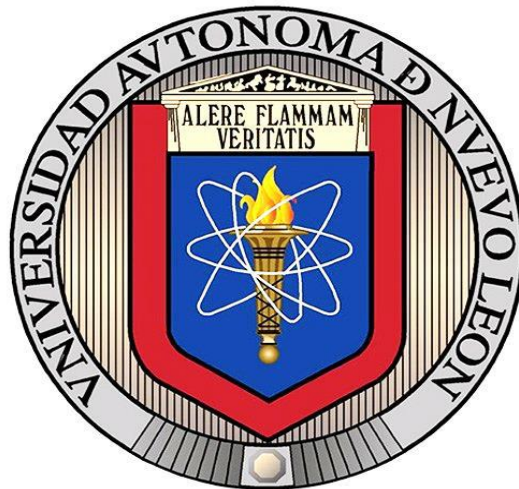


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS**



TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
METÁLICAS Y BIMETÁLICAS DE TAMAÑO CONTROLADO POR
CONDENSACIÓN EN GAS INERTE**

POR

MARÍA DE JESÚS MARTÍNEZ CARREÓN

**EN OPCION AL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

MARZO, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



TESIS

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y
BIMETÁLICAS DE TAMAÑO CONTROLADO POR CONDENSACIÓN EN
GAS INERTE**

POR

MARÍA DE JESÚS MARTÍNEZ CARREÓN

**EN OPCIÓN AL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

MARZO 2019

Tesis defendida por
María de Jesús Martínez Carreón
y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina
Director del Comité

Dr. Francisco José Solís Pomar
Miembro del Comité

Dr. Abel Fundora Cruz
Miembro del Comité

Dr. Claudio Davet Gutiérrez Lazos
Miembro del Comité

Dr. Manuel García Méndez
Miembro del Comité

Dr. Arturo Alberto Castillo Guzmán
Coordinador
Programa de Posgrado en
Ingeniería Física Industrial

Dr. Romeo de Jesús Selvas Aguilar
Subdirector de Estudios de
Posgrado

Marzo de 2019

Resumen de la tesis de María de Jesús Martínez Carreón, presentada como requisito para la obtención del grado de Doctor en Ingeniería Física Industrial. San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. 2019.

Síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas y bimetálicas de tamaño controlado por condensación en gas inerte

Resumen aprobado por:

Dr. Eduardo Gerardo Pérez Tijerina
Director de Tesis

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de nanopartículas metálicas y bimetálicas por condensación en gas inerte.

Las nanopartículas metálicas de Au y Pd se sintetizaron mediante un magnetrón en el cual se colocó el blanco de cada metal a erosionar para posteriormente depositarse en una rejilla de Cu para su posterior análisis por TEM.

Se sintetizaron nanopartículas bimetálicas de Au-Pd y Ag-Pd a partir de blancos individuales de cada metal en cámaras diferentes, con el uso de dos magnetrones. Cada muestra se caracterizó por TEM, TEM-EDS y el cálculo de distancias interplanares.

Palabras Clave: **Condensación en Gas Inerte, Nanopartículas bimetálicas, aleación Au-Pd, aleación Ag-Pd.**

Dedicatoria

A Mitchel

A Miguel

A mis padres

A mis hermanos y sobrinos

Agradecimientos

A mi asesor, Dr. Eduardo Pérez Tijerina, por el apoyo y confianza en este proyecto de tesis.

Al comité de tesis conformado por los Dres. Francisco José Solís Pomar, Abel Fundora Cruz, Claudio Davet Gutiérrez Lazos y Manuel García Méndez, por el tiempo dedicado en los avances de tesis y la revisión de este trabajo.

Al Dr. Trino Zepeda por la ayuda con la caracterización por TEM-EDS de las nanopartículas de Au y Au-Pd durante mi estancia en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Al Dr. José Yacamán por el apoyo en la caracterización de las nanopartículas de Au por HR-TEM durante mi estancia en la University of Texas at San Antonio (UTSA)

Al Dr. Álvaro Mayoral por la capacitación en el uso de los microscopios TITAN modelos F30, Low-Base y Cube para la caracterización de las nanopartículas bimetalicas de Pd y Ag-Pd durante mi estancia en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la Universidad de Zaragoza (UNIZAR).

Al CONACyT por la beca nacional No. 412030, beca Fobesii 2016 (291101) y beca mixta 2017 movilidad en el extranjero (291212).

A la beca Santander-ECOES del Programa de Movilidad Estudiantil Nacional, ciclo agosto-diciembre 2016.

Al Programa de Movilidad Académica Internacional entre todas las Instituciones asociadas a la AUIP, Convocatoria 2016-2017.

Tabla de Contenido

Resumen	i
Dedicatoria.....	ii
Agradecimientos	iii
Tabla de Contenido.....	iv
Lista de figuras	vi
Lista de tablas.....	ix
1. Introducción	1
2. Antecedentes.....	11
2.1 Nanopartículas de Oro	11
2.2 Nanopartículas de Paladio.....	13
2.3 Nanopartículas bimetálicas.....	16
2.4 Nanopartículas bimetálicas de Oro-Paladio.....	17
2.5 Nanopartículas bimetálicas de Plata-Paladio.....	18
3. Hipótesis	21
4. Objetivos.....	22
4.1 Objetivo General	22
4.2 Objetivos Particulares.....	22
5. Materiales y Métodos.....	23
5.1 Síntesis de nanopartículas metálicas	23
5.2 Síntesis de nanopartículas bimetálicas.....	25
5.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	26
5.3 Análisis elemental por Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos-X (EDS)	28
6. Resultados y Discusión.....	30
6.1 Nanopartículas metálicas de Au.	30
6.2 Nanopartículas metálicas de Pd.	35
6.3 Síntesis de nanopartículas bimetálicas de Cu-Si.....	40
6.4 Síntesis de nanopartículas bimetálicas de Au-Pd.....	47

6.5 Síntesis de nanopartículas bimetálicas de Ag-Pd	52
7. Conclusiones	57
8. Trabajo a futuro.....	58
9. Bibliografía.....	59
10. Apéndices	67
A-1 Carta Cristalográfica 00-004-0784	67
A-2 Carta Cristalográfica 00-005-0681	69
A-3 Carta Cristalográfica 01-072-0710	71
A-4 Carta Cristalográfica 01-080-3737	73
A-5 Carta Cristalográfica 00-004-0783	75
A-6 Carta Cristalográfica 01-072-5157	77

Lista de figuras

Figura 1. Clasificación de los métodos de estabilización de las NPs (3).	5
Figura 2. Tipos de estructuras para las nanopartículas bimetálicas (12).	6
Figura 3. Estructura crown-jewel reportada por Zhang y colaboradores (14).	6
Figura 4. Ilustración esquemática del mecanismo de formación de nanopartículas de Ag/Au con estructura hueca a partir de la reacción de desplazamiento galvánico entre H ₂ AuCl ₄ y Ag. La reacción de reemplazo y el consumo de Ag en cubo-octaedros tienen lugar preferentemente en las caras {111}, mientras que la deposición de Au tiende a ocurrir en las caras {100} y {110} (pasos 1 y 2), lo que lleva a un crecimiento específico en cada cara y finalmente a la formación de partículas huecas romboidales (paso 3) (15)	7
Figura 5. Representación de nanopartículas bimetálicas con arreglo de heteroestructura (16)	7
Figura 6. Modelo esquemático de una estructura núcleo-coraza. El núcleo icosaédrico está totalmente ocupado por átomos de cobalto (azul) y la coraza está formada por 10 dominios FCC formados por átomos de oro (amarillo) (18)	8
Figura 7. Ilustración de patrones de mezclado para nanopartículas bimetálicas. (a) Aleación con distribución ordenada y (b) aleación con distribución aleatoria. (16).....	8
Figura 8. Representación de los métodos de síntesis de las nanopartículas bimetálicas (12).	10
Figura 9. Número de artículos publicados con el tema “gold nanoparticles” por año. Fuente: Scopus hasta octubre 2018.....	12
Figura 10. Número de artículos publicados con el tema “palladium nanoparticles” por año. Fuente: Scopus hasta octubre 2018.	14
Figura 11. Número de artículos publicados por año con el tema “bimetallic nanoparticles”. Fuente: Scopus hasta agosto 2018.	16
Figura 12. Descripción del sistema de síntesis para nanopartículas metálicas Nanosys 500 de Mantis Ltd.....	23
Figura 13. Descripción del sistema de síntesis para nanopartículas bimetálicas.	26
Figura 14. Esquema de la formación de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión. El haz de electrones atraviesa un material cristalino de cierto espesor formando un patrón de difracción y la imagen	





correspondiente. Extraído de “Microscopía electrónica de transmisión aplicada al estudio de catalizadores y de materiales a nanoescala” (79)	27
Figura 15. Identificación de las partículas metálicas en las imágenes utilizando TEM. Muestra de Paladio.....	28
Figura 16. Perfil de distribución de tamaño para nanopartículas de Au, determinado por el filtro de masa cuadrípolar.	30
Figura 17. Micrografías de TEM para el cálculo de tamaño de nanopartícula. Muestra de Au	31
Figura 18. Histograma obtenido por análisis de TEM para las nanopartículas de Au.	31
Figura 19. Análisis elemental por TEM-XEDS de las nanopartículas de Oro. a) Micrografía a analizar. b) Micrografía con análisis elemental. c-e)  Carbono,  Oro. f) Espectro de análisis.	32
Figura 20. Cálculo de distancias interplanares en nanopartículas de oro. (a) Micrografía por HR-TEM. (b) Patrón de difracción. (c) Imagen de reflexión de los círculos blancos. (d) Perfil de distancias cristalográficas.	34
Figura 21. Perfil de distribución de tamaño para nanopartículas de Pd, determinado por el filtro de masa cuadrípolar.	35
Figura 22. Micrografías en modo STEM y TEM para el cálculo de tamaño de nanopartículas de Paladio.....	36
Figura 23. Histograma obtenido por análisis de micrografías para las nanopartículas de Pd.	37
Figura 24. Análisis elemental por TEM-EDS de las nanopartículas de Paladio. a) Micrografía a analizar. b) Espectro de análisis.....	37
Figura 25. Cálculo de distancias interplanares en nanopartículas de Paladio. (a) Micrografía por HR-TEM. (b) Patrón de difracción. (c) Imagen de reflexión de los círculos blancos. (d) Perfil de distancias cristalográficas.	39
Figura 26. Parámetros utilizados para la síntesis de NPBs de CuSi y gráfica de distribución de tamaños proporcionada por el FMC.	46
Figura 27. Perfiles de distribución de tamaño para las nanopartículas de Au, Pd y AuPd determinados por el FMQ.....	48
Figura 28. Micrografía de TEM de nanopartículas bimetálicas de AuPd	48
Figura 29. (a)(b) Micrografías HRTEM de las nanopartículas AuPd nanoparticles. (c)(d) Histogramas correspondientes a cada micrografía.	49

Figura 30. Análisis elemental por TEM-EDS de las nanopartículas de Oro-Paladio. a) Micrografía con análisis elemental. b-d)  Paladio,  Oro. e) Espectro de análisis.....	50
Figura 31. Cálculo de distancias interplanares en nanopartículas de Oro-Paladio. (a) Micrografía por HR-TEM. (b) Patrón de difracción. (c) Imagen de reflexión de los círculos blancos. (d) Imagen de reflexión de todos los puntos en el patrón de difracción. (f) Perfil de distancias cristalográficas.....	51
Figura 32. Perfiles de distribución de tamaño para las nanopartículas de Ag, Pd y AgPd determinados por el FMC.....	53
Figura 33. Micrografías HRTEM de las nanopartículas AgPd.....	54
Figura 34. Cálculo de distancias interplanares en nanopartículas de Plata-Paladio. (a) Micrografía por HR-TEM. (b) Patrón de difracción. (c) Imagen de reflexión de los círculos blancos. (d) Imagen de reflexión de todos los puntos en el patrón de difracción. (e) Perfil de distancias cristalográficas.....	55
Figura 35. Análisis elemental por TEM-EDS de las nanopartículas de Plata-Paladio.....	56

Lista de tablas

Tabla 1. Diferencias entre los métodos de síntesis de nanopartículas “de arriba hacia abajo” y “de abajo hacia arriba” (13).	9
Tabla 2. Condiciones de síntesis para partículas metálicas de Au.	30
Tabla 3. Condiciones de síntesis para partículas metálicas de Pd.	35
Tabla 4. Condiciones de síntesis para partículas metálicas de Cu generadas en la sección del primer magnetrón.....	40
Tabla 5. Condiciones de síntesis para partículas metálicas de Si generadas en la sección del segundo magnetrón.	43
Tabla 6. Parámetros obtenidos en la síntesis de partículas metálicas de Si con variación en las condiciones de voltaje.....	45
Tabla 7. Parámetros obtenidos en la síntesis de partículas metálicas de Si con variación en las condiciones de corriente.	46
Tabla 8. Condiciones de síntesis para partículas bimetálicas de AuPd.	47
Tabla 9. Condiciones de síntesis para partículas bimetálicas de AgPd.	52

1. Introducción

Las nanopartículas (NPs) se definen como nanomateriales con tamaño en el intervalo de 1 a 100 nm en al menos una de las tres dimensiones. Debido a esta escala de tamaño muy pequeño, poseen una inmensa área superficial por unidad de volumen, alta proporción de átomos en la superficie y sus capas cercanas, y la habilidad de exhibir efectos cuánticos. De manera que las propiedades únicas de las nanopartículas no se pueden predecir a partir de una simple extrapolación de las propiedades de los materiales en bulto (1).

El estudio de las nanopartículas tomó relevancia cuando los investigadores descubrieron que el tamaño de estas puede influir en las propiedades fisicoquímicas de los materiales. Algunas de las propiedades que presentan cambios importantes se presentan a continuación (2):

- Propiedades ópticas y electrónicas. Las propiedades ópticas y electrónicas de las nanopartículas son interdependientes en mayor medida. Por ejemplo, las NPs de metales nobles tienen propiedades ópticas dependientes del tamaño y exhiben una fuerte banda de extinción UV-visible que no está presente en el espectro del metal en bulto. Esta banda de excitación se produce cuando la frecuencia del fotón incidente es constante con la excitación colectiva de los electrones de conducción y se conoce como resonancia de plasma de superficie localizada (LSPR, por sus siglas en inglés).
- Propiedades magnéticas. Los científicos han reportado que las NPs funcionan mejor cuando el tamaño es menor a un valor crítico establecido entre 2-10 nm. A una escala tan baja las propiedades magnéticas de las NPs poseen un dominio magnético único (3) lo que hace que estas partículas se puedan utilizar en

diferentes disciplinas como catálisis heterogénea y homogénea, biomedicina, fluidos magnéticos, imágenes de resonancia magnética, de almacenamiento de datos y remediación ambiental.

- Propiedades mecánicas. Las NPs muestran propiedades mecánicas diferentes en comparación con las micropartículas y sus materiales en bulto. Lo anterior permite a los investigadores buscar aplicaciones novedosas en muchos campos importantes, como tribología, ingeniería de superficies y nanofabricación. Diferentes parámetros mecánicos, como el módulo elástico, la dureza, el esfuerzo y la tensión, la adhesión y la fricción, se pueden estudiar para conocer la naturaleza mecánica exacta de los NPs.

Teniendo en cuenta las propiedades únicas arriba mencionadas, las NPs se pueden usar en una variedad de aplicaciones. Entre ellas se encuentran las siguientes (2):

- Aplicaciones en farmacología. Las nanopartículas inorgánicas de naturaleza simple o compleja muestran propiedades físicas y químicas únicas y representan un material cada vez más importante en el desarrollo de nanodispositivos novedosos que pueden utilizarse en numerosas aplicaciones físicas, biológicas, biomédicas y farmacéuticas. Las NPs han atraído cada vez más interés de todas las ramas de la medicina por su capacidad para administrar fármacos en el rango de dosificación óptimo, lo que a menudo resulta en una mayor eficacia terapéutica de los fármacos y disminución de efectos secundarios.
- Aplicaciones en la ciencia de materiales. Las nanopartículas son de gran interés para la ciencia de materiales, ya que sus propiedades se desvían de las que presenta el material en bulto de una manera dependiente del tamaño, exhibiendo características fisicoquímicas que inducen propiedades eléctricas, mecánicas y ópticas que son extremadamente buscadas en ciertas aplicaciones dentro de los sectores médicos, comerciales y ecológicos.

- Aplicaciones en el medio ambiente. El creciente uso de nanopartículas en aplicaciones industriales y domésticas conlleva su utilización en áreas ambientales. La evaluación del riesgo de estas nanopartículas en el medio ambiente requiere la comprensión de su movilidad, reactividad, ecotoxicidad y persistencia. Debido a la alta relación superficie-masa, las nanopartículas desempeñan un papel importante en la separación de sólidos/agua de contaminantes que pueden absorberse en la superficie de las nanopartículas, coprecipitarse durante la formación de nanopartículas o quedar atrapadas por la agregación de nanopartículas que tienen contaminantes adsorbidos a su superficie. La interacción de los contaminantes con las NPs depende de las características de estas, como el tamaño, la composición, la morfología y la porosidad.

- Aplicaciones en la electrónica. Las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas únicas de los metales (nanoestructurados) los convierten en el bloque estructural clave para una nueva generación de materiales electrónicos, sensores y fotónicos. Las características importantes de las NPs son la fácil manipulación y el ensamblaje reversible que permiten la posibilidad de incorporación de NPs en dispositivos eléctricos, electrónicos u ópticos, como el "bottom up" o el "autoensamblaje", que son el punto de referencia de la nanotecnología.

- Aplicaciones en la generación de energía. Estudios recientes advierten sobre las limitaciones y la escasez de combustibles fósiles en los próximos años debido a su naturaleza no renovable. Por lo tanto, los científicos están cambiando sus estrategias de investigación para generar energías a partir de recursos fácilmente disponibles a bajo costo. Se puede encontrar en la literatura que las NPs son ideales para este propósito debido a su gran área superficial, comportamiento óptico y naturaleza catalítica. Las NPs son ampliamente

utilizadas para generar energía a partir de la separación del agua fotoelectroquímica y electroquímica, la reducción electroquímica de CO₂ como precursor de combustibles, de celdas solares y generadores piezoeléctricos.

- Aplicaciones en la industria mecánica. Las NPs poseen excelentes propiedades de módulo de elasticidad (módulo de Young), tensión y deformación, lo cual las ubica con muchas aplicaciones en la industria mecánica, especialmente en aplicaciones de recubrimiento, lubricantes y adhesivos. Además, estas propiedades son de utilidad para lograr nanodispositivos mecánicamente más fuertes para diversos fines. Las propiedades tribológicas se pueden controlar a nivel nanométrico mediante la incorporación de NPs en la matriz de un metal o polímero para aumentar su resistencia mecánica.

Dada la diversidad de aplicaciones de las nanopartículas se han implementado diversos métodos de síntesis para lograr la estabilidad de estas evitando su sintetización. Estos métodos se dividen en dos categorías: físicas y químicas. Las subdivisiones, así como esquemas representativos, reportados por Acosta (4), se muestran en la

Figura 1.

Cuando la estabilización se cataloga como física, las nanopartículas son separadas por barreras físicas que limitan el contacto directo entre ellas (5) (6). Una estabilización química es aquella en la que las NPs modifican alguna de sus propiedades fisicoquímicas mediante interacción con un segundo medio (7) (8).

Entre las estrategias mostradas en la Figura 1 se encuentra la inmovilización de las nanopartículas en sólidos (método físico), así como la obtención de aleaciones y arreglos core-shell (núcleo-coraza) en las nanopartículas bimetálicas (método químico) pues han resultado eficientes para prevenir la sintetización (9) (10). En el

presente trabajo se presenta la síntesis de nanopartículas metálicas y bimetálicas de tamaño controlado.



Figura 1. Clasificación de los métodos de estabilización de las NPs (4).

Las nanopartículas bimetálicas (NPBs) son el resultado de la combinación de dos metales diferentes, siendo de mayor interés que las nanopartículas metálicas desde el punto de vista científico como tecnológico pues los metales constituyentes y su tamaño nanométrico determinan sus propiedades. Estas pueden diferir de las partículas elementales ya que el efecto sinérgico entre los componentes metálicos tiende a mejorar las propiedades respecto a los metales individuales e incluyen efectos ópticos, electrónicos, térmicos y catalíticos dependientes del tamaño (11).

Lo anterior resultado del estudio de diferentes métodos de síntesis para su preparación y caracterización detallada (12).

Las nanopartículas bimetálicas pueden presentar diferentes estructuras, según la distribución que tomen los metales involucrados (13) como se ejemplifica en la Figura 2.

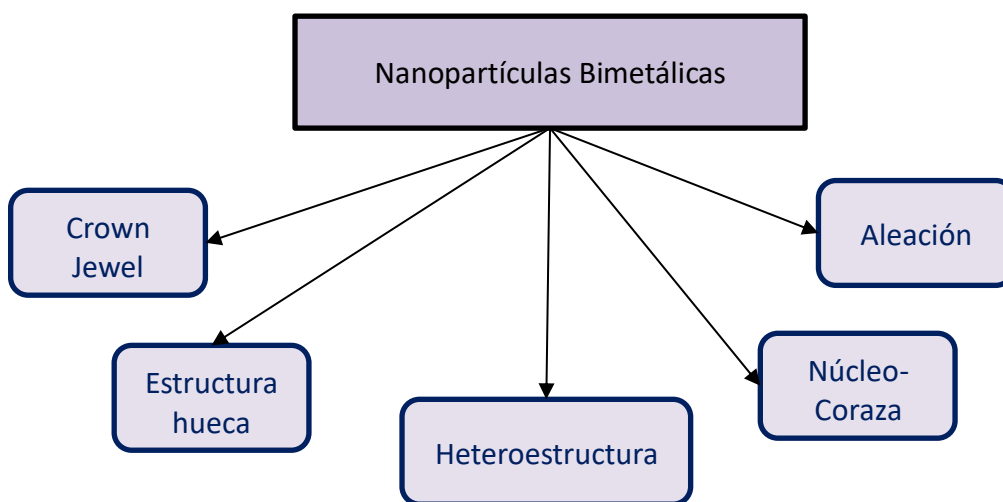


Figura 2. Tipos de estructuras para las nanopartículas bimetálicas (13).

