified equations for correction parameters for elastic scattering effects in AES and XPS for Q,  $\beta$  and attenuation lengths*. Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 2001. **31**(9): p. 835-846.

33. Velarde Granados, E. and O.F. Olea Mejía, *OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE BISMUTO Y ÓXIDO DE BISMUTO POR ABLACIÓN LÁSER EN MEDIO LÍQUIDO*. 2013.
34. DURALIM, M.B. and N.E.B. KHAMSAN, *SYNTHESIZE OF CRUMB RUBBER USING PULSED LASER ABLATION IN LIQUID*. 2018.
35. Wu, B. and Y.C. Shin, *Laser pulse transmission through the water breakdown plasma in laser shock peening*. Applied physics letters, 2006. **88**(4): p. 041116.
36. Alqudami, A., S. Annapoorni, and S. Shivaprasad, *Ag–Au alloy nanoparticles prepared by electro-exploding wire technique*. Journal of Nanoparticle Research, 2008. **10**(6): p. 1027-1036.
37. Hu, Y., et al., *Synthesis, study, and discrete dipole approximation simulation of Ag-Au bimetallic nanostructures*. Nanoscale research letters, 2016. **11**(1): p. 209.
38. Grandez Arias, F., *Síntesis, caracterización estructural y actividad antimicrobial de nanopartículas de cobre recubiertas con plata (Cu@ Ag) obtenidas por electroless plating*. 2016.
39. Fujita, T., et al., *Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold*. Nature materials, 2012. **11**(9): p. 775.
40. Srnová-Šloufová, I., et al., *Core– shell (Ag) Au bimetallic nanoparticles: Analysis of transmission electron microscopy images*. Langmuir, 2000. **16**(25): p. 9928-9935.
41. Wing, C.E.G., et al., *Crecimiento controlado de estructuras unidimensionales de plata: síntesis, caracterización y aplicaciones*.
42. Simonsen, A.C., F. Yubero, and S. Tougaard, *Analysis of angle-resolved electron energy loss in XPS spectra of Ag, Au, Co, Cu, Fe and Si*. Surface science, 1999. **436**(1-3): p. 149-159.
43. Guo, S. and E. Wang, *Noble metal nanomaterials: controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors*. Nano Today, 2011. **6**(3): p. 240-264.
44. Radnik, J., C. Mohr, and P. Claus, *On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003. **5**(1): p. 172-177.
45. Ambrusi, R.E., M.D. Sánchez, and S.G. García, *Electrocatalytic effect of Ag and Cd bimetallic nanoparticles towards the reduction of nitrate and/or nitrite ions*. Matéria (Rio de Janeiro), 2018. **23**(2).
46. Jia, F., et al., *Nanoporous metal (Cu, Ag, Au) films with high surface area: general fabrication and preliminary electrochemical performance*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(24): p. 8424-8431.
47. Kubo, A.M., *Uso de biotemplates na obtenção de microtubos com nanopartículas de ouro*. 2014.
48. Xing, X., D.A. Scherson, and C. Mak, *The electrocatalytic reduction of nitrate mediated by underpotential-deposited cadmium on gold and silver electrodes in acid media*. Journal of the Electrochemical Society, 1990. **137**(7): p. 2166-2175.
49. Deng, Z., M. Chen, and L. Wu, *Novel method to fabricate SiO<sub>2</sub>/Ag composite spheres and their catalytic, surface-enhanced Raman scattering properties*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(31): p. 11692-11698.

50. Vinod, V., et al., *A facile synthesis and characterization of Ag, Au and Pt nanoparticles using a natural hydrocolloid gum kondagogu (Cochlospermum gossypium)*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011. **83**(2): p. 291-298.
51. Casaletto, M., et al., *XPS study of supported gold catalysts: the role of Au<sup>0</sup> and Au<sup>+</sup>  $\delta$  species as active sites*. Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 2006. **38**(4): p. 215-218.
52. Yang, J., J.Y. Lee, and H.-P. Too, *Core– shell Ag– Au nanoparticles from replacement reaction in organic medium*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(41): p. 19208-19212.
53. Han, S.W., Y. Kim, and K. Kim, *Dodecanethiol-derivatized Au/Ag bimetallic nanoparticles: TEM, UV/VIS, XPS, and FTIR analysis*. Journal of colloid and interface science, 1998. **208**(1): p. 272-278.
54. Castro-Longoria, E., A.R. Vilchis-Nestor, and M. Avalos-Borja, *Biosynthesis of silver, gold and bimetallic nanoparticles using the filamentous fungus Neurospora crassa*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2011. **83**(1): p. 42-48.
55. Hareesh, K., et al., *Anchoring of Ag-Au alloy nanoparticles on reduced graphene oxide sheets for the reduction of 4-nitrophenol*. Applied Surface Science, 2016. **389**: p. 1050-1055.
56. Boyen, H.-G., et al., *Oxidation-resistant gold-55 clusters*. Science, 2002. **297**(5586): p. 1533-1536.
57. Biesheuvel, P.M. and H. Verweij, *Theory of cast formation in electrophoretic deposition*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(6): p. 1451-1455.
58. Avgustinik, A., V. Vigdergauz, and G. Zhuravlev, *Electrophoretic deposition of ceramic masses from suspensions and calculation of deposit yields*. J Appl Chem USSR (English Translation), 1962. **35**(10): p. 2175-80.
59. Van der Biest, O.O. and L.J. Vandeperre, *Electrophoretic deposition of materials*. Annual Review of Materials Science, 1999. **29**(1): p. 327-352.
60. Heavens, S., *Electrophoretic deposition as a processing route for ceramics*. Noyes Publications, Advanced Ceramic Processing and Technology., 1990. **1**: p. 255-283.
61. Zhitomirsky, I., *Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. Fundamental aspects*. Advances in colloid and interface science, 2002. **97**(1-3): p. 279-317.
62. Hernández Enríquez, J., et al., *Síntesis y caracterización de nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub>-Anatasa*. Superficies y vacío, 2008. **21**(4): p. 1-5.
63. Padrón, K., et al., *Optical Properties of Mesoporous and Nanocrystalline Titanium Dioxide Obtained Using Doctor Blade Technique*. Revista Cubana de Física, 2016. **33**(1): p. 27-31.
64. Eklund, P., et al., *Microstructure and electrical properties of Ti–Si–C–Ag nanocomposite thin films*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(14): p. 6465-6469.
65. Chihiro, I. and T. Shun-Ichiro, *Reactive wetting of Ag-Cu-Ti on SiC in HRTEM*. Acta materialia, 1998. **46**(7): p. 2381-2386.

66. Sathirachinda, N., R. Pettersson, and J. Pan, *Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS*. Corrosion Science, 2009. **51**(8): p. 1850-1860.
67. Moulder, J., et al., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division: Eden Prairie, MN,(1992)*. There is no corresponding record for this reference.
68. Zapata, J.C.C. and C.D.A. Hernández, *Obtención, caracterización y actividad fotocatalítica del óxido de titanio dopado con nitrógeno a partir de urea y nitrato de amonio para su utilización en la región del visible del espectro electromagnético*. 2014, Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Tecnologías. Química Industrial.
69. González, J.M.M., et al., *Removal torque and physico-chemical characteristics of dental implants etched with hydrofluoric and nitric acid: An experimental study in Beagle dogs*. Medicina oral, patología oral y cirugía bucal. Ed. inglesa, 2006. **11**(3): p. 13.
70. Santana Sardinha, S., et al., *Análisis Químico de la Superficie de los Implantes de Titanio Comercialmente Puro a través de Espectroscopía de Fotoelectrones por Rayos-X (XPS)*. International journal of odontostomatology, 2013. **7**(3): p. 359-364.
71. Traversa, E., et al., *Sol-gel preparation and characterization of Ag-TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2000. **19**(1-3): p. 733-736.
72. Paulasto, M., F. Van Loo, and J. Kivilahti, *Thermodynamic and experimental study of Ti • Ag • Cu alloys*. Journal of alloys and compounds, 1995. **220**(1-2): p. 136-141.
73. Waterhouse, G., G. Bowmaker, and J. Metson, *Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone*. Applied Surface Science, 2001. **183**(3-4): p. 191-204.
74. Arabatzis, I., et al., *Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **42**(2): p. 187-201.