La estructura de joya de la corona o crown-jewel se presenta cuando un átomo de metal “átomo de joya” se junta en la superficie de otro metal de forma controlada como se aprecia en la Figura 3, el metal 'joya' suele ser el más costoso y con propiedades catalíticas. (14)

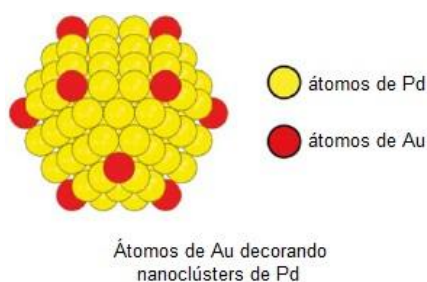


Figura 3. Estructura crown-jewel reportada por Zhang y colaboradores (15).

La estructura hueca se obtiene cuando las NPBs poseen un gran volumen de poro y una alta relación superficie/volumen. Su vacío interior sirve como recipiente extremadamente pequeño para encapsular materiales activos multifuncionales o como una cámara de reacción o "nanorreactor"; mientras su estructura de cáscara (grosor, porosidad) puede modificarse para satisfacer diversas aplicaciones. Existen diversos mecanismos que reportan la obtención de esta estructura mediante grabado químico selectivo, reacción dirigida por plantilla y efecto Kirkendall. En la Figura 4 se presenta una ilustración de una reacción dirigida por una plantilla de Ag.

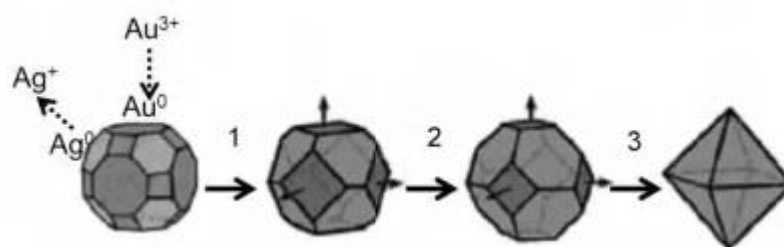


Figura 4. Ilustración esquemática del mecanismo de formación de nanopartículas de Ag/Au con estructura hueca a partir de la reacción de desplazamiento galvánico entre HAuCl_4 y Ag. La reacción de reemplazo y el consumo de Ag en cuboctaedros tienen lugar preferentemente en las caras $\{111\}$, mientras que la deposición de Au tiende a ocurrir en las caras $\{100\}$ y $\{110\}$ (pasos 1 y 2), lo que lleva a un crecimiento específico en cada cara y finalmente a la formación de partículas huecas romboidales (paso 3) (16)

La heteroestructura es cuando un metal forma ramificaciones sobre la forma nanocrystalina de otro, es decir, los elementos constituyentes solo comparten caras o sitios específicos (14) como se ilustra en la Figura 5.

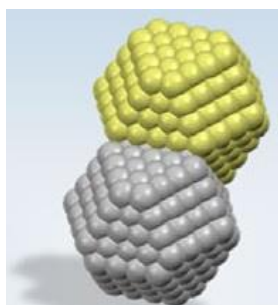


Figura 5. Representación de nanopartículas bimetalicas con arreglo de heteroestructura (17)

En una estructura núcleo-coraza, un elemento metálico forma un núcleo interno y el otro elemento rodea al núcleo para formar una coraza (18). En la Figura 6 se muestra un esquema de nanopartículas bimetálicas de núcleo@coraza de Co@Au reportada por Mayoral y colaboradores (19).

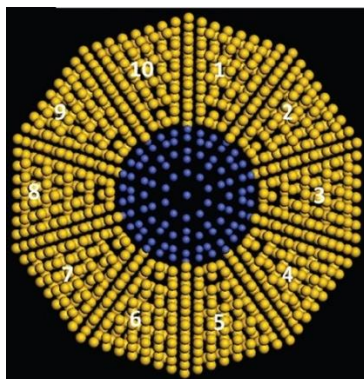


Figura 6. Modelo esquemático de una estructura núcleo-coraza. El núcleo icosaédrico está totalmente ocupado por átomos de cobalto (azul) y la coraza está formada por 10 dominios FCC formados por átomos de oro (amarillo) (19)

Las aleaciones bimetálicas se forman cuando dos átomos metálicos diferentes poseen una distribución homogénea en una sola partícula ya sea de manera ordenada o al azar como se muestra en la Figura 7 (17)

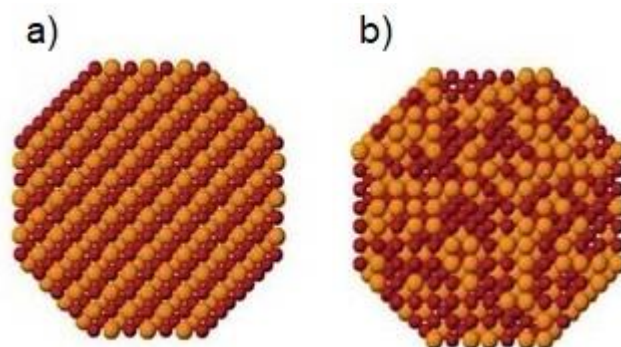


Figura 7. Ilustración de patrones de mezclado para nanopartículas bimetálicas. (a) Aleación con distribución ordenada y (b) aleación con distribución aleatoria. (17)

Existen varios métodos de síntesis de nanopartículas, estos se pueden clasificar en general en dos clases: “de arriba hacia abajo” y “de abajo hacia arriba”. La

síntesis “de arriba hacia abajo” consiste en cortar el material en bulto para obtener partículas de tamaño nanométrico, mientras que la síntesis “de abajo hacia arriba” los átomos se acumulan en moléculas nuevas que crecen en racimos y luego forman partículas a nanoescala (13). Las diferencias entre ambos tipos de síntesis se presentan en la

Tabla 1. Diferencias entre los métodos de síntesis de nanopartículas “de arriba hacia abajo” y “de abajo hacia arriba” (13).

Síntesis “de arriba hacia abajo”	Síntesis “de abajo hacia arriba”
Comienza con materiales sólidos en bulto	Comienza con átomos, iones y moléculas
Fragmentación del material en bulto en partículas a nanoescala, en presencia o ausencia de catalizador, mediante la aplicación de fuerza mecánica externa	Los átomos, iones y moléculas actúan como bloques de construcción que se ensamblan en grupos a nanoescala con precisión atómica o molecular
Sin control específico sobre la forma y el tamaño	Control específico sobre la forma y el tamaño
Más rápido que la síntesis “de abajo hacia arriba”	Comparativamente lento
Para producciones industriales a gran escala	Para propósitos de laboratorio
Los procesos involucrados son: molino de bolas, mezclado en estado fundido, rectificado mecánico, erosión iónica, deposición por láser pulsado, etc.	Los procesos implicados en los enfoques ascendentes son químicos precipitación, proceso sol-gel, pirólisis.

Hay gran diversidad de métodos para la síntesis de nanopartículas bimetálicas, las cuales se pueden dividir en métodos físicos y químicos, ver Figura 8. Los métodos físicos tienen ciertas ventajas sobre los métodos químicos, como la ausencia de contaminación y la uniformidad en la formación de nanopartículas. Las ventajas de los métodos químicos sobre los métodos físicos son que las técnicas no son complicadas, resultan económicas, se pueden sintetizar tamaños y formas diversas y se pueden obtener grandes cantidades de material en poco tiempo. Las ventajas

de los métodos de química verde son que los procesos son amigables con el medio ambiente, toma menos tiempo y se producen menos desechos industriales.

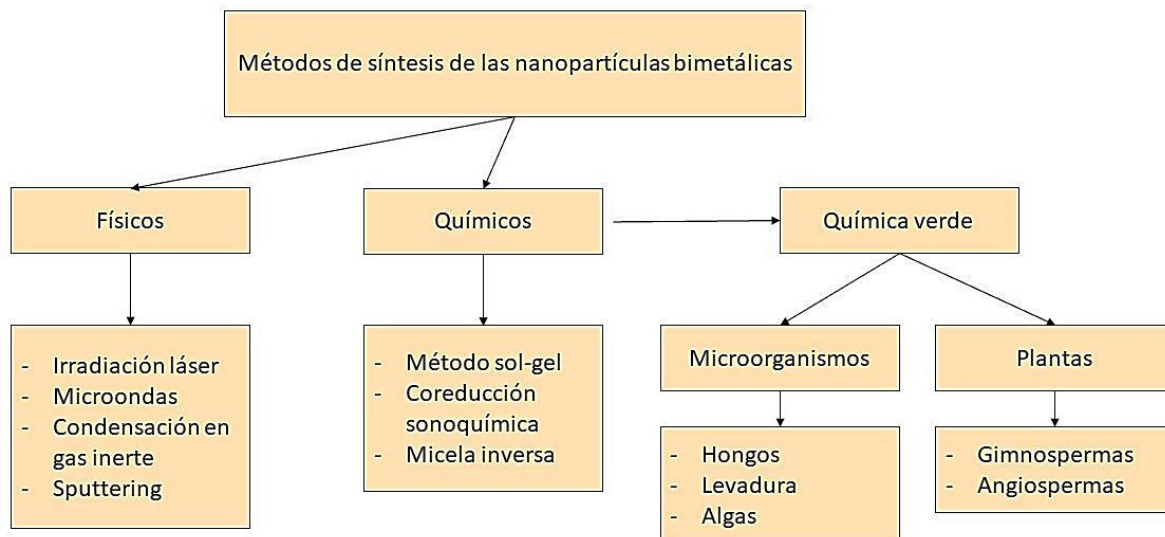


Figura 8. Representación de los métodos de síntesis de las nanopartículas bimetálicas (13).

En este trabajo utilizamos la técnica de “condensación en gas inerte” (CGI) que corresponde a un método físico, de síntesis “de arriba hacia abajo” tanto para la síntesis de nanopartículas metálicas de oro y paladio como en la síntesis de nanopartículas bimetálicas de Au-Pd y Ag-Pd.

2. Antecedentes

2.1 Nanopartículas de Oro

El oro era considerado metal inerte, si bien el Pt, Hg, Pd, Ag y todos los vecinos del oro en la tabla periódica, se encontraban entre los metales de transición más utilizados en la catálisis, el Au carecía de cualquier actividad catalítica interesante. Sin embargo, en 1973 Bond y Semon reportaron que nanopartículas de oro de alrededor de 50 nm soportadas en sílice, alúmina o boehmita activa el hidrógeno molecular y cataliza la hidrogenación de mono-olefinas, buta-1, 3-dieno y but-2-ino (20).

Haruta y colaboradores reportaron en 1987 que nanopartículas de oro de alrededor de 5 nm soportadas en óxidos de metales de transición presentan actividad para la oxidación de monóxido de carbono (21) cambiando drásticamente el interés por el oro dando pie a la investigación de este metal en diversas áreas como la catálisis (22) (23) (24) (25), biología (24), nanotecnología (24), fotomedicina (26), diagnosis (26), terapia (26) y química fina (27), resultando en un incremento de artículos publicados sobre las NPs de Au como se muestra en la Figura 9.

Las NPs de oro son las nanopartículas metálicas más estables y presentan aspectos fascinantes como múltiples tipos de ensamblaje, propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas relacionadas con su tamaño (24).

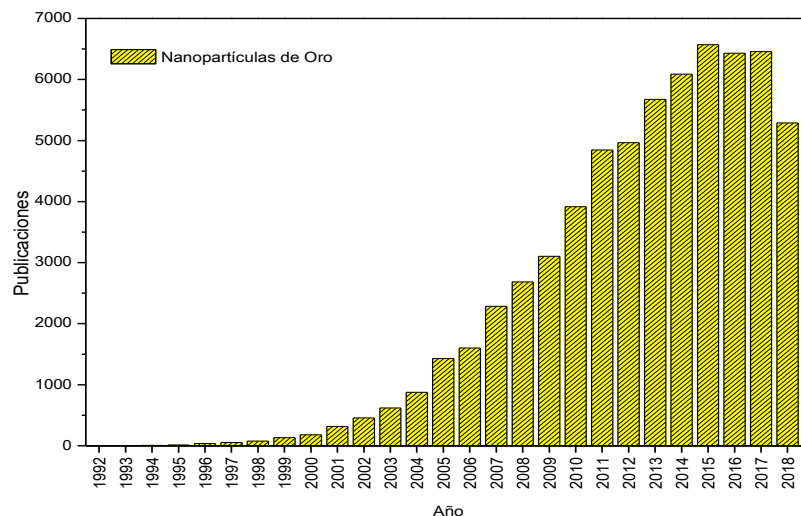


Figura 9. Número de artículos publicados con el tema “gold nanoparticles” por año. Fuente: Scopus hasta octubre 2018.

En el área catalítica se realizaron varios estudios relacionando el tamaño de la nanopartícula y su rendimiento en diversas reacciones catalíticas, por ejemplo, Valden y colaboradores (28) investigaron la dependencia del tamaño de 1 a 6 nanómetros en la actividad de la oxidación de monóxido de carbono, encontrando un máximo de actividad catalítica para diámetros de partícula alrededor de 3 nm, mientras que estudios recientes reportan que el diámetro para una actividad catalítica óptima es de alrededor de 2 nm (29) (30) (31).

Un problema que presentan las NPs de Au es la baja estabilidad catalítica conforme se lleva a cabo la reacción, relacionada con los fenómenos de sintetización de las NPs soportadas debido a su alta energía en la superficie (32), dando como resultado cambios en su forma y tamaño generando una caída de su actividad catalítica (23) (33) (34). Una manera de prolongar la actividad catalítica es mediante la síntesis de nanopartículas estables dispersas (35).

Los métodos generales para la síntesis de nanopartículas de oro incluyen métodos químicos y físicos (36).

Dentro de los métodos químicos se ha reportado la obtención de NPs de Au con una distribución de tamaño estrecha mediante reducción química, que se realiza típicamente reduciendo una solución acuosa de HAuCl_4 utilizando un agente reductor como el citrato de sodio, borohidruro de sodio u otros compuestos orgánicos (37). Los métodos químicos son los más comunes para la síntesis de nanopartículas metálicas pero el uso de reactivos caros y tóxicos como agentes reductores y estabilizantes limita sus aplicaciones (38).

También existen los métodos de “química verde” los cuales son amigables con el medio ambiente y no tóxicos. Se ha reportado la preparación de nanopartículas de oro de 25 ± 7 nm mediante el uso de membrana de cáscara de huevo natural y de NPs de 15 a 80 nm por la reducción de HAuCl_4 con extractos de jugos cítricos [Citrus limon, Citrus reticulata y Citrus sinensis] (36). La desventaja de los métodos de “química verde” es la alta distribución de tamaños.

Los métodos físicos han demostrado ser la mejor ruta para la síntesis de nanopartículas de oro con tamaño controlado y alta pureza. Entre los métodos reportados se encuentran la síntesis por microondas (39) y la condensación en gas inerte (40).

2.2 Nanopartículas de Paladio

La primera implementación de paladio en una vía de reacción útil fue para un proceso de hidrogenación en 1871 por Kolbe (41), luego Phillips observó la primera oxidación de olefinas catalizada por Pd en 1894 (42) (43) pero el mayor avance se produjo en 1959 cuando Hafner y colaboradores desarrollaron una producción de acetaldehído catalizada por paladio a escala industrial que después ganó reconocimiento como “proceso Wacker” (44).

Desde entonces el estudio de las nanopartículas de paladio ha ido en aumento, lo cual coincide con el incremento de publicaciones científicas que se muestra en la Figura 10. La investigación de las NPs de Pd se ha centrado mayormente en procesos catalíticos pues presentan una alta relación de área de superficie/ volumen lo que las convierte en catalizadores potenciales (45). Aunque cabe mencionar que las aplicaciones del paladio no son exclusivas de la catálisis (46), se han utilizado en otros procesos como la síntesis de productos naturales (47), polímeros (48), agroquímicos (49), almacenamiento de hidrógeno (50) (51) y aplicaciones de detección (52) (53).

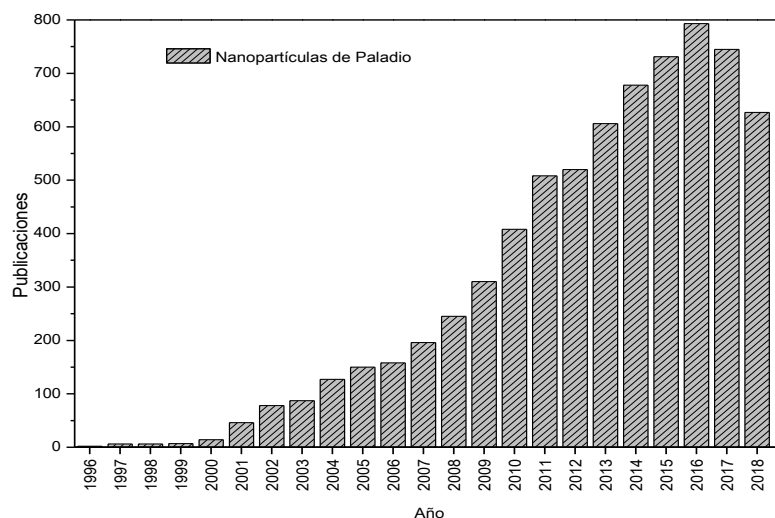


Figura 10. Número de artículos publicados con el tema “palladium nanoparticles” por año. Fuente: Scopus hasta octubre 2018.

En la rama de la catálisis se reporta el uso de nanopartículas de paladio de diversos tamaños en una amplia gama de procesos catalíticos que incluyen:

- Reacciones de hidrogenación donde el tamaño de partícula varía de 1.3 a 14 nm (54) (55) (56)
- Reacciones de oxidaciones con tamaño de partícula entre 2 y 3.6 nm (57) (58),

- Reacciones de formación de enlaces carbono-carbono que reportan el uso de NPs de Pd de 1.9 a 7.4 nm (59) (60) y
- Reacciones electroquímicas en celdas de combustible donde el tamaño de las NPs de Pd varía entre 2.7 y 15 nm (61) (62).

Como se puede apreciar, el paladio desempeña un papel central en aplicaciones diversas, lo cual implica esencialmente una síntesis que permita el control estricto del tamaño de las nanopartículas para lograr propiedades catalíticas específicas (63) (64)

Los métodos de síntesis de las NPs de Pd se pueden agrupar en dos tipos: físicos y químicos (64).

Los métodos físicos implican el uso de precursores metálicos que no se modifican químicamente, sino que se someten a reordenamientos moleculares donde no se crean nuevas sustancias, ni se dividen o forjan enlaces químicos. En esta clasificación se pueden encontrar NPs de Pd obtenidas por sputtering (65) (66), deposición por haz de iones (67) y ablación láser (68) (69).

Los métodos químicos generalmente se basan en una reacción química que ocurre dentro de un solvente a temperaturas superiores a su punto de ebullición y bajo presiones superiores a 1 bar. Son de bajo costo, fácil y sin plantillas que permiten la modificación de la fase cristalina y el tamaño de partícula al ajustar parámetros como la temperatura, presión y concentración del precursor. Las NPs de Pd reportadas por este método generalmente utilizan PdCl₂ como precursor (64)

2.3 Nanopartículas bimetálicas

El estudio de nanopartículas bimetálicas es altamente promisorio, debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas en catálisis, biosensores y dentro de la ciencia de materiales (70), razón por la cual ha acaparado el interés de los investigadores, como se aprecia en el aumento de los artículos publicados sobre el tema en los últimos años (ver Figura 11).

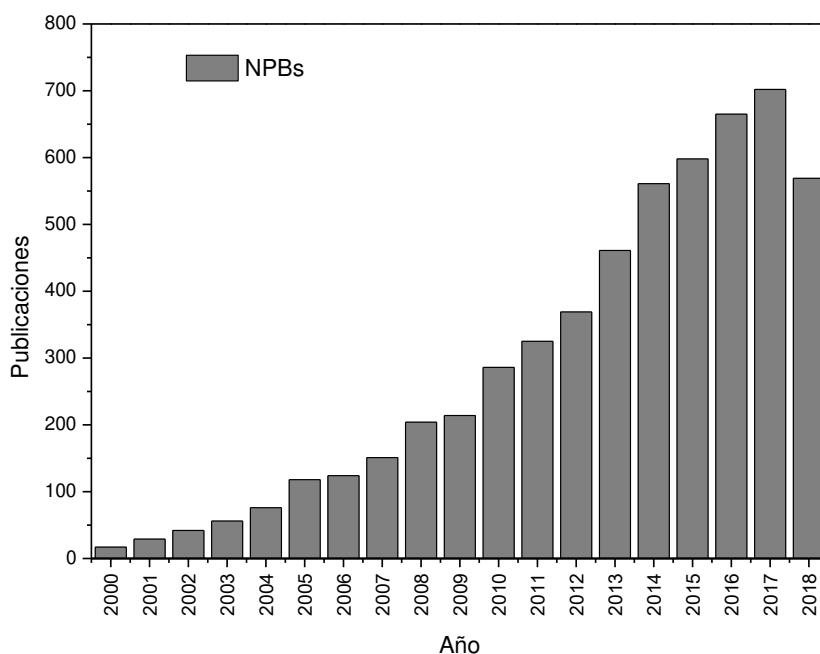


Figura 11. Número de artículos publicados por año con el tema “bimetallic nanoparticles”. Fuente: Scopus hasta agosto 2018.

Hasta ahora la mayoría de los artículos publicados de NPBs se han concentrado en la síntesis de metales miscibles, por ejemplo, PtPd o CuPd, sin embargo, los artículos sobre nanopartículas bimetálicas de metales no miscibles como AuNi y PdRu son limitados (71)

En este sentido, la nanoaleación de dos elementos que son inmiscibles en volumen, ha atraído una gran atención debido al hecho de que pueden adaptarse nuevas

propiedades funcionales que son bastante únicas y distintas de las de los metales en bulto (72).

La aleación de elementos inmiscibles es factible en el régimen de la nanoescala porque la entalpía de la mezcla es menor al disminuir el tamaño de las nanopartículas y generalmente se vuelve negativa por debajo de cierto tamaño (73).

La capacidad de aleación de los compuestos inmiscibles comienza con nanopartículas con un tamaño inferior a 10 nm, y para lograr una aleación completa (en todo el rango de la composición) solo se ha observado para nanopartículas con tamaños menores de 2 nm (74)

2.4 Nanopartículas bimetálicas de Oro-Paladio

Entre los catalizadores bimetálicos, los basados en la aleación Au-Pd son de gran interés debido a su excelente desempeño catalítico.

En particular, se encontró que la aleación de Au-Pd es un catalizador altamente eficiente para la oxidación de CO y alcohol (75) (76) (77). Los resultados muestran que los efectos de ligando, deformación y de conjunto conducen a una mejor reactividad de los catalizadores bimetálicos (78). El estudio de los nanomateriales bimetálicos se ha ampliado conforme el desarrollo de la nanotecnología.

Se han realizado numerosos experimentos sobre catalizadores de nanopartículas Au-Pd para la oxidación de CO. Scott y colaboradores propusieron que nanopartículas de Au-Pd soportadas en TiO₂ preparadas a partir de dendrímero-nanopartículas encapsuladas exhiben un efecto catalizador sinérgico hacia la oxidación de CO en comparación con los catalizadores de Pd y Au soportados monometalmente (79). Por el contrario, no se encontró sinergia significativa para nanopartículas de Au-Pd soportadas en derivados de sol (80).

Estos resultados experimentales indican que la actividad catalítica de las nanopartículas de Au-Pd depende de los métodos de preparación, que influyen en la estructura, composición de la superficie y la disposición de los componentes activos de las nanopartículas. Teóricamente, Zhang y colaboradores (81) evaluaron las propiedades catalíticas de superficies bimetálicas Pd-Au(111) para la oxidación de CO, encontrando que el sistema con Au en la superficie Pd₁₆Au₄ exhibe la barrera de energía más baja para la reacción CO + O y sugirieron que el catalizador [Pd](Au) core-shell tendrá la mejor actividad catalítica.

Para la reacción de oxidación de alcohol crotilico, Lee y colaboradores (82) reportaron que las NPBs de AuPd presentan mayor actividad y selectividad que las NPs de paladio mientras que las NPs de Au resultaron casi inertes en la reacción. El diámetro promedio de las NPBs fue de 2.5 nm con una estructura core-shell

También se ha reportado que las NPBs de AuPd presentan mayor actividad y selectividad comparadas con las que presentan las nanopartículas individuales en la producción de gas de síntesis a partir de la oxidación parcial de metano (83), para un tamaño promedio de 3nm y una estructura de aleación.

2.5 Nanopartículas bimetálicas de Plata-Paladio

Los nanocristales de aleación de plata-paladio son ampliamente utilizados en la industria electrónica, en particular para la preparación de los electrodos internos para capacitores cerámicos multicapa (MLCC) logrando un mejor rendimiento térmico comparado con los nanocristales de plata, debido al alto punto de fusión del paladio y al retraso de la migración de los átomos de plata en presencia de humedad y un campo eléctrico. Se ha reportado la síntesis de nanocristales de AgPd con tamaños de 2.46 a 6.65 nm para aplicaciones en fabricación de componentes electrónicos (84).

En el área de catálisis las membranas de aleación plata-paladio son conocidas por su alta permeabilidad al hidrógeno y buena resistencia mecánica comparada con la fragilidad observada en membranas de paladio puro, teniendo aplicación en la recuperación o purificación de hidrógeno (85).

Chu y colaboradores (86) reportaron la síntesis de nanopartículas de Pd-Ag por el método de reducción húmeda usando coloides de hidróxido de paladio y plata como precursores, para estudiar la absorción de hidrógeno, el tamaño de las NPBs es de 6-7 nm, sin embargo, no lograron nanopartículas homogéneas ya que se encontraron fracciones de Ag en la superficie las cuales se incrementaban al calentar las muestras al vacío.

Nanopartículas bimetálicas de AgPd dispersas en matrices de silicato se obtuvieron por el método de reducción química con tamaño promedio de 2 nm, la estructura reportada es de agrupaciones de aleaciones no homogéneas con segregación de plata en la superficie (87).

Las nanopartículas de AgPd también presentan actividad en la hidrogenación de acetileno y etileno, Khan (88) encontró que la adición de Ag a Pd soportadas en alúmina suprime la actividad general de hidrogenación, pero aumenta la selectividad hacia el etileno evitando el envenenamiento por acetileno, resultando en un aumento de la vida útil del catalizador.

Chunling sintetizó NPBs de AgPd en solución acuosa, con tamaños de 4 a 5 nm y demostró que poseen mayor actividad electrocatalítica y mejor rendimiento a largo plazo que las nanopartículas de plata (89)

También son catalizadores adecuados para la hidrogenación parcial del fenilacetileno, pues NPBs de plata-paladio entre 2.6 y 3.6 nm exhiben conversión

total y selectividad al estireno de casi el doble comparando los coloides Pd puros (90)

Además, se pueden encontrar en estructuras core-shell con tamaño promedio de 2.4 nm (91)

3. Hipótesis

En el presente trabajo se propone sintetizar por la técnica de condensación en gas inerte, nanopartículas bimetálicas de tamaño controlado bien dispersas, a partir de sus blancos individuales, mediante el uso de dos magnetrones.

Las nanopartículas bimetálicas obtenidas con esta configuración podrían incluir metales inmiscibles, pues solo se requerirá el blanco de cada metal, además de lograr arreglos configurables como aleaciones, crown-jewel o core-shell.

4. Objetivos

4.1 Objetivo General

Obtener nanopartículas metálicas y bimetálicas de tamaño controlado mediante condensación en gas inerte, mediante el uso de uno o dos magnetrones respectivamente. a partir de sus blancos individuales en cámaras diferentes.

4.2 Objetivos Particulares

- Sintetizar nanopartículas metálicas de Au y Pd con tamaños promedio de 2 nm.
- Sintetizar nanopartículas bimetálicas de Au-Pd y Ag-Pd con tamaños menores a 5 nm.
- Caracterizar las nanopartículas metálicas y bimetálicas obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión y Análisis elemental por Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos-X

5. Materiales y Métodos

5.1 Síntesis de nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas se sintetizaron por condensación de gas inerte dentro de un sistema de ultra alto vacío (Nanosys500) producido por Mantis Deposition Ltd., en la Figura 12 se describen las secciones principales que son un magnetrón o fuente de generación de nanopartículas (Nanogen50), un filtro de masa cuadrupolar (FMC) y una cámara de depósito.

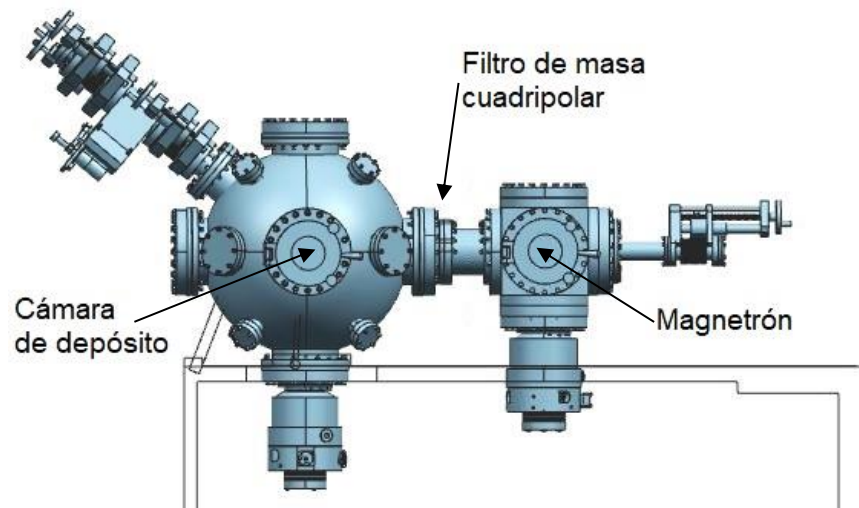


Figura 12. Descripción del sistema de síntesis para nanopartículas metálicas Nanosys 500 de Mantis Ltd.

La condensación de gas inerte (CGI) es un enfoque de abajo hacia arriba para sintetizar materiales nanoestructurados, que implica dos pasos básicos. El primer paso es la evaporación del material y el segundo paso implica una rápida condensación controlada para producir el tamaño de partícula requerido.

Mediante la técnica de CGI se pueden sintetizar una amplia variedad de materiales, desde metales, aleaciones, cerámicos, semiconductores y composites. Es decir, casi cualquier material que pueda ser vaporizado o erosionado.

Se emplean varias técnicas diferentes para evaporar metales en la cámara de generación de nanopartículas, entre ellas se pueden mencionar: evaporación térmica, vaporización láser, sputtering, descarga por arco eléctrico y calentamiento de plasma. El sistema usado en este trabajo utiliza la técnica de sputtering.

La técnica de sputtering consiste en vaporizar materiales mediante el bombardeo de un blanco con iones de alta velocidad de un gas inerte, provocando la erosión de átomos y grupos debido al intercambio de momento con los iones que bombardean los átomos de la superficie (92). Dado que las altas presiones dificultan el transporte del material erosionado, las fuentes de sputtering se utilizan normalmente al vacío. Se producen nanopartículas con una carga electrónica adicional con una temperatura elevada las cuales se enfrían por evaporación en vuelo (93).

La aceleración hacia el sustrato permite controlar con precisión la energía de impacto de las nanopartículas. A baja aceleración ($\ll 1$ eV por átomo) las partículas se desprenden suavemente sin deformación. A energías más altas, se someten a un pequeño grado de mezcla de interfaces y forman una capa de nanopartículas unidas (94).

El tamaño de las nanopartículas puede ser modificado por tres parámetros:

- i) zona de agregación
- ii) potencia de la erosión
- iii) flujo de gases

La zona de agregación o condensación (Z.C) se define como la distancia entre la cabeza del magnetrón y la primera apertura de expansión, esta Z.C. puede modificarse por medio de un manipulador o actuador, reduciendo o aumentando la distancia entre la cabeza del magnetrón y la primera apertura de expansión, de esta manera, se reduce o aumenta el tiempo en el que ocurre la condensación de vapor atómico y, por lo tanto, el tamaño promedio de la nanopartícula.

En cuanto a la potencia de erosión, a mayor potencia se aumenta la densidad de átomos erosionados del blanco, llevando a un aumento en el tamaño de la nanopartícula; de igual manera, una disminución en la potencia da como resultado un menor tamaño.

Finalmente el último parámetro para modificar el tamaño es el flujo de gases, Ar y He, en el caso del Ar, este se usa como gas de ionización o erosión, por lo tanto al incrementar el flujo de Ar se incrementa la cantidad de átomos erosionados (arrancados) del metal a erosionar; en el caso del He, se usa como gas de arrastre, de manera que al incrementar el flujo de He se reduce el tamaño de la nanopartícula, esta reducción está asociada a la energía cinética de las nanopartículas, pues estas chocan con átomos de He y disminuyen su tamaño.

No es posible establecer una jerarquía de parámetros, pues el tamaño de las nanopartículas se controla con los tres parámetros antes mencionados.

Por otra parte, por la técnica de CGI existen tres mecanismos principales de formación de nanopartículas: adjunción de átomos, coalescencia y maduración de Oswald. En todos los experimentos existe una competencia de los tres mecanismos antes mencionados, sin embargo dependiendo de los parámetros de síntesis se puede sugerir que uno de los mecanismos predomine sobre los otros y de esta manera lograr un control óptimo en la formación de las nanopartículas, llegando incluso a un control de su geometría (95) (96)

5.2 Síntesis de nanopartículas bimetálicas

El sistema utilizado para la síntesis de las nanopartículas bimetálicas es el mismo utilizado para la preparación de las nanopartículas metálicas descrito en la sección

anterior, con la diferencia que se le agregó una cámara más y un magnetrón. Las partes importantes se presentan en la Figura 13.

En las primeras dos cámaras se ubican los magnetrones responsables de la generación de nanopartículas mediante la erosión de blancos individuales en cada sección. El FMC permite la selección de tamaño de las nanopartículas generadas.

En la tercera cámara se realiza el depósito, donde las nanopartículas generadas son depositadas en un sustrato para su posterior caracterización.

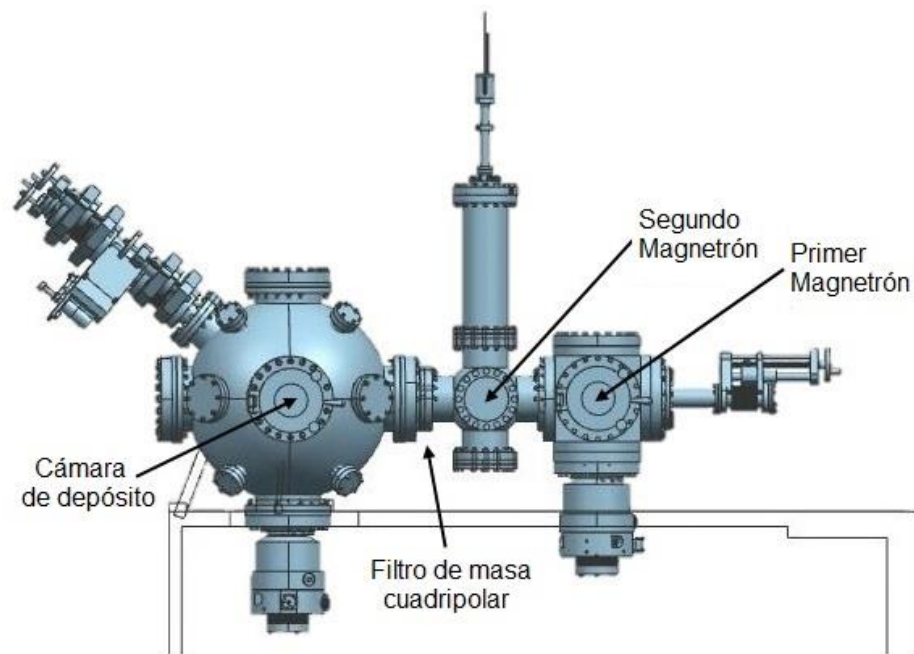


Figura 13. Descripción del sistema de síntesis para nanopartículas bimetálicas.

5.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se ha convertido en una técnica muy poderosa para el estudio de materiales a nanoescala. Esta técnica ofrece

alcances únicos en sus diferentes modos de operación, tales como TEM convencional, microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), campo oscuro anular a alto ángulo o contrastes (HAADF), microscopía de barrido por transmisión (STEM) y difracción electrónica; que proporcionan información del tamaño, morfología y estructura cristalina de los nanomateriales (97)

La interpretación de imágenes obtenidas por microscopía electrónica requiere de especial atención, ya que como se muestra en la Figura 14, al pasar un haz electrónico a través de una muestra menor a 100 nm de espesor, se obtiene información en dos dimensiones (placa fotográfica o imagen digital) que proviene de un objeto tridimensional (97)

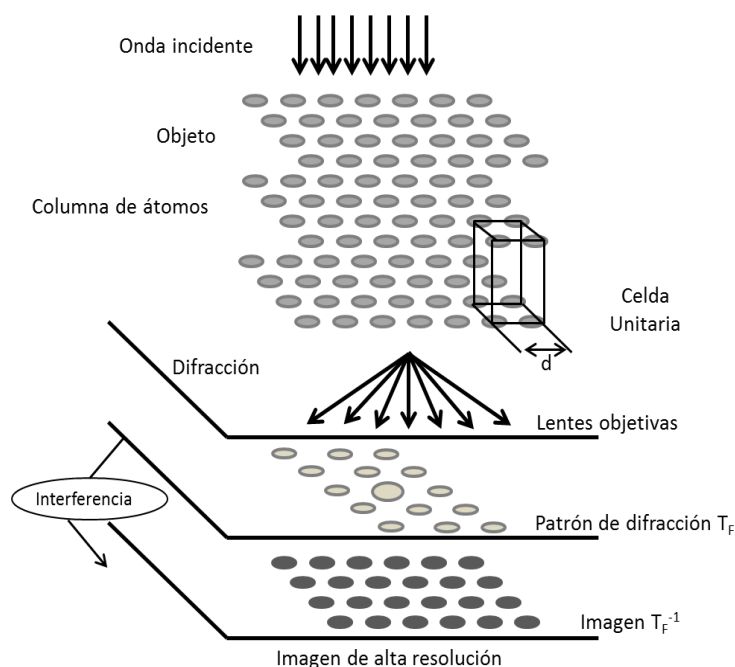


Figura 14. Esquema de la formación de imágenes en un microscopio electrónico de transmisión. El haz de electrones atraviesa un material cristalino de cierto espesor formando un patrón de difracción y la imagen correspondiente. Extraído de “Microscopía electrónica de transmisión aplicada al estudio de catalizadores y de materiales a nanoescala” (97)

La caracterización por esta técnica se realizó para conocer el tamaño de las nanopartículas metálicas depositadas. Las imágenes de TEM fueron tomadas en

microscopios marca JEOL modelos 2010 y ARM y microscopios TITAN modelos CUBE, LB y F30

Las muestras fueron analizadas en una rejilla de cobre recubierta con una película delgada de carbón. La estadística en la estimación del tamaño promedio de partícula se realizó contando las partículas metálicas sobre diferentes micrografías, tomadas en distintas posiciones de la rejilla. En la Figura 15 se muestra una micrografía obtenida de una muestra con nanopartículas de Paladio de este trabajo.

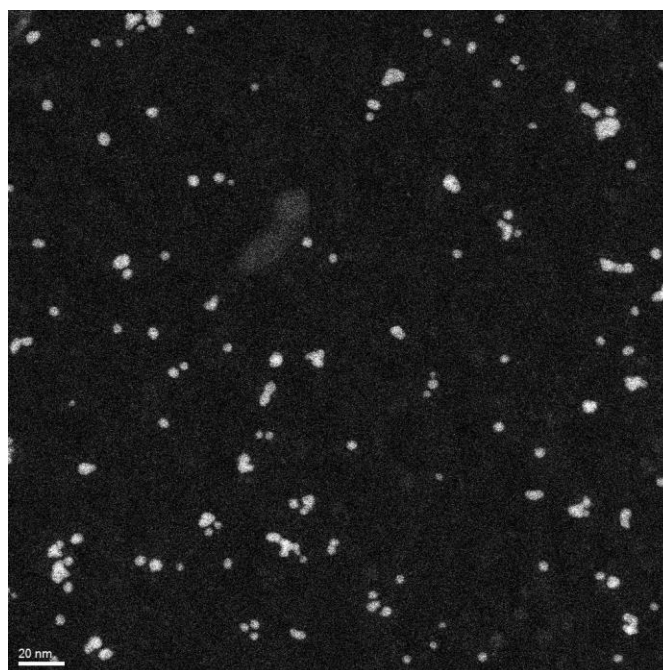


Figura 15. Identificación de las partículas metálicas en las imágenes utilizando TEM. Muestra de Paladio.

5.3 Análisis elemental por Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos-X (EDS)

El análisis elemental de las nanopartículas se realizó utilizando la técnica de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS).

La espectroscopía por dispersión de energía rayos X (EDS) se utiliza para describir la composición elemental de los materiales. Es una prueba no destructiva para investigar la composición del material mediante la interrelación entre los espectros de los componentes por una combinación de EDS con microscopía electrónica (98) (99)

Cada átomo se ha caracterizado por su configuración electrónica. Al bombardear una muestra con electrones de alta energía (rayos X o rayos G), los electrones que se eliminan de su capa interna producen un agujero o una vacante de electrones en la capa interna, y luego el nivel de energía más alto del electrón se transfiere a un nivel de energía más bajo. Esta transferencia de electrones libera energía en forma de rayos X. Estos rayos X característicos son detectados por el EDS (99).

Al medir la energía y la intensidad de rayos X características de los rayos X de cada elemento, se puede estimar la composición elemental de una muestra. Si los fotones incidentes tenían un excitón, los rayos X característicos generados se designan como rayos X fluorescentes. Sin embargo, la energía extra se libera en forma de rayos X o fotones; si eliminara un tercer electrón de otra capa externa, ese fenómeno sería la preocupación de la espectroscopia de electrones Auger. Al medir correctamente los rayos X emitidos desde cada elemento presente en una muestra, es posible calcular la concentración de ese elemento en masa o fracción atómica, y mostrar las propiedades de rayos X medidas en un espectro de rayos X final (98) (99).

6. Resultados y Discusión

6.1 Nanopartículas metálicas de Au.

Se llevo a cabo la síntesis de nanopartículas de Au sobre una rejilla de Cu, a partir de un blanco de oro con 99.99% de pureza, las condiciones de síntesis se describen en la tabla siguiente.

Tabla 2. Condiciones de síntesis para partículas metálicas de Au.

Parámetro	Inicial	En operación
Flujo de Ar [sccm]	55	55
Voltaje [kV]	0.979	0.401
Temperatura [°C]	15.2	15.0
Presión	5.4E-6	5.6E-4
Corriente [mA]	150	150
Tiempo de depósito [min]	--	5
Bias [V]	--	84

El perfil de distribución de tamaños obtenido por el filtro de masa cuadrípolar (FMC) en las condiciones iniciales del experimento se presenta en la Figura 16.

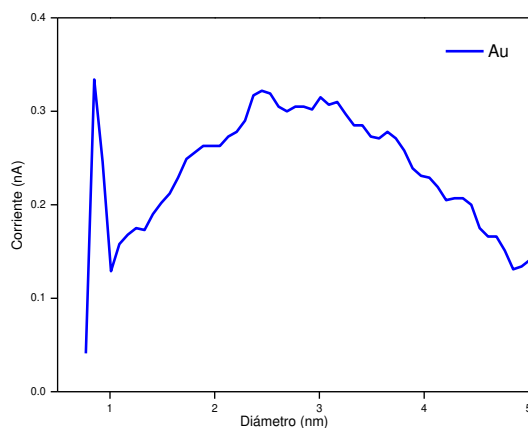


Figura 16. Perfil de distribución de tamaño para nanopartículas de Au, determinado por el filtro de masa cuadrípolar.

Se decidió establecer el tamaño de las nanopartículas de Au, mediante el FMC, en 2 nm para depositarlas en una rejilla de Cu previamente colocada en la cámara de depósito.

Las nanopartículas se analizaron por TEM en un equipo JEOL ARM-200F para observar la dispersión y tamaño de estas. En la Figura 17 se puede apreciar que en las diferentes micrografías las nanopartículas sintetizadas presentan forma esférica y buena dispersión.

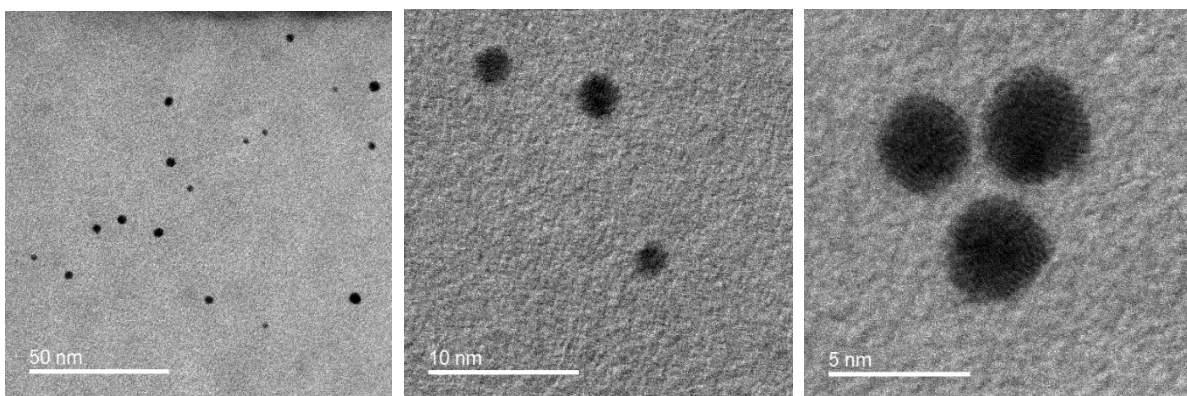


Figura 17. Micrografías de TEM para el cálculo de tamaño de nanopartícula. Muestra de Au

Para el cálculo de tamaño se analizaron un total de 66 nanopartículas en 49 micrografías. En la Figura 18 se presenta el histograma de distribución de tamaños. Se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 2.358 nm con una desviación estándar de 0.758 nm.

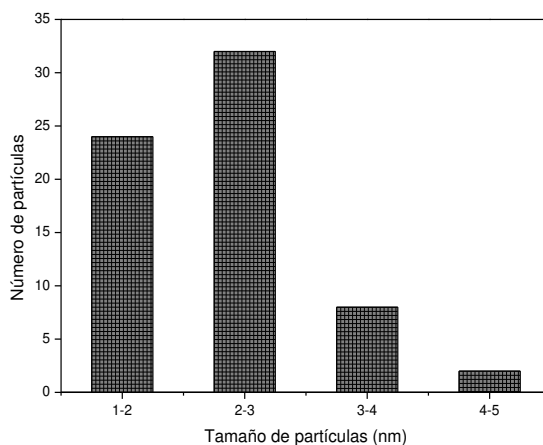


Figura 18. Histograma obtenido por análisis de TEM para las nanopartículas de Au.

Un análisis elemental de la composición de las nanopartículas se realizó en el TEM JEOL JEM-2100F por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) mediante el programa OXFORD INCA.

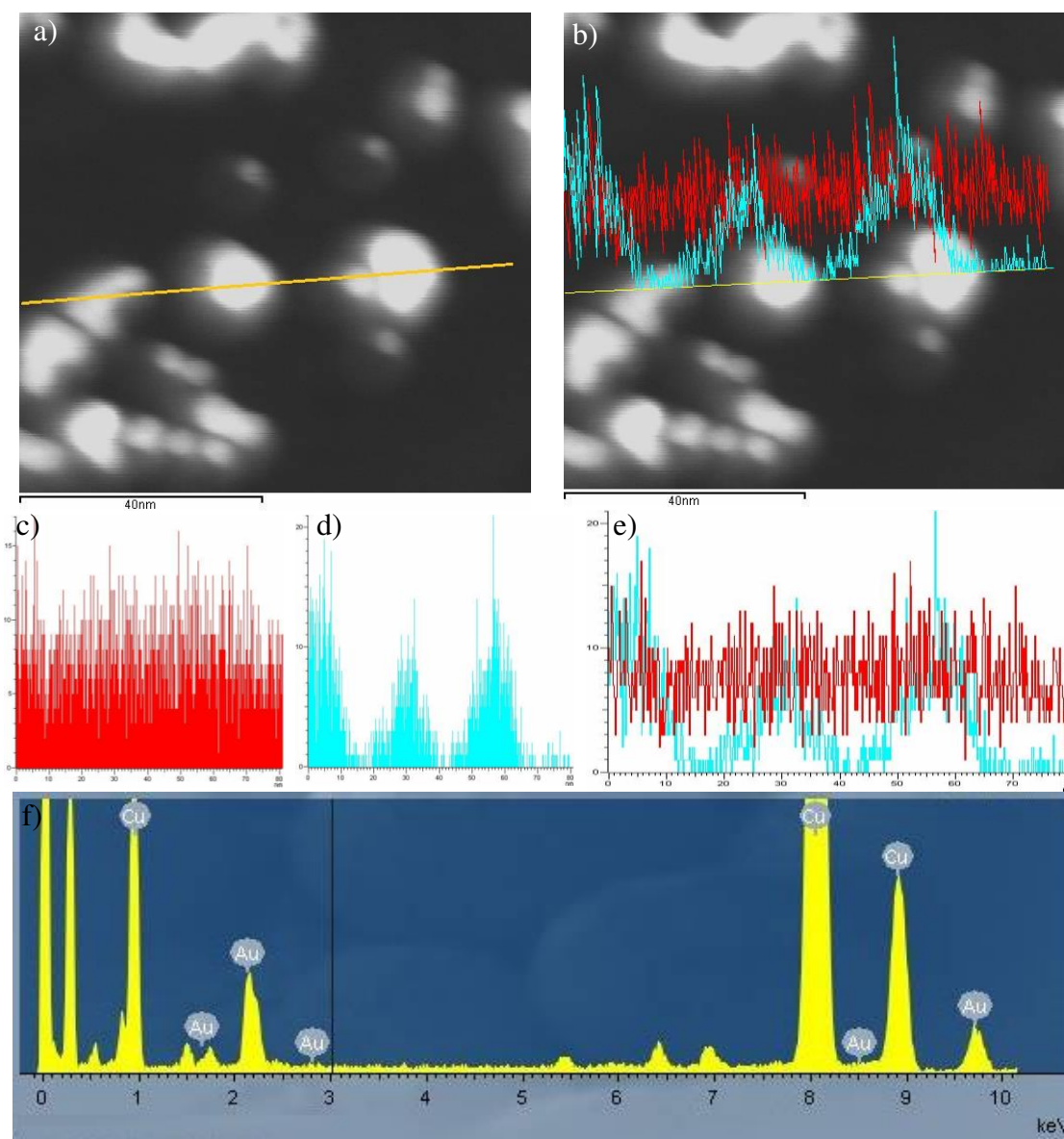


Figura 19. Análisis elemental por TEM-XEDS de las nanopartículas de Oro. a) Micrografía a analizar. b) Micrografía con análisis elemental. c-e) ■ Carbono, ■ Oro. f) Espectro de análisis.

En la Figura 19a) se muestra la micrografía con la línea donde se realizará el escaneo. En la figura 19b) se observa los resultados del análisis en el cual aparecen dos elementos: uno en color turquesa y otro en color rojo. La figura 19c) pertenece

al elemento carbono y la 19d) despliega la lectura del elemento en rojo que corresponde al oro. En la figura 19e) se muestran ambos elementos. Se aprecia que en las regiones en donde el Au no se encuentra aparece carbón, esto se debe a que la rejilla de Cu tiene un sustrato de carbono. Por último, en la figura 11f) se confirma la presencia de Cu en el espectro de análisis elemental debido a la rejilla en la que se depositaron las nanopartículas de Au.

Para el cálculo de distancias interplanares se caracterizaron las nanopartículas de oro por HR-TEM con un TEM JEOL ARM200F. En la Figura 20a) se presenta la micrografía obtenida, el patrón de difracción de esta se muestra en la figura 20b) y la imagen obtenida de la reflexión de los círculos blancos indicados en la figura 20b) se aprecia en la imagen 20c).

También se obtuvo el perfil de distancias cristalográficas calculado a partir de la sección en color aqua de la imagen 20c) y que es mostrado en la figura 20d), de esta imagen se obtienen 2 distancias interplanares: 0.222 y 0.243nm.

La distancia interplanar de 0.222 corresponde al plano [002] mientras que la distancia de 0.243 nm pertenece al plano [111]. Estas distancias discrepan de las reportadas en la carta cristalográfica 00-004-0784 (ver anexo 1) del International Centre for Diffraction Data (ICDD) que son de 0.203 nm y 0.235 nm respectivamente. Esto se debe a deformaciones por tensión de las nanopartículas de oro en estas direcciones, dado que distancias similares a las obtenidas en este trabajo han sido reportadas por Peng y colaboradores en el estudio de tensiones en nanomateriales de oro por HR-TEM (100).

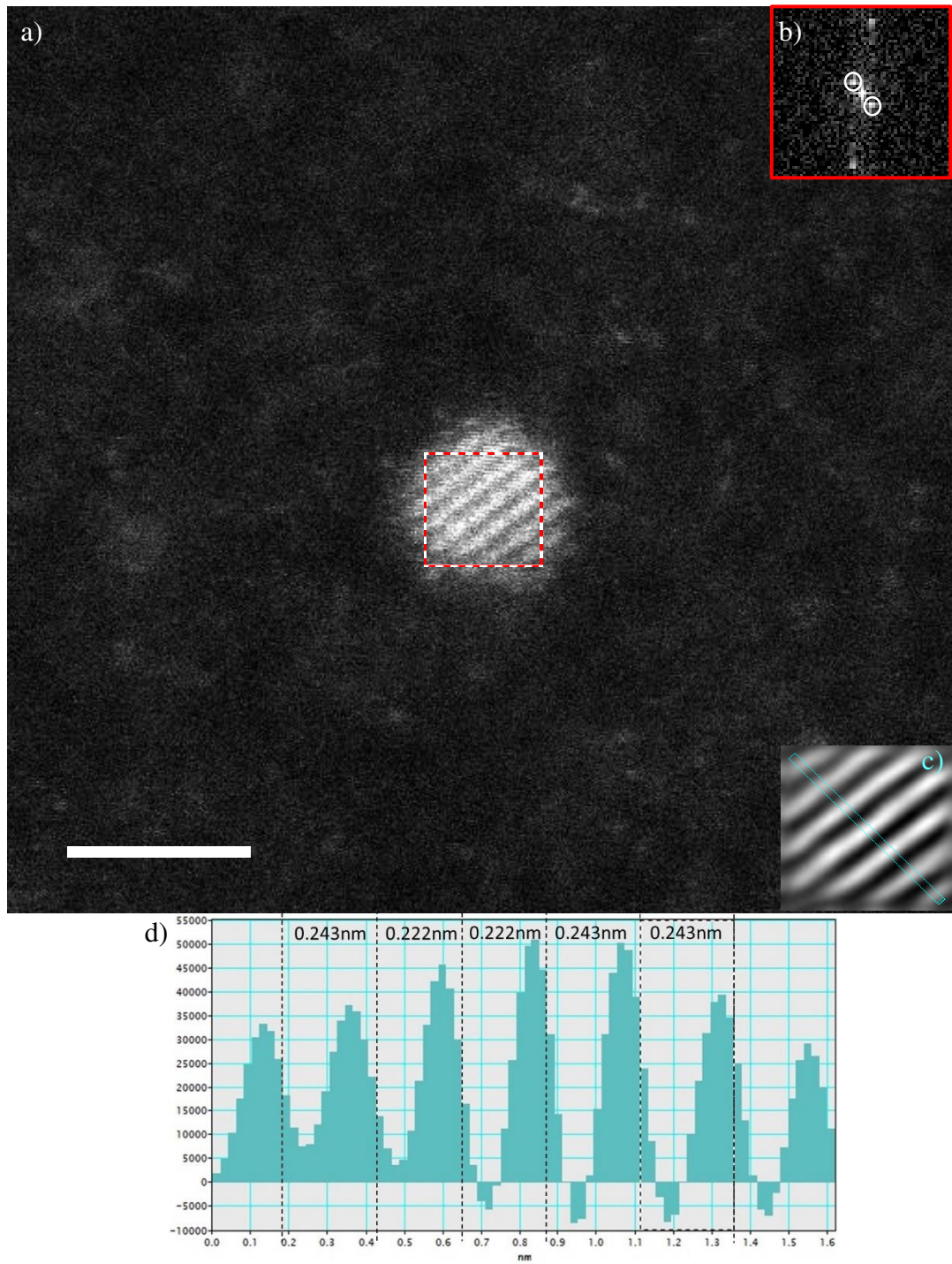


Figura 20. Cálculo de distancias interplanares en nanopartículas de oro. (a) Micrografía por HR-TEM. (b) Patrón de difracción. (c) Imagen de reflexión de los círculos blancos. (d) Perfil de distancias cristalográficas.

6.2 Nanopartículas metálicas de Pd.

Se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de Pd que se depositaron sobre una rejilla de Cu, a partir de un blanco de paladio con 99.99% de pureza de 2" de diámetro, las condiciones del proceso se describen en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de síntesis para partículas metálicas de Pd.

Parámetro	Inicial	En operación
Flujo de Ar [sccm]	55	55
Voltaje [kV]	0.985	0.350
Temperatura [°C]	10	96
Presión	4.6E-6	4.1E-4
Corriente [mA]	100	100
Tiempo de depósito [min]	--	6
Bias [V]	--	260

El perfil de distribución de tamaños obtenido por el FMC en las condiciones iniciales del experimento se presenta en la Figura 21.

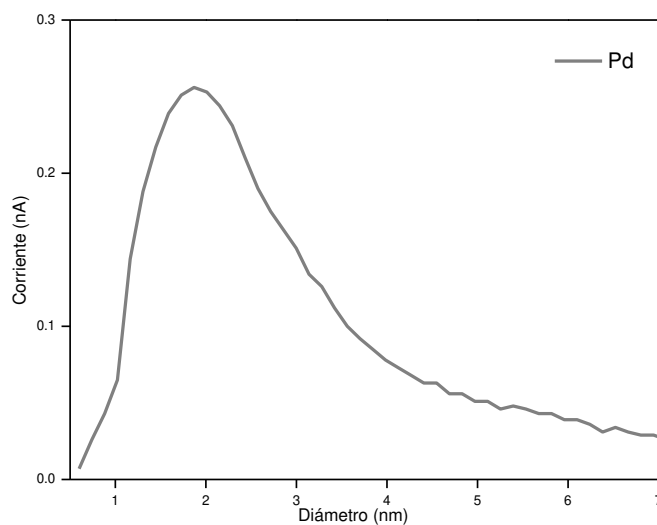


Figura 21. Perfil de distribución de tamaño para nanopartículas de Pd, determinado por el filtro de masa cuadrupolar.

Se decidió establecer el tamaño de las nanopartículas de Pd, mediante el FMC, en 2 nm para depositarlas en una rejilla de Cu previamente colocada en la cámara de depósito.

Las nanopartículas se analizaron en modo STEM y TEM en un equipo FEI Tecnai F30. Algunas de estas micrografías se muestran en la Figura 22, donde se aprecia una buena dispersión de las nanopartículas en forma esférica.

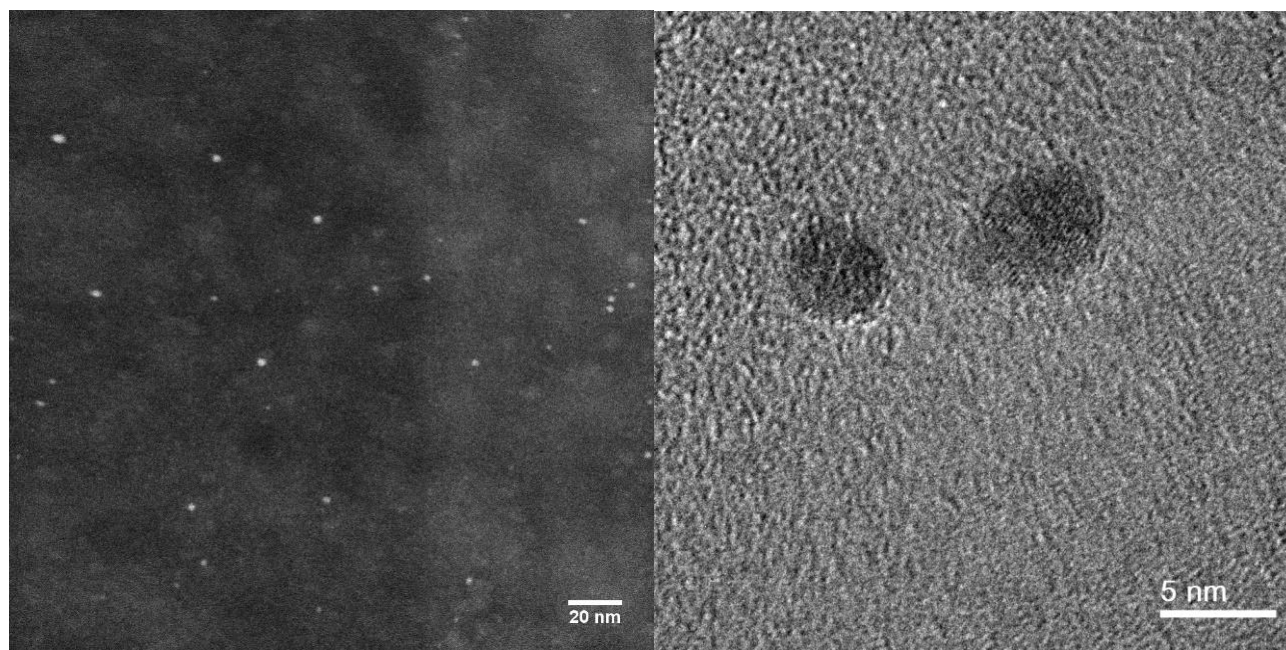


Figura 22. Micrografías en modo STEM y TEM para el cálculo de tamaño de nanopartículas de Paladio.

Para obtener el tamaño promedio de las nanopartículas se contaron un total de 153 partículas en 11 micrografías de la muestra de Pd. En la Figura 23 se presenta el histograma de tamaños.

Se puede apreciar en el histograma que el tamaño de partícula está centrado entre 2 a 3 nanómetros, dando un tamaño promedio de 2.215 nm con una desviación estándar de 0.867 nm.

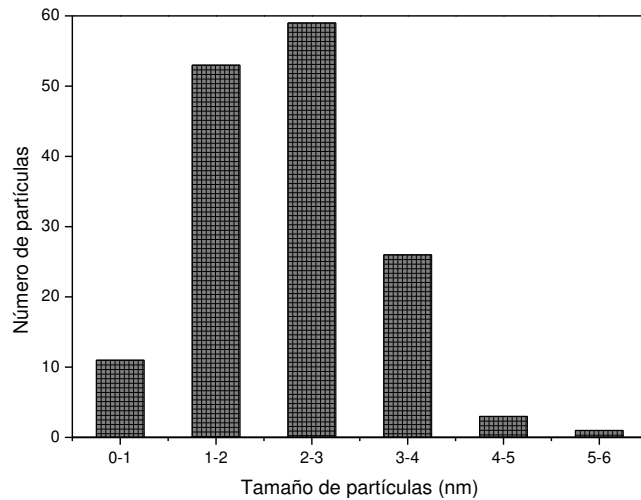


Figura 23. Histograma obtenido por análisis de micrografías para las nanopartículas de Pd.

Se realizó un análisis elemental (EDS) de la muestra de paladio en un equipo TITAN FEI Analítico (Low-Base) en modo STEM. En la Figura 24a) se muestra la micrografía con el área donde se realizó el escaneo remarcado por el recuadro con la leyenda “Spectrum image”, así como la sección que sirve para la corrección de distorsión espacial remarcada con la leyenda “Spatial drift”. La 24b) presenta el espectro de análisis elemental en el cual aparecen tres elementos: carbono, cobre y paladio.

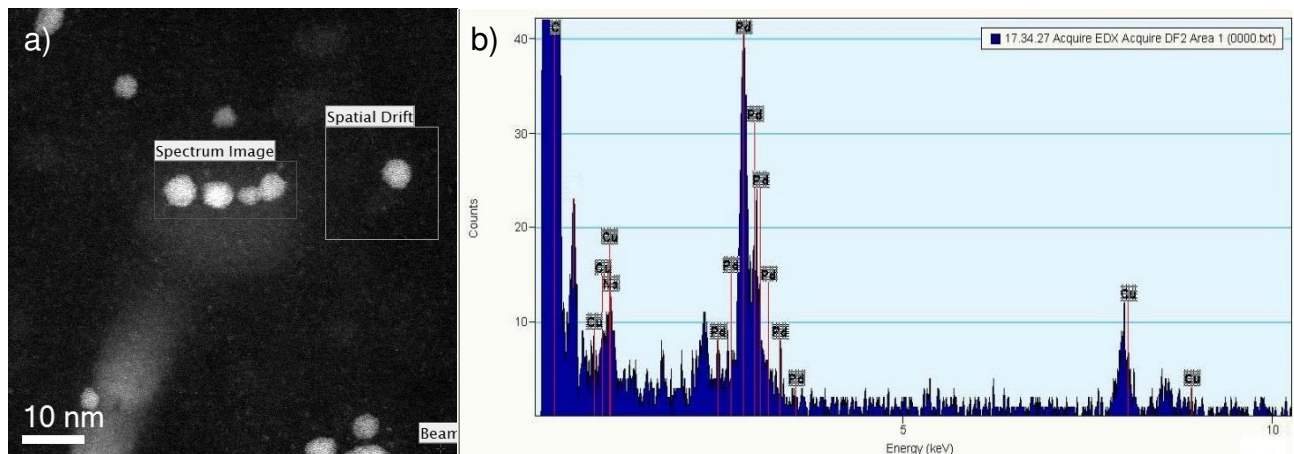


Figura 24. Análisis elemental por TEM-EDS de las nanopartículas de Paladio. a) Micrografía a analizar. b) Espectro de análisis.

La presencia de carbono y cobre pertenece a la rejilla usada como sustrato y el paladio a las nanopartículas depositadas en éste. Podemos afirmar con este método de síntesis que no tenemos impurezas pues no se encontró presencia de otros elementos en el análisis.

Para el cálculo de distancias interplanares se caracterizaron las nanopartículas de paladio por HR-TEM con un FEI Tecnai Analítico (Low-Base) en modo STEM. En la figura 25a) se presenta la micrografía obtenida, el patrón de difracción de esta se muestra en la figura 25b) y la imagen obtenida de la reflexión de los círculos blancos indicados en la figura 25b) se aprecia en la imagen 25c).

El perfil de distancias cristalográficas calculado a partir de la sección en color aqua de la imagen 25c) y que es mostrado en la figura 25d), de este perfil se obtienen 2 distancias interplanares: 0.224 y 0.246 nm. Ambas distancias corresponden al plano [111] para un sistema cúbico, la distancia de 0.246 nm se encuentra en la carta cristalográficas 00-005-0681 del ICDD (ver apéndice 2), mientras que la distancia 0.246 se puede atribuir a la reflexión de $1/3 \{422\}$ para una red FCC (101) (102).

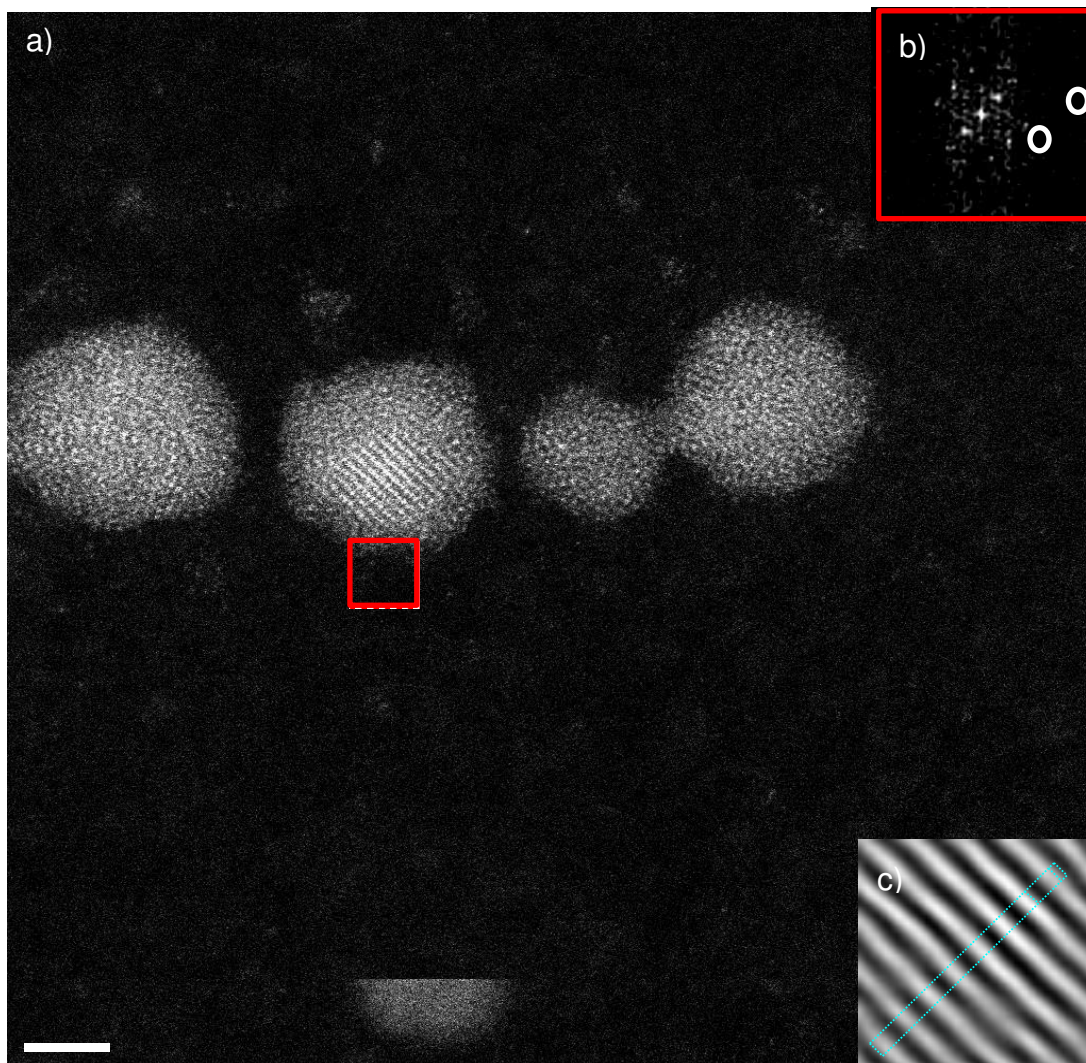


Figura 25. Cálculo de distancias interplanares en nanopartículas de Paladio. (a) Micrografía por HR-TEM. (b) Patrón de difracción. (c) Imagen de reflexión de los círculos blancos. (d) Perfil de distancias cristalográficas.

6.3 Síntesis de nanopartículas bimetálicas de Cu-Si

Para comprobar que las dos cámaras de generación de nanopartículas funcionaran de manera independiente y en conjunto, se probaron diferentes condiciones de síntesis de nanopartículas bimetálicas a partir de blancos independientes de cobre y silicio ya que el costo de estos materiales es menor a los targets de Au, Ag y Pd.

Las primeras 10 pruebas enlistadas en la Tabla 4 corresponden cuando únicamente operaba el primer magnetrón, en el cual se utilizó un blanco de Cu de 2" de diámetro como material a erosionar, una corriente de 200 mA, un voltaje de 1 kV y se varió el flujo de argón de 10 a 55 sccm. Las últimas 2 columnas de la tabla muestran los valores de corriente y el pico de diámetro máximo para cada prueba.

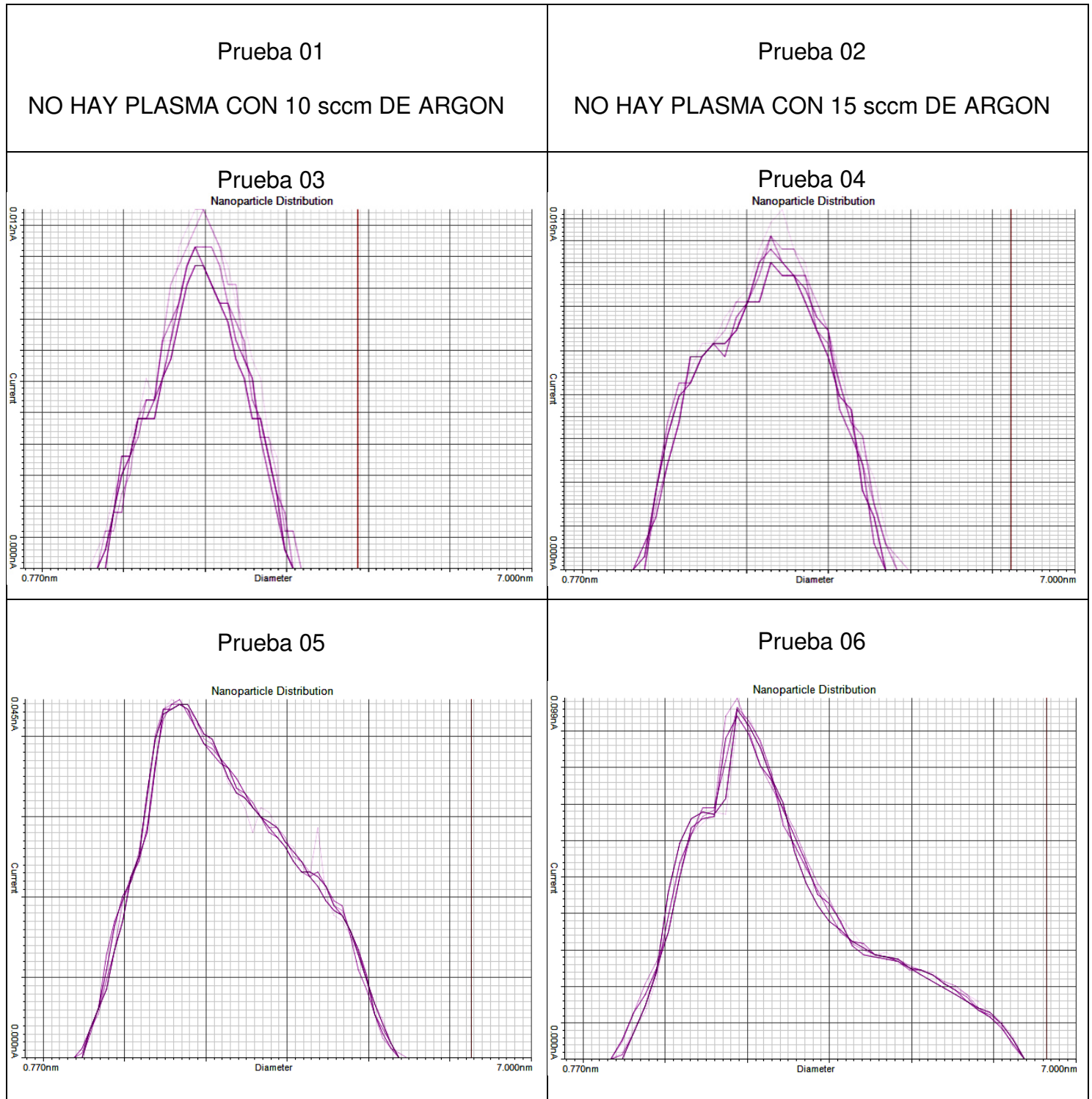
Tabla 4. Condiciones de síntesis para partículas metálicas de Cu generadas en la sección del primer magnetrón.

Prueba	Blanco	Ar [sccm]	[mA]	[kV]	I _{max}	d _{prom}
01	Cu	10	200	1	--	--
02	Cu	15	200	1	--	--
03	Cu	20	200	1	0.012 nA	2.4
04	Cu	25	200	1	0.016 nA	2.8
05	Cu	30	200	1	0.045 nA	2.2
06	Cu	35	200	1	0.099 nA	2.3
07	Cu	40	200	1	0.155 nA	2.1
08	Cu	45	200	1	0.356 nA	2.0
09	Cu	50	200	1	0.508 nA	1.9
10	Cu	55	200	1	0.947 nA	1.8

En la Figura 26 se presentan las gráficas de distribución de tamaño proporcionadas por la lectura del filtro de masa cuadripolar para cada prueba de síntesis con el blanco de Cu. En las dos primeras pruebas el programa no proporcionó datos, lo cual indica que no se generó plasma con un flujo de 10 y 15 sccm de argón.

En las pruebas 3 a 10 se observa como al aumentar el flujo de argón aumenta la corriente pues pasa de 0.012 nA a 0.947 nA, también es apreciable que a mayor

flujo se tiene mayor distribución de tamaños mientras que el pico máximo del diámetro promedio va disminuyendo a medida que se aumenta el flujo de argón.



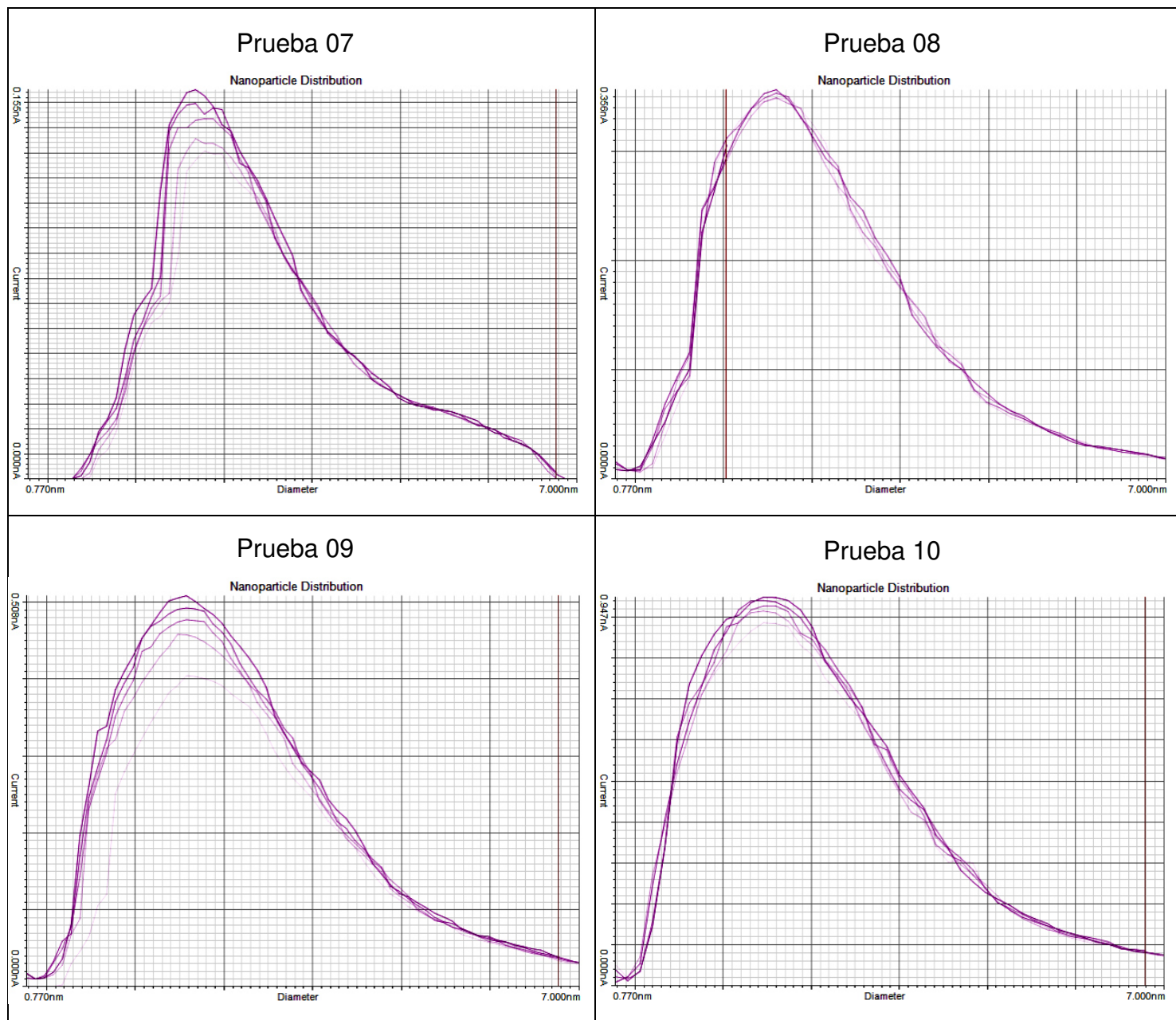


Figura 26. Distribución de tamaño de las nanopartículas de Cu, detectadas por el filtro de masa cuadrupolar.

Posteriormente se realizó la síntesis de nanopartículas (pruebas 11 a 20) cuando solo estaba en funcionamiento el segundo magnetrón, en el cual se erosionó un blanco de Si. Las condiciones del experimento se presentan en la Tabla 5. En la última columna de la tabla se observa que el diámetro promedio de las NPs

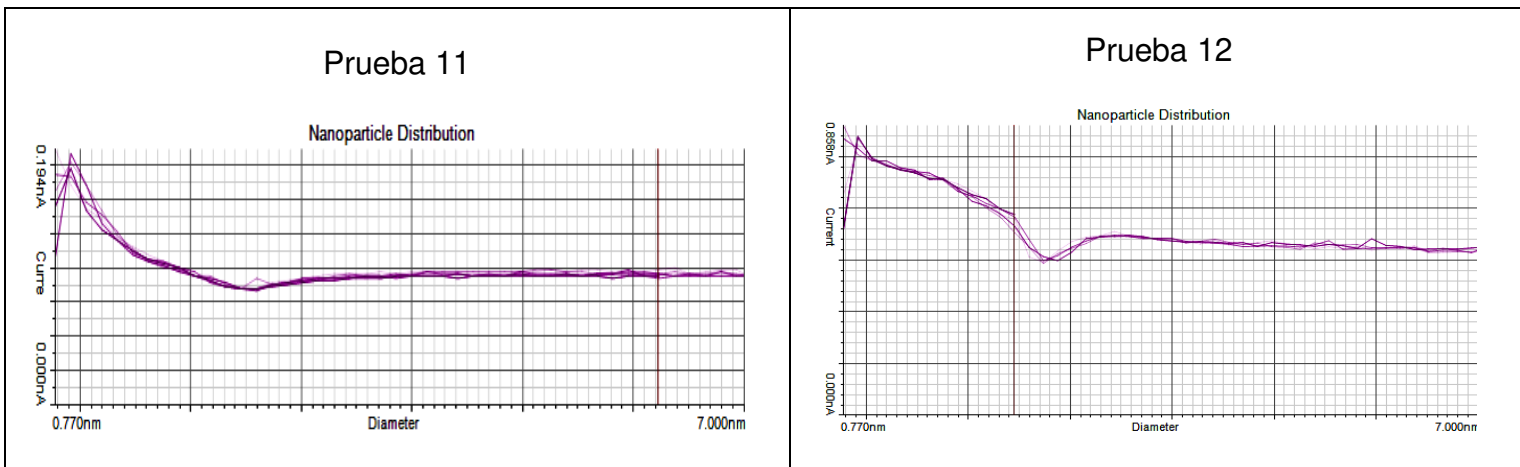
generadas va en aumento conforme se incrementa el flujo de Ar, manteniendo constantes los demás parámetros de síntesis.

Tabla 5. Condiciones de síntesis para partículas metálicas de Si generadas en la sección del segundo magnetron.

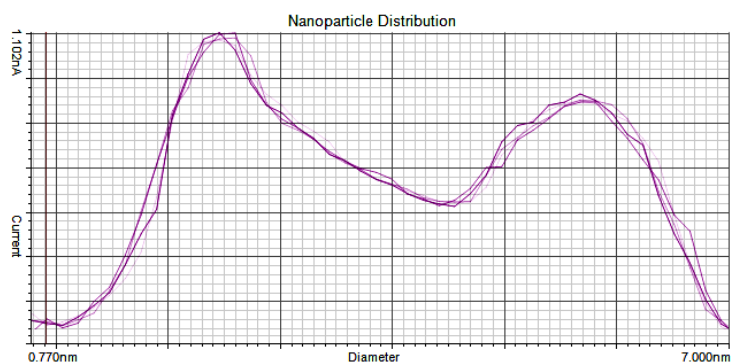
Prueba	Blanco	Ar [sccm]	[mA]	[kV]	I_{max} [nA]	d_{prom} [nm]
11	Si	10	200	1	0.194	0.7
12	Si	15	200	1	0.858	0.7
13	Si	20	200	1	1.102	2.0 y 5.6
14	Si	25	200	1	0.908	1.5 y 3.2
15	Si	30	200	1	1.115	2.3
16	Si	35	200	1	0.858	2.3
17	Si	40	200	1	0.436	2.4
18	Si	45	200	1	0.341	2.8
19	Si	50	200	1	0.198	3.0 y 6.5
20	Si	55	200	1	0.127	3.0 y 6.5

En la Figura 27 se presentan las gráficas de distribución de tamaño proporcionadas por la lectura del filtro de masa cuadrupolar para cada prueba de síntesis con el blanco de Si.

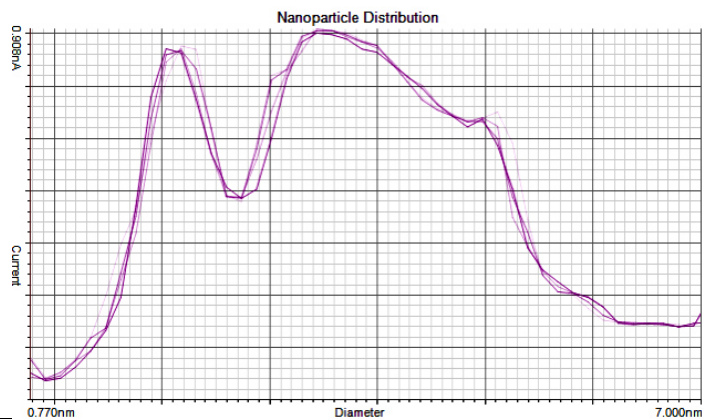
Se puede observar como las gráficas pasan de tener un máximo de diámetro de tamaño estrecho a presentar dos picos máximos de diámetro separados que conforme aumenta el flujo se juntan, lo que nos indica que a mayor flujo de Ar se tiene mayor dispersión de tamaños.



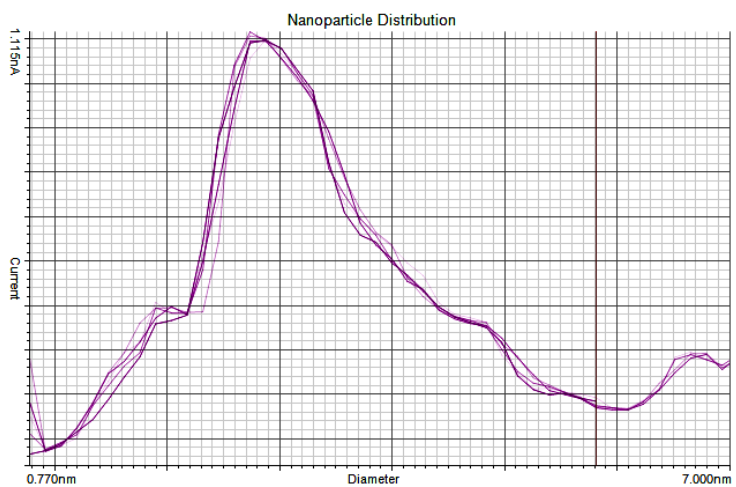
Prueba 13



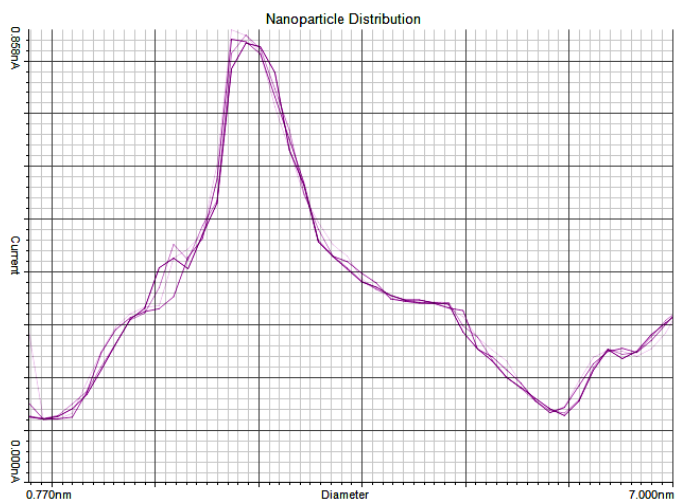
Prueba 14



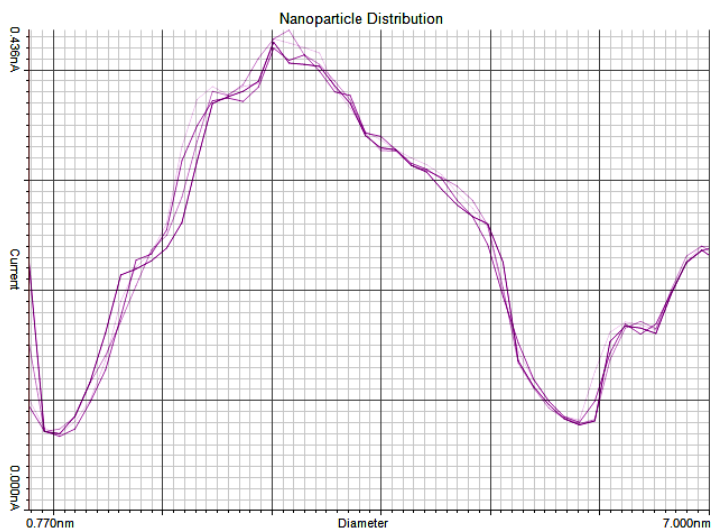
Prueba 15



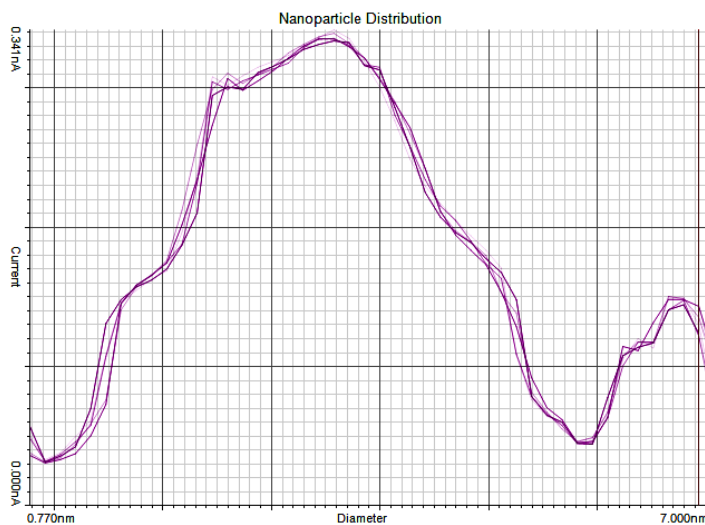
Prueba 16



Prueba 17



Prueba 18



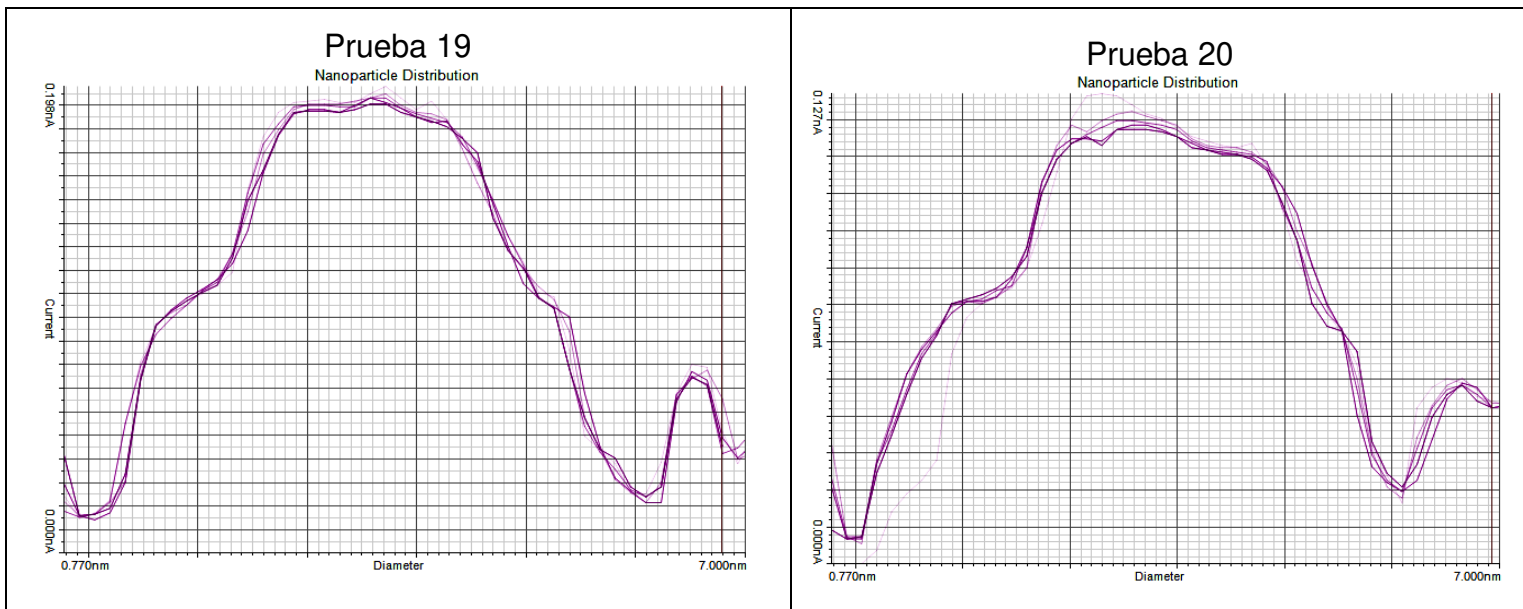


Figura 27. Distribución de tamaño de las nanopartículas de Si, detectadas por el filtro de masa cuadrupolar.

Se hicieron pruebas para observar cómo afectaba en la distribución de tamaños la variación del voltaje. Las condiciones y lecturas obtenidas se presentan en la Tabla 6. Con estos resultados es visible que la modificación en el voltaje produce pocas variaciones en el diámetro promedio e intensidad máxima que presentan las nanopartículas erosionadas.

Tabla 6. Parámetros obtenidos en la síntesis de partículas metálicas de Si con variación en las condiciones de voltaje.

Prueba	Blanco	Ar [sccm]	[mA]	[kV]	I_{max} [nA]	d_{prom} [nm]
21	Cu	30	200	0.50	0.799	3.00
22	Cu	30	200	0.55	0.774	2.95
23	Cu	30	200	0.60	0.778	2.95
24	Cu	30	200	0.65	0.765	2.88
25	Cu	30	200	0.70	0.716	2.82
26	Cu	30	200	0.75	0.717	2.90
27	Cu	30	200	0.80	0.796	2.70
28	Cu	30	200	0.85	0.800	2.70
29	Cu	30	200	0.90	0.730	2.90
30	Cu	30	200	0.95	0.720	2.90
31	Cu	30	200	1.00	0.710	2.90

Las pruebas realizadas para determinar la afectación de la variación de la corriente en la distribución de tamaños se muestran en la Tabla 7. Se puede ver que conforme aumenta la corriente se tiene una disminución en el máximo de diámetro promedio.

Tabla 7. Parámetros obtenidos en la síntesis de partículas metálicas de Si con variación en las condiciones de corriente.

Prueba	Target	Ar [sccm]	[mA]	[kV]	I _{max} (nA)	d _{prom} (nm)
32	Cu	30	200	1	0.600	3.10
33	Cu	30	220	1	0.757	2.85
33	Cu	30	240	1	0.920	2.70
35	Cu	30	260	1	1.078	2.60
36	Cu	30	280	1	1.271	2.50
37	Cu	30	300	1	1.392	2.40

Uno de los objetivos de este trabajo es la síntesis de nanopartículas bimetálicas con tamaños menores a 5 nm, para lo cual se encontró que un flujo de 55 sccm sería el adecuado utilizando blancos de Cu y Si pues como se muestra en la Figura 28. Lo cual nos permite establecer condiciones iniciales para la síntesis de futuras nanopartículas bimetálicas.

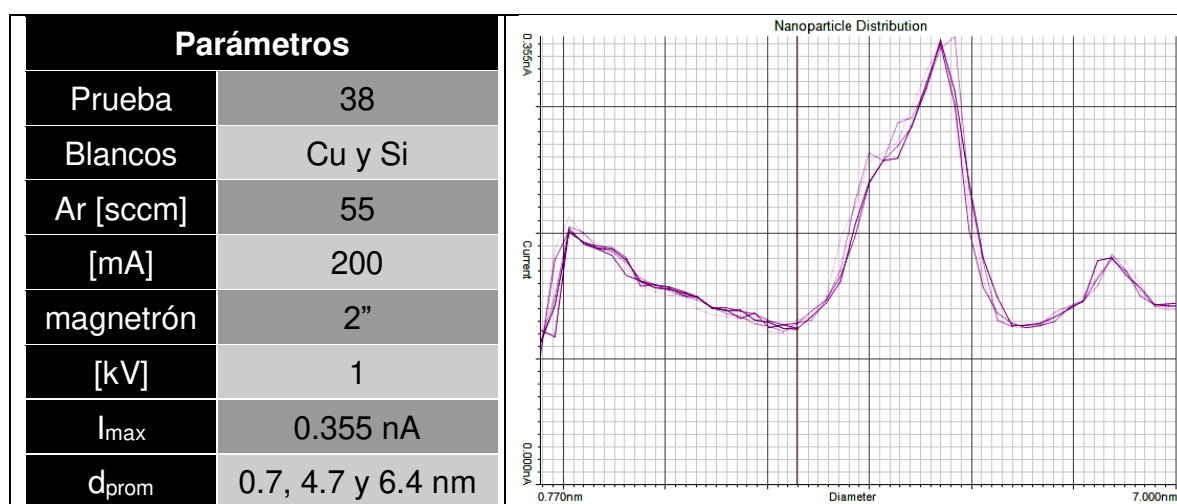


Figura 28. Parámetros utilizados para la síntesis de NPBs de CuSi y gráfica de distribución de tamaños proporcionada por el FMC.

6.4 Síntesis de nanopartículas bimetálicas de Au-Pd

A partir de la sección anterior se decidió realizar la síntesis de nanopartículas bimetálicas (NPBs) de Au-Pd en tres condiciones: cuando solo estaba en funcionamiento la primera sección de magnetron para confirmar la generación de nanopartículas de Au, cuando solo estaba en operación la segunda sección de magnetron para corroborar la generación de nanopartículas de Pd y por último cuando ambos magnetrones estaban en funcionamiento para establecer el tamaño deseado de las NPB.

Los parámetros establecidos cuando ambos magnetrones estaban en funcionamiento se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de síntesis para partículas bimetálicas de AuPd.

Parámetro	Inicial	En operación
Flujo de Ar [sccm]	52	52
Voltaje 1er magnetron [kV]	0.974	0.345
Voltaje 2do magnetron [kV]	0.985	0.388
Temperatura [°C]	15	14.2
Presión	1.8E-6	5.0E-4
Corriente 1er magnetron [mA]	150	150
Corriente 2do magnetron [mA]	100	100
Tiempo de depósito [min]	--	5
Bias [V]	--	105

La Figura 29 muestra la distribución de tamaños de nanopartículas detectada por el FMC para cada condición experimental. El perfil de color amarillo muestra las nanopartículas generadas solo por la primera sección del magnetron a partir del blanco de Au, mientras que las nanopartículas generadas solo por el segundo magnetron del blanco de paladio se ilustran en gris y, finalmente, el perfil azul corresponde cuando ambos magnetrones funcionan al mismo tiempo.

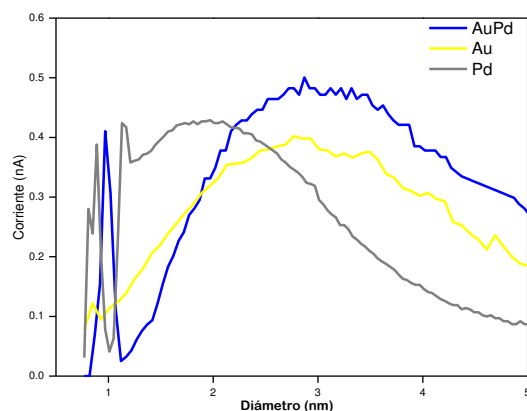


Figura 29. Perfiles de distribución de tamaño para las nanopartículas de Au, Pd y AuPd determinados por el FMC.

Se decidió establecer el tamaño de las nanopartículas de AuPd, mediante el FMC, en 3 nm para depositarlas en una rejilla de Cu previamente colocada en la cámara de depósito.

La rejilla se analizó por TEM en un microscopio marca JEOL JEM-2100F para observar la dispersión y tamaño de las nanopartículas obtenidas. En la Figura 30 se puede apreciar que las nanopartículas bimetálicas sintetizadas presentan buena dispersión en la rejilla que fueron depositadas.

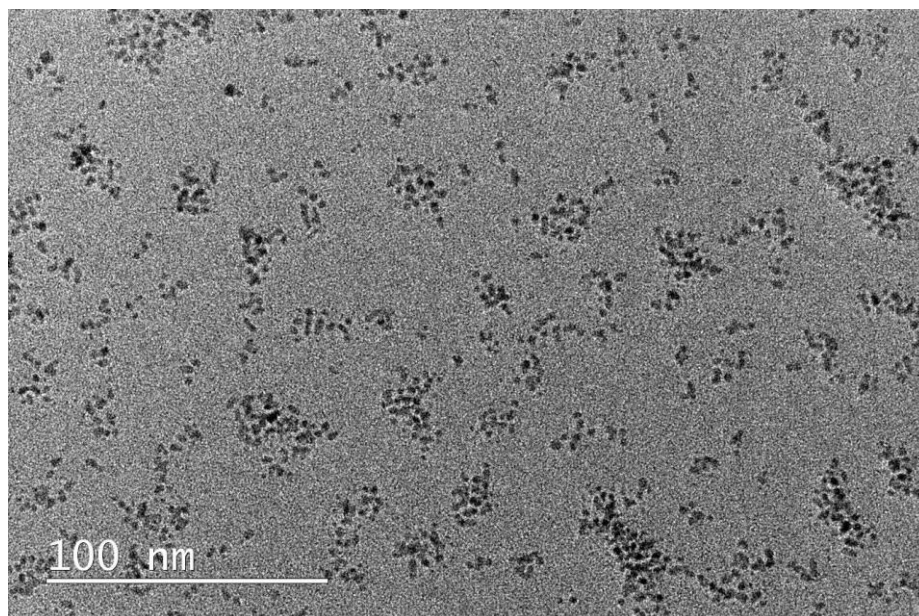


Figura 30. Micrografía de TEM de nanopartículas bimetálicas de AuPd

En la Figura 31 se presenta el histograma de tamaños de algunas micrografías, se puede apreciar en los histogramas que el tamaño de partícula está centrado entre 2 a 3 nanómetros, dando un tamaño promedio de 2.64 nm, lo cual era un resultado esperado ya que las condiciones utilizadas para la síntesis daba una distribución de nanopartículas generadas con un máximo en los 3 nm y se fijó esa medida en el FMC.

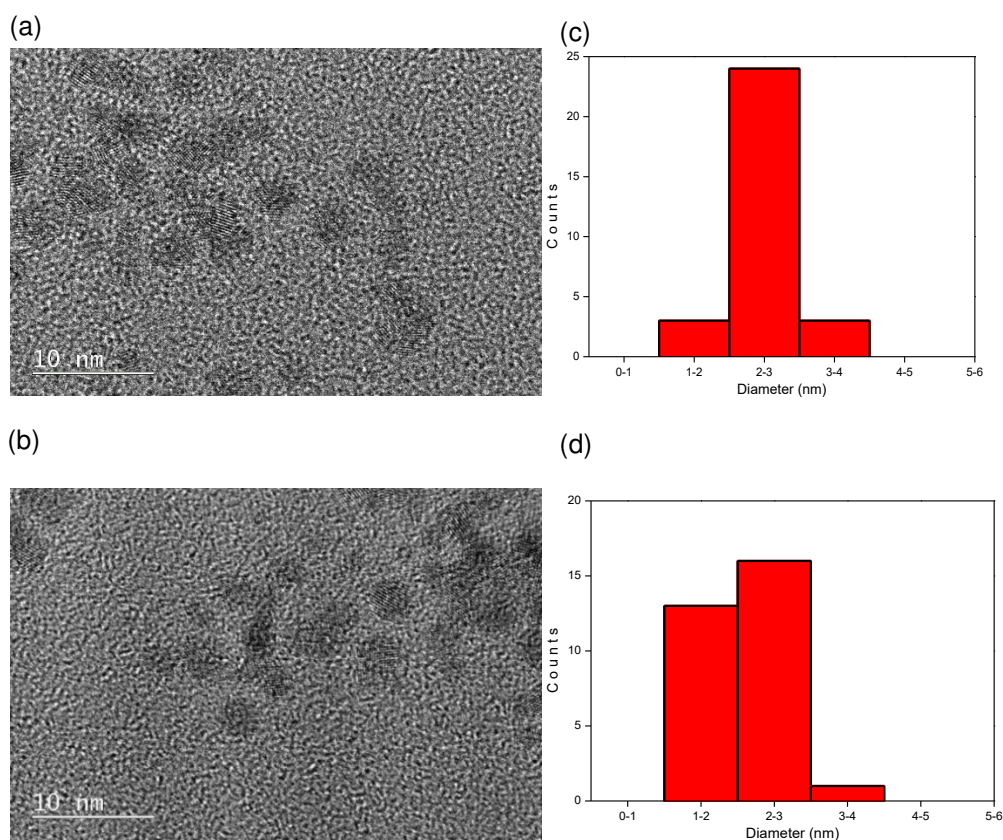


Figura 31. (a)(b) Micrografías HRTEM de las nanopartículas AuPd nanoparticles. (c)(d) Histogramas correspondientes a cada micrografía.

Las nanopartículas también se analizaron en un TEM modelo JEOL JEM-2100F por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés, X-ray Energy Dispersive Spectroscopy) para realizar un análisis elemental de la composición de la muestra mediante el programa OXFORD INCA.

En la Figura 32a) se muestra la micrografía con los resultados del análisis en el cual aparecen dos elementos: uno en color turquesa y otro en color rojo, la figura 32b) pertenece a la lectura de ambos elementos, la figura 32c) muestra la lectura del elemento de paladio en color turquesa y la 32d) despliega la lectura del elemento en rojo que corresponde al oro. En la figura 32e) se presenta el espectro de análisis el cual muestra aparte de Au y Pd, la presencia de Cu debido a la rejilla en la que se depositaron las nanopartículas de AuPd.

Por la manera en que se presentan los elementos en el EDS se puede afirmar que se tiene una aleación de Au-Pd.

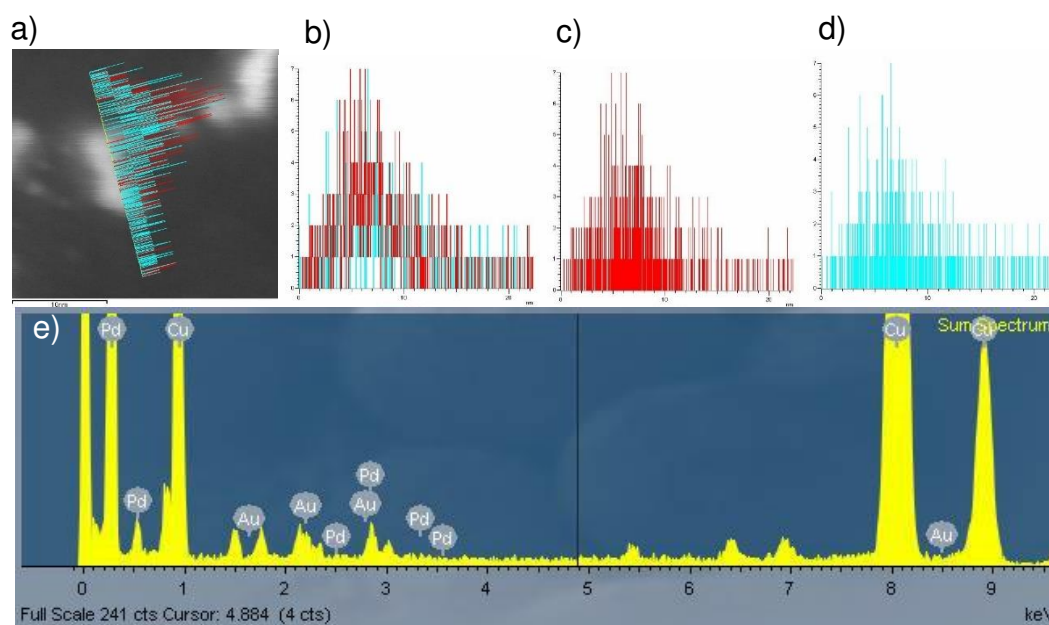


Figura 32. Análisis elemental por TEM-EDS de las nanopartículas de Oro-Paladio. a) Micrografía con análisis elemental. b-d) Paladio, Oro. e) Espectro de análisis.

Para el cálculo de distancias interplanares se caracterizaron las nanopartículas de oro-paladio por HR-TEM en un JEOL JEM2100F. En la Figura 33a) se presenta la micrografía obtenida con una resolución de 5nm, el patrón de difracción de esta se muestra en la figura 33b), la imagen obtenida de la reflexión de los círculos blancos indicados en el patrón de difracción se aprecia en la imagen 33c) y la reflexión de todos los puntos en la figura 33d).

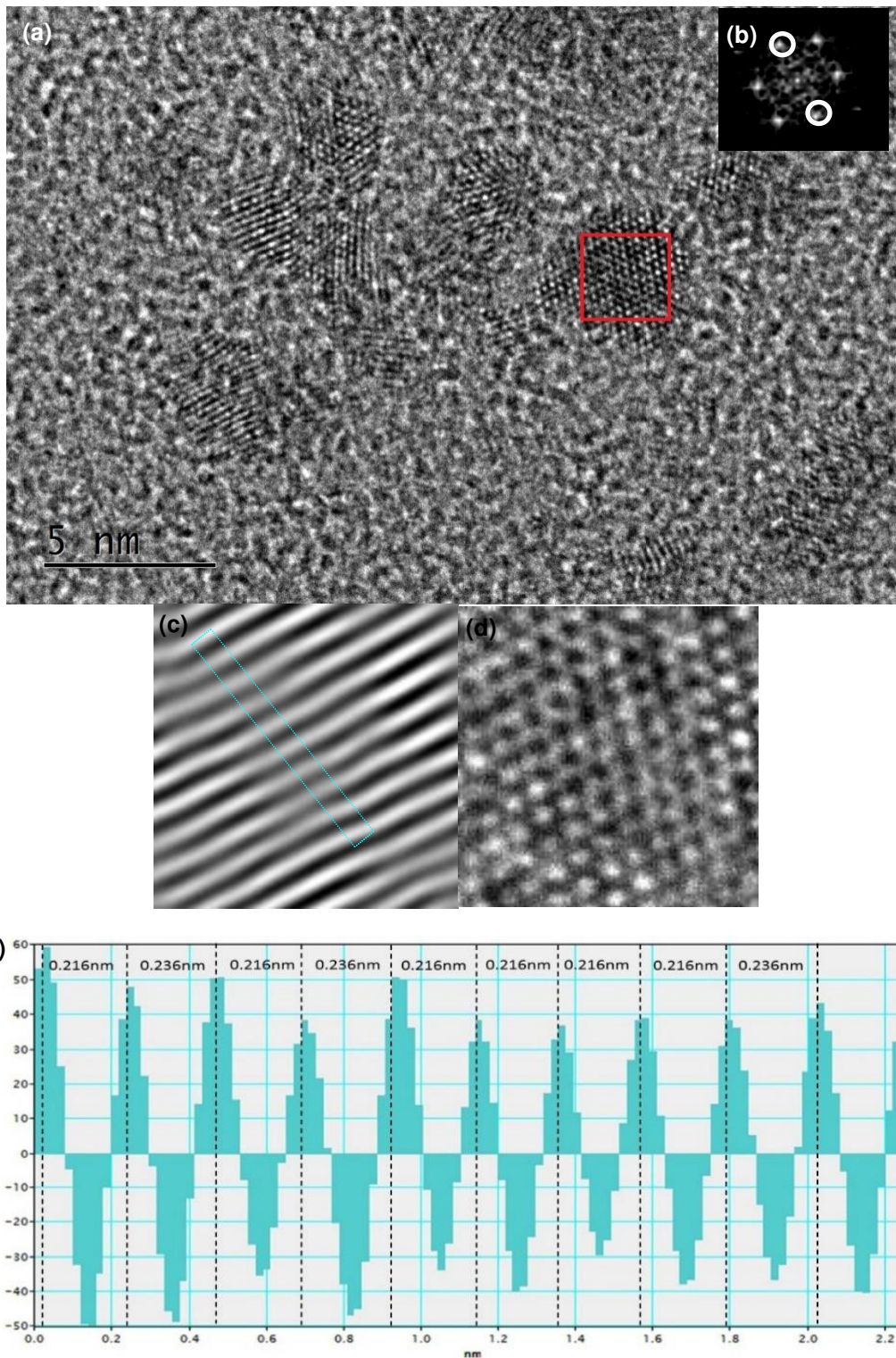


Figura 33. Cálculo de distancias interplanares en nanopartículas de Oro-Paladio. (a) Micrografía por HR-TEM. (b) Patrón de difracción. (c) Imagen de reflexión de los círculos blancos. (d) Imagen de reflexión de todos los puntos en el patrón de difracción. (f) Perfil de distancias cristalográficas.

El perfil de distancias cristalográficas mostrado en la figura 33e) fue calculado a partir de la sección en agua de la imagen 33c). De este perfil se obtienen 2 distancias interplanares: 0.236 y 0.216 nm. la distancia interplanar de 0.236 nm corresponde al plano [111] para un sistema cúbico de un compuesto Au₃Pd reportado en la carta cristalográfica 01-080-3737 del ICDD (ver apéndice 4). La distancia de 0.216 nm no se encontró en los patrones del ICDD, pero una distancia similar fue reportada por Sharma y Kaur en la sección de información adicional del artículo Au/Pd NPs@ Resin molar ratio 1/1.

6.5 Síntesis de nanopartículas bimetálicas de Ag-Pd

Al igual que en la síntesis de NPBs de CuSi, la generación de NPBs de plata-paladio se llevó a cabo en tres condiciones: cuando solo estaba en funcionamiento la primera sección de magnetron para confirmar la generación de nanopartículas de Ag, cuando solo estaba en operación la segunda sección de magnetron para corroborar la generación de nanopartículas de Pd y por último cuando ambos magnetrones estaban en funcionamiento para establecer el tamaño deseado de las NPB.

Los parámetros establecidos cuando ambos magnetrones estaban en funcionamiento se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones de síntesis para partículas bimetálicas de AgPd.

Parámetro	Inicial	En operación
Flujo de Ar [sccm]	60	60
Voltaje 1er magnetron [kV]	1.000	0.297
Voltaje 2do magnetron [kV]	0.984	0.305
Temperatura [°C]	10.0	9.9

Presión	5.8E-6	1.8E-4
Corriente 1er magnetron [mA]	150	150
Corriente 2do magnetron [mA]	60	60
Tiempo de depósito [min]		4
Bias [V]		410

La Figura 34 muestra la distribución de tamaños de nanopartículas detectada por el FMC para cada condición experimental. El perfil de color verde muestra las nanopartículas generadas solo por la primera sección del magnetron a partir de un blanco de Ag, las nanopartículas generadas solo por el segundo magnetron del blanco de paladio se ilustran en rojo y el perfil azul corresponde cuando los dos magnetrones están trabajando al mismo tiempo.

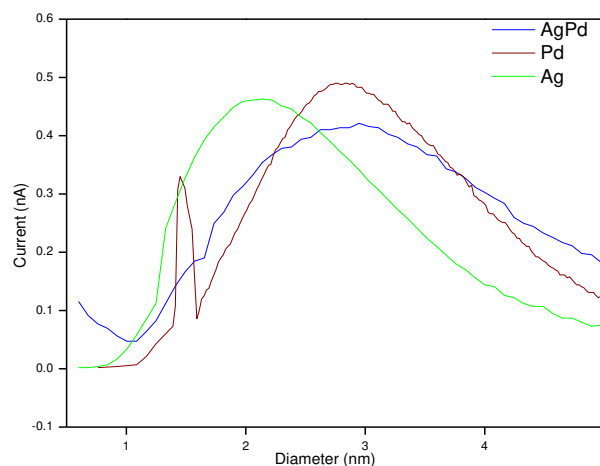


Figura 34. Perfiles de distribución de tamaño para las nanopartículas de Ag, Pd y AgPd determinados por el FMC.

Se decidió establecer el tamaño de las nanopartículas de AgPd, mediante el FMC, en 3 nm para depositarlas en una rejilla de Cu previamente colocada en la cámara de depósito.

Se caracterizaron las nanopartículas obtenidas por HRTEM, con un microscopio Titan Cube de FEI Tecnai a 300kV en modo de operación IMAGING. Las

micrografías obtenidas se muestran en la Figura 35. en la 5a) se puede notar que las nanopartículas presentan una estructura del tipo Crown-Jewel ya que se observan dos estructuras diferentes en una misma nanopartícula. Un acercamiento a una de estas nanopartículas se muestra en la Figura 35b), aquí es más patente que una estructura se encuentra en la superficie de otra de forma controlada.

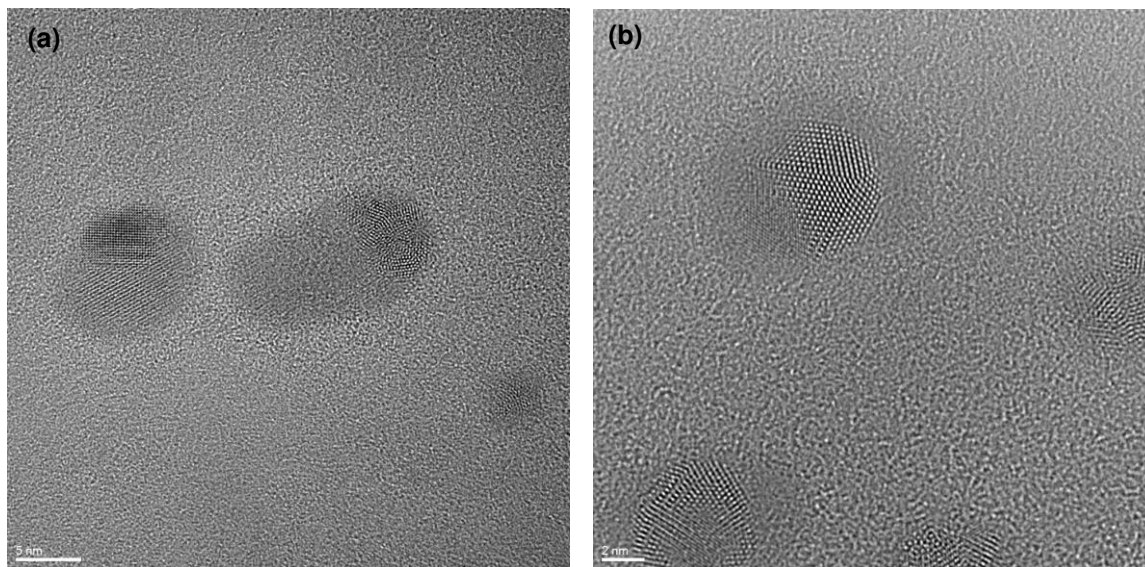


Figura 35. Micrografías HRTEM de las nanopartículas AgPd.

Para el cálculo de tamaño se analizaron un total de 89 nanopartículas en 24 micrografías, obteniendo un tamaño promedio de partícula de 3.86 nm con una desviación estándar de 0.851 nm.

La Figura 36a) muestra la micrografía que se utilizó para el cálculo de distancias interplanares. el patrón de difracción de esta se presenta en la Figura 36b), la imagen obtenida de la reflexión de los círculos blancos indicados en el patrón de difracción se aprecia en la Figura 36c) y la reflexión de todos los puntos en la Figura 36d).

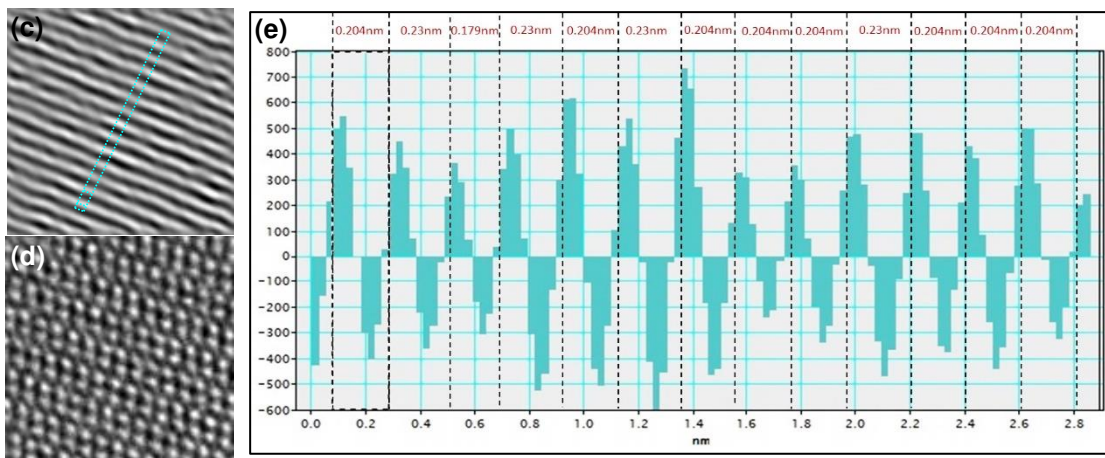
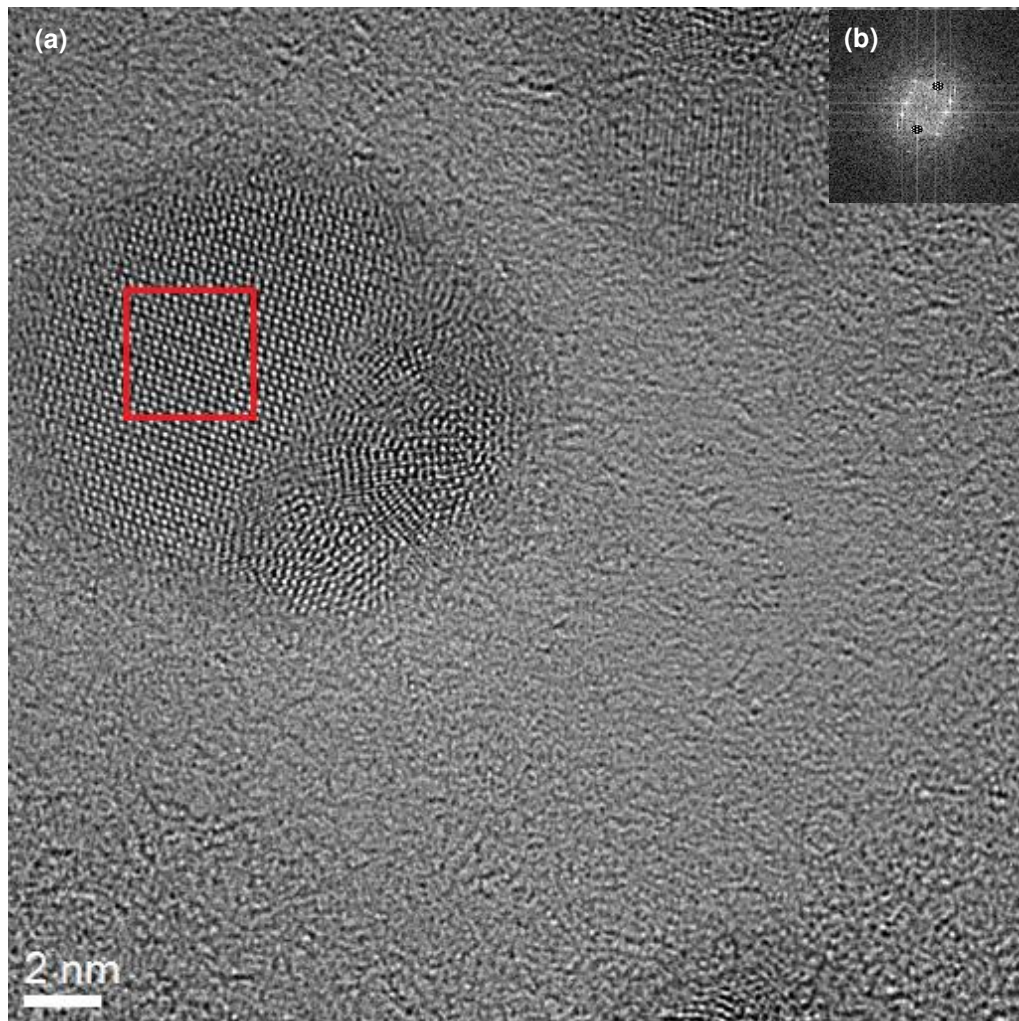


Figura 36. Cálculo de distancias interplanares en nanopartículas de Plata-Paladio. (a) Micrografía por HR-TEM. (b) Patrón de difracción. (c) Imagen de reflexión de los círculos blancos. (d) Imagen de reflexión de todos los puntos en el patrón de difracción. (e) Perfil de distancias cristalográficas.

Las distancias interplanares obtenidas con el programa Digital Micrograph fueron 0.204 y 0.230 nm. De acuerdo con los patrones del ICDD, la distancia interplanar de 0.204 nm corresponde al plano [111] de un sistema cúbico de Ag con código de referencia 00-004-0783, mientras que en la carta cristalográfica 01-072-5157 la distancia interplanar de 0.23 nm se reporta para el plano [111] de un sistema cúbico para un compuesto de AgPd. Las cartas cristalográficas se presentan en los apéndices 5 y 6.

También se hizo un análisis elemental (EDS) de la muestra de plata-paladio en un equipo TITAN FEI Analítico (Low-Base) en modo STEM. En la Figura 37a) se muestra la micrografía con el área donde se realizará el escaneo remarcado por el recuadro con la leyenda “Spectrum image”, así como la sección que sirve para la corrección de distorsión espacial remarcada con la leyenda “Spatial drift”. La Figura 37b) presenta el espectro de análisis elemental en el cual aparecen dos elementos: plata y paladio.

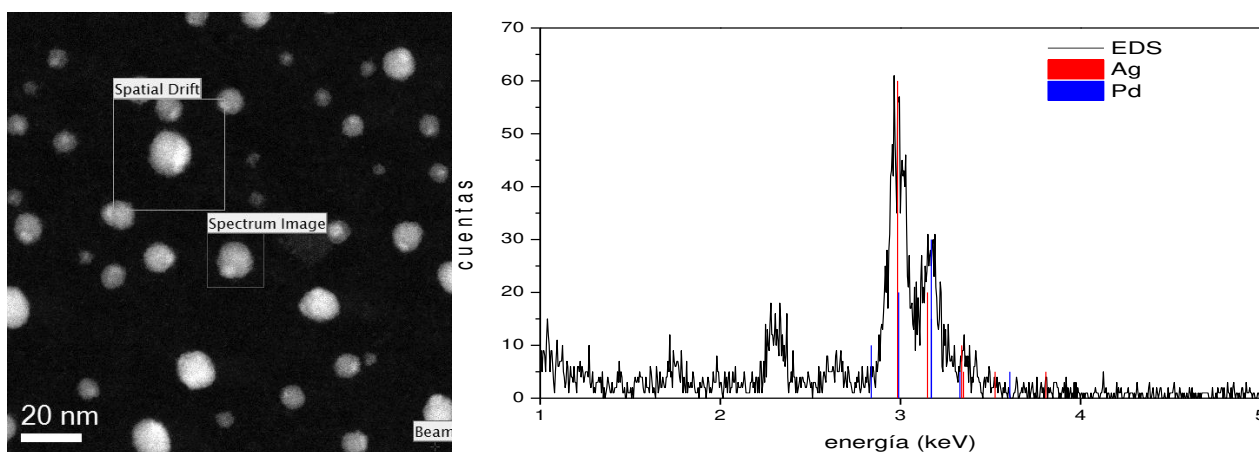


Figura 37. Análisis elemental por TEM-EDS de las nanopartículas de Plata-Paladio.

En todas las técnicas de caracterización empleadas: HRTEM, TEM-EDS y el cálculo de distancias interplanares, se comprobó la presencia de los metales de plata y paladio y se descartó la presencia de contaminantes pues no se reportó otro metal en las técnicas arriba mencionadas. Lo cual valida la técnica de CGI para la obtención de NPBs

7. Conclusiones

En todas las nanopartículas metálicas y bimetálicas sintetizadas, la distribución de tamaño estuvo centrada en el diámetro seleccionado. Con esto se puede afirmar que el proceso de síntesis por condensación en gas inerte permite un estricto control sobre el tamaño de nanopartícula deseado ya que la dispersión de tamaño es muy pequeña y el equipo permite un control de tamaño desde 1 a 20 nm con una variación de tamaño menor al 20%.

En las nanopartículas bimetálicas a partir de blancos independientes se comprobó mediante TEM, TEM-EDS y el cálculo de distancias interplanares la presencia de los metales erosionados en cada cámara.

Se obtuvieron arreglos diferentes en las nanopartículas bimetálicas sintetizadas, para el sistema Au-Pd se obtuvo una estructura de aleación que se confirma por las dos distancias interplanares obtenidas. Las NPBs de AgPd presentan una estructura crown-jewel ya que se obtuvieron dos distancias interplanares, una que corresponde al elemento Ag y la otra a un compuesto de AgPd.

La obtención de NPBs de blancos metálicos en cámaras independientes abre la posibilidad a la síntesis de nanopartículas bimetálicas de metales inmiscibles que son difíciles de obtener por métodos químicos, ya que en nuestro sistema es posible la erosión de casi cualquier metal cuyo blanco se encuentre disponible.

8. Trabajo a futuro

Como ya se comprobó que el uso de dos magnetrones nos permite la obtención de nanopartículas bimetálicas de los blancos erosionados, se procederá a la síntesis de nanopartículas bimetálicas de metales inmiscibles de AuNi ya que se cuenta con los blancos individuales de estos metales.

Además, a trabajo a futuro se realizará el estudio de los parámetros de síntesis en el arreglo final de las nanopartículas bimetálicas, para además de tener un tamaño controlado sea posible elegir una estructura o arreglo en específico: aleación, core-shell, crown-jewel, entre otros.

También se planea la aplicación de las NPBs sintetizadas en el área de catálisis dado que los tamaños obtenidos del sistema AuPd son los más activos en reacciones de oxidación de CO, mientras que las NPBs de AgPd tienen aplicación en la hidrogenación parcial de fenilacetileno.

9. Bibliografía

1. **Nagarajan, R. y Hatton, T. Alan.** *Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization.* Washington, DC : American Chemical Society, 2008.
2. **Khan, Ibrahim y Saeed, Khalid and Khan, Idrees.** *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities.* s.l. : Arabian Journal of Chemistry, 2017.
3. **Fernández., Karely Chamé.** *Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas.* León, Guanajuato : Centro de Investigaciones en Óptica. Tesis de Maestría, 2013.
4. **Acosta Ruelas, Brenda.** *Nanorreactores Core-Shell con núcleos bimetálicos Au-Pd.* Tesis de Doctorado en Ciencias. Ensenada : CICESE, 2015. pág. 168.
5. **Chaudhuri, R. y Paria, S.** *Core/Shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications.* s.l. : Chemical Review, 2012. págs. 2373-2433. Vol. 112.
6. **Wichner, N., y otros.** *Preventing sintering of Au and Ag nanoparticles in silica-based hybrid gels using phenyl spacer groups.* s.l. : Journal of Materials Chemistry, 2010. págs. 3840-3847. Vol. 20.
7. **Sandoval, A.: Aguilar, A., y otros.** *Bimetallic Au–Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition–precipitation: High activity and stability in CO oxidation.* s.l. : Journal of Catalysis, 2011. págs. 40-49. Vol. 281.
8. **Zanella, R., y otros.** *Au/Y-TiO₂ catalyst: high activity and long-term stability in CO oxidation.* s.l. : ACS Catalysis, 2012. págs. 1-11. Vol. 2.
9. **Arnal, P. M., Comotti, M. y Schuth, F.** *High-temperature-stable catalysts by hollow sphere encapsulation.* s.l. : Angewandte Chemie International Edition, 2006. págs. 8224-8227. Vol. 45.
10. **Zhang, Q., y otros.** *Surface-protected etching of mesoporous oxide shells for the stabilization of metal nanocatalysts.* 2010. págs. 2201-2214. Vol. 20.
11. **Sharma, G., Kumar, A., Sharma, S., Naushad, M. and Dwivedi, R. P.** *Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review.* s.l. : Journal of King Saud University - Science, 2017. Vols. In Press, Corrected Proof.
12. **Cho, Sung June y Ryoo, Ryong.** *Design of bimetallic nanoparticles.* s.l. : International Journal of Nanotechnology, 2006. pág. 194. Vol. 3. 2/3.
13. **Mazhar, Tooba y Shrivastava, Vikas and Tomar, R. S.** *Green Synthesis of Bimetallic Nanoparticles and its Applications: A Review.* s.l. : Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 2017. págs. 102-110. Vol. 9 (2).
14. **Liu, Xiangwen., Wang, Dingsheng and Li, Yadong.** *Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures.* s.l. : Nano Today, 2012. págs. 448-466. Vol. 7.
15. **Zhang, H., Watanabe, T., Okumura, M., Haruta, M. y Toshima, N.** *Catalytically highly active top gold atom on palladium nanocluster.* s.l. : Nature Materials, 2011. pág. 49. Vol. 11.
16. **Rogach, Tapan K. Sau y Andrey L.** *Complex-shaped Metal Nanoparticles: Bottom-Up Syntheses and Applications.* Weinheim, Germany : John Wiley & Sons, 2012. pág. 71.

17. **Dongshuang Wu, Kohei Kusada and Hiroshi Kitagawa.** *Recent progress in the structure control of Pd–Ru bimetallic nanomaterials.* 2016 : Science and Technology of Advanced Materials. pág. 583. Vol. 17.
18. **Toshima, N. y Yonezawa, T.** *Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications.* s.l. : New Journal of Chemistry, 1998. págs. 1179-1201. Vol. 22.
19. **Mayoral, A., Llamosa, D. y Huttel, Y.** *A novel Co@Au structure formed in bimetallic core@shell nanoparticles.* 2015 : Chemical Communications. págs. 8442-8445. Vol. 40.
20. **Bond, Geoffrey and Sermon, Paula.** *Hydrogenation over Supported Gold Catalysts.* s.l. : Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1973. págs. 444-445.
21. **Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H. and Yamada, N.** *Novel gold catalysts for the oxidation of Carbon Monoxide at a temperature far below 0 °C.* s.l. : Chemistry Letters, 1987. págs. 405-408.
22. **Bond, G.C. and Thompson, D.T.** *Catalysis by Gold.* London : Imperial College Press, 2006.
23. **Corma, A. y Garcia, H.** *Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions.* s.l. : Chemical Society Reviews, 2008. págs. 2096-2126. Vol. 37.
24. **Daniel, Marie-Christine and Astruc, Didier.** *Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology.* s.l. : Chemical Reviews, 2004. págs. 293-346. Vol. 104.
25. **Stratakis, M. y Garcia, H.** *Catalysis by supported gold nanoparticles: beyond aerobic oxidative processes.* s.l. : Chemical Reviews (ACS Publications), 2012. págs. 4469-4506. Vol. 112.
26. **P. M. Tiwari, S. S. Bawage and S. R. Singh.** *Gold nanoparticles and their applications in photomedicine, diagnosis and therapy.* [ed.] Elsevier. Langford Lane : Woodhead Publishing, 2015. 249-266.
27. **Zhang, Y., Cui, X., Shi, F. and Deng, Y.** *Nano-Gold Catalysis in Fine Chemical Synthesis.* s.l. : Chemical Reviews, 2012. págs. 2467–2505. Vol. 4.
28. **Valden, M., Lai, X. and Goodman, D.W.** *Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties.* s.l. : Science, 1998. págs. 1647-1650. Vol. 581 (5383).
29. **Laoufi, I., Saint-Lager, M.-C., Lazzari, R., Jupille, J., Robach, O., Garaudée, S., Cabailh, G., Dolle, P., Cruguel, H. and Bailly, A.** *Size and Catalytic Activity of Supported Gold Nanoparticles: An in Operando Study during CO Oxidation.* s.l. : Journal of Physical Chemistry C, 2011. págs. 4673-4679. Vol. 115.
30. **Saint-Lager, M.-C., Laoufi, I., Bailly, A., Robach, O., Garaudée, S. and Dolle, P.** *Catalytic properties of supported gold nanoparticles: new insights into the size-activity relationship gained from in operando measurements.* s.l. : Faraday Discussions, 2011. págs. 253-265. Vol. 152.
31. **Zanella, R., Giorgio, S., Shin, C.-H., Henry, C. R. and Louis, C.** *Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. 2.* s.l. : Journal of Catalysis, 2004. págs. 357-367. Vol. 222.

32. **Smolentseva, E., y otros.** *Selective oxidation of arabinose to arabinonic acid over Pd–Au catalysts supported on alumina and ceria.* s.l. : Applied Catalysis A: General, 2011. págs. 69-79. Vol. 392.
33. **Catalyst deactivation. Forzatti, P. y Lietti, L.** 2-3, s.l. : Catalysis today, 1999, Vol. 52, págs. 165-181.
34. **Lopez-Sanchez, J., y otros.** *Facile removal of stabilizer-ligands from supported gold nanoparticles.* s.l. : Nature Chemistry, 2011. págs. 551-556. Vol. 3.
35. **Jia, H., Gao, X., Chen, Z., Liu, G., Zhang, X., Yan, H., Zhou, H. and Zheng, L.** *The high yield synthesis and characterization of gold nanoparticles with superior stability and their catalytic activity.* s.l. : CrystEngComm, 2012. págs. 7600–7606. Vol. 14.
36. **Khan, A.K., Rashid, R., Murtaza, G. y Zahra, A.** *Gold Nanoparticles: Synthesis and Applications in Drug Delivery.* 2014. págs. 1169. Vol. 13(7).
37. **Pimpang, P. y Choopun, S.** *Monodispersity and Stability of Gold Nanoparticles Stabilized by Using Polyvinyl Alcohol.* s.l. : Chiang Mai Journal of Science, 2011. págs. 31-38. Vol. 38(1).
38. **Herizchi, R., Abbasi, E., Milani, M. y Akbarzadeh, A.** *Current methods for synthesis of gold nanoparticles.* s.l. : Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology, 2016. págs. 596-602. Vol. 44(2).
39. **Gutiérrez-Wing, C., Esparza, R., Vargas-Hernández, C., Fernández García, M. E. y José-Yacamán, M.** *Microwave-assisted synthesis of gold nanoparticles self-assembled into self-supported superstructures.* s.l. : Nanoscale, 2012. págs. 2281-2287. Vol. 4(7).
40. **Lee, K-M., Park, S-T. y Lee, D-J.** *Nanogold synthesis by inert gas condensation for immuno-chemistry probes.* s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 2005. págs. 297-300. Vol. 390.
41. **Kolbe, Hermann.** *Ueber die reducirenden Wirkungen des vom Palladium absorbirten Wasserstoffgases.* s.l. : Journal für praktische Chemie, 1871. págs. 418-419. Vol. 4.
42. **Phillips, F.C.** *Palladium induced oligomerization of acetylene.* s.l. : American Chemical Journal, 1894. págs. 255. Vol. 16.
43. —. *Untersuchungen über die chemischen Eigenschaften von Gasen. I. Mitteilung. Erscheinungen bei der Oxydation von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen.* s.l. : Zeitschrift Für Anorganische Chemie. págs. 213–228. Vol. 6(1).
44. **Smidt, J., Hafner, W., Jira, R., Sedlmeier, J., Sieber, R., Rüttinger, R. y Kojer, H.** *Katalytische Umsetzungen von Olefinen an Platinmetall-Verbindungen Das Consortium-Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd.* s.l. : Angewandte Chemie, 1959. págs. 176. Vol. 71(5).
45. **Cookson, James.** *The Preparation of Palladium Nanoparticles.* s.l. : Platinum Metals Review, 2012. págs. 83-98. Vol. 56(2).
46. **Tsuji, Jiro.** *Dawn of organopalladium chemistry in the early 1960's and a retrospective overview of the research on palladium-catalyzed reactions.* s.l. : Tetrahedron, 2015. págs. 6330-6348. Vol. 71(37).
47. **Tan, Z. y Negishi, E.** *Synthesis of Natural Products via Palladium-Catalyzed Cross-Coupling.* s.l. : Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, 2003. págs. 863–942. Vol. Capítulo III.2.18.

48. **Rusanov, I.L., Khotina, I.A. y Begretov, M.M.** *The use of palladium-catalysed cross-coupling for the synthesis of polymers incorporating vinylene and ethynylene groups.* s.l. : Russian Chemical Reviews, 1997. págs. 1053-1068. Vol. 66 (12).
49. **Devendar, P., Qu, R-Y., Kang, W-M., He, B y Yang, G-F.** *Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions: A Powerful Tool for the Synthesis of Agrochemicals.* s.l. : Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018. págs. 8914-8934. Vol. 66(34).
50. **Horinouchi, S., Yamanoi, Y., Yonezawa, T., Mouri, T. y Nishihara, H.** *Hydrogen Storage Properties of Isocyanide-Stabilized Palladium Nanoparticles.* s.l. : Langmuir, 2006. págs. 1880–1884. Vol. 22 (4).
51. **Yamauchi, M., Ikeda, R., Kitagawa, H., y Takat, M.** *Nanosize Effects on Hydrogen Storage in Palladium.* s.l. : Journal of Physical Chemistry C, 2008. págs. 3294–3299. Vol. 112 (9).
52. **Mubeen, S., Zhang, T., Yoo, B., Deshusses, M.A. y Myung, V.M.** *Palladium Nanoparticles Decorated Single-Walled Carbon Nanotube Hydrogen Sensor.* s.l. : The Journal of Physical Chemistry C, 2007. págs. 6321–6327. Vol. 111 (17).
53. **Tobiška, P., Hugon, O., Trouillet, A. y Gagnaire, H.** *An integrated optic hydrogen sensor based on SPR on palladium.* s.l. : Sensors and Actuators B: Chemical, 2001. págs. 168-172. Vols. 74, (1–3).
54. **Khanuja, Manika.** *Palladium Nanoparticles and Bimetal Palladium Layers for Enhanced Hydrogenation Properties.* s.l. : LAP Lambert Academic Publishing, 2017. pág. 176.
55. **Semagina, N., Renken, A. y Kiwi-Minsker, L.** *Palladium Nanoparticle Size Effect in 1-Hexyne Selective Hydrogenation.* s.l. : The Journal of Physical Chemistry C, 2007. págs. 13933-13937. Vol. 111 (37).
56. **Wilson, O. M., Knecht, M. R., Garcia-Martinez, J. C y Crooks, R. M.** *Effect of Pd Nanoparticle Size on the Catalytic Hydrogenation of Allyl Alcohol.* s.l. : Journal of the American Chemical Society, 2006. págs. 4510-4511. Vol. 128 (14).
57. **Hou, Z., Theyssen, N., Brinkmann, A. y Leitner, W.** *Biphasic Aerobic Oxidation of Alcohols Catalyzed by Poly(ethylene glycol)-Stabilized Palladium Nanoparticles in Supercritical Carbon Dioxide.* s.l. : Angewandte Chemie International Edition. págs. 1346–1349. Vol. 44(9).
58. **Tsukuda, S., Idesaki, A., Sugimoto, M., Seki, S. y Omata, T.** *Catalytic CO oxidation of palladium nanoparticles formed by one-step synthesis on polycarbosilane nanowires.* s.l. : Materials Research Express, 2018. pág. 085003. Vol. 5(8).
59. **Narayanan, R. y El-Sayed, M.A.** *Carbon-supported spherical palladium nanoparticles as potential recyclable catalysts for the Suzuki reaction.* s.l. : Journal of Catalysis, 2005. págs. 348-355. Vol. 234(2).
60. **Chatterjee, S. y Bhattacharya, S.K.** *Size-Dependent Catalytic Activity and Fate of Palladium Nanoparticles in Suzuki–Miyaura Coupling Reactions.* s.l. : ACS Omega, 2018. págs. 12905-12913. Vol. 3.
61. **Yin, Z., Lin, L. y Ma, D.** *Construction of Pd-based nanocatalysts for fuel cells: opportunities and challenge.* s.l. : Catalysis Science & Technology, 2014. págs. 4116-4128. Vol. 4(12).
62. **Ko, Y.-J., Kim, J.-Y., Lee, K.-S., Park, J.-K., Baik, Y.-J., Choi, H.-J, y Lee, W.-S.** *Palladium nanoparticles from surfactant/fast-reduction combination one-pot synthesis*

- for the liquid fuel cell application*. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2018. Vol. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.124 .
63. **Xiong, Y. y Xia, Y.** *Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Palladium*. s.l. : Advanced Materials, 2007. págs. 3385–3391. Vol. 19(20).
 64. **Chen, A. y Ostrom, C.** *Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications*. s.l. : Chemical Reviews, 2015. págs. 11999–12044. Vol. 115 (21).
 65. **Oda, Y., Hirano, K., Yoshii, K., Kuwabata, S., Torimoto, T. y Miura, M.** *Palladium Nanoparticles in Ionic Liquid by Sputter Deposition as Catalysts for Suzuki–Miyaura Coupling in Water*. s.l. : Chemistry Letters, 2010. págs. 1069–1071. Vol. 39(10).
 66. **Lee, C.-H., Wang, S.-C., Yuan, C.-J., Wen, M.-F. y Chang, K.-S.** *Comparison of amperometric biosensors fabricated by palladium sputtering, palladium electrodeposition and Nafion/carbon nanotube casting on screen-printed carbon electrodes*. s.l. : Biosensors and Bioelectronics, 2007. págs. 877–884. Vol. 22(6).
 67. **Favaro, M., Agnoli, S., Perini, L., Durante, C., Gennaro, A. y Granozzi, G.** *Palladium nanoparticles supported on nitrogen-doped HOPG: a surface science and electrochemical study*. s.l. : Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. págs. 2923. Vol. 15(8).
 68. **Boutinguiza, M., Meixus, M., del Val, J., Riveiro, A., Comesaña, R., Lusquiños, F. y Pou, J.** *Synthesis and Characterization of Pd Nanoparticles by Laser Ablation in Water Using Nanosecond Laser*. s.l. : Physics Procedia, 2016. págs. 36–45. Vol. 83.
 69. **Giorgetti, E., Marsili, P., Cicchi, S., Lascialfari, L., Albiani, M., Severi, M., Caporali, S., Muniz-Miranda, M., Pistone, A. y Giammanco, F.** *Preparation of small size palladium nanoparticles by picosecond laser ablation and control of metal concentration in the colloid*. s.l. : Journal of Colloid and Interface Science, 2015. págs. 89–96. Vol. 442.
 70. **Sardar, R. y otros.** *Gold nanoparticles: past, present, and future*. s.l. : Langmuir, 2009. págs. 13840–51. Vol. 25.
 71. **Swiatkowska-Warkocka, Z., Pyatenko, A., Krok, F., Jany, B. R. y Marszalek, M.** *Synthesis of new metastable nanoalloys of immiscible metals with a pulse laser technique*. s.l. : Scientific Reports, 2015. págs. 1–6. Vol. 5 (1).
 72. **Krishnan, G., Verheijen, M. A., ten Brink, G. H., Palasantzas, G. y Kooi, B. J.** *Tuning structural motifs and alloying of bulk immiscible Mo–Cu bimetallic nanoparticles by gas-phase synthesis*. s.l. : Nanoscale, 2013. págs. 5375–5383. Vol. 5 (12).
 73. **Liang, L. H., Yang, G. W. y Li, B.** *Size-Dependent Formation Enthalpy of Nanocompounds*. s.l. : Journal of Physical Chemistry B, 2005. págs. 16081–16083. Vol. 109 (33).
 74. **Xiao, S., Hua, W., Luo, W., Wu, Y., Li, X. y Deng, H.** *Size effect on alloying ability and phase stability of immiscible bimetallic nanoparticles*. s.l. : European Physical Journal B, 2006. págs. 