## CAPITULO 6

### Conclusiones

En este capítulo daremos a conocer algunas de las conclusiones que hemos obtenido y darle respuestas de varias interrogantes y a los objetivos planteados que nos hemos hecho antes y durante el proceso de la elaboración de esta tesis y en toda la parte de experimentación. También haciendo alusión a recomendaciones para trabajos futuros al hacer uso de las técnicas aquí utilizadas durante la sinterización, la deposición y de la caracterización.

1. La técnica de ablación laser en medio líquido (PLAL), es el método por el cual logramos obtener NPs a partir de un blanco bimetálico, el cual se realizó en corto tiempo haciendo alusión de la efectividad y la implementación de esta técnica en la industria.
2. Al variar las soluciones durante la ablación se logró obtener resultados diferentes, siendo el caso de la coloración de las soluciones que alcanzó a tomar durante la ablación, mostrándose más oscuras que en otras. Durante el proceso de caracterización haciendo uso de la técnica UV- Visible, se confirmó la presencia de las NPs del blanco bimetálico, confirmando que el proceso de ablación fue exitoso.
3. La técnica que se usó para la deposición de NPs en sustratos conocida como la deposición electroforética (EPD se presta que pueda ser usada con frecuencia debido a que su operación no es compleja y con lleva un breve tiempo para su desarrollo.
4. Se lograron obtener recubrimiento de NPs bimetálicas de Ag/Au y de Ag/Ti, sobre los sustratos conductores, que se mencionaron en la parte de experimentación. Y para poder obtener películas con

mayor espesor y poder recubrir toda la superficie del sustrato se necesitó realizar varias deposiciones sin variar los parámetros.

5. En los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido (SEM) y microanálisis de rayos X (EDS), logramos poder medir tanto el tamaño de las NPs obtenidas y la distribución del recubrimiento, después de haber realizado deposición electroforética (EPD).
6. De acuerdo a los resultados obtenidos durante la caracterización por espectrometría de fotones emitidos por rayos X (XPS), se logró determinar que la distribución y la composición de la película no era similar a la del blanco bimetálico que se usó y en ocasiones no lograba asemejarse a ello. Sin embargo, nuevamente se indica la presencia de las NPs depositadas.
7. En el análisis de XPS que se les hizo a los recubrimientos bimetálicos de Ag/Au, presentan valores de Ag3d<sub>3/2</sub> de 374.98 eV, Ag3d<sub>5/2</sub> de 367.98 eV y para el oro es de Au4f<sub>5/2</sub> 87.62 eV, Au4f<sub>7/2</sub> 83.89 eV, siendo semejantes a la literatura consultada.
8. En el análisis de XPS que se les hizo a los recubrimientos bimetálicos de Ag/Ti, presentan valores de Ag3d<sub>3/2</sub> de 374.2 eV, Ag3d<sub>5/2</sub> de 368.18 eV y para el titanio es de Ti2p<sub>1/2</sub> de 459.08 eV, Ti2p<sub>3/2</sub> de 464.78 eV, siendo semejantes a la literatura consultada.
9. Los resultados obtenidos de la caracterización por UV-Vis muestran que las NPs bimetálicas de los blancos Ag/Au y Ag/Ti presentan un valor de absorbancia de 443 nm y 423.6 nm respectivamente.
10. Se obtuvo un recubrimiento de las NPs bimetálicas logro proteger de la corrosión al sustrato conductor, permitiendo así prolongar la vida del sustrato, y sin alterar la geometría del sustrato.

11. Por medio de TEM y gracias a las diferentes modalidades, se hizo un análisis más cuantitativo sobre la presencia de las NPs bimetálicas en la solución y el comportamiento de las mismas, después de la ablación láser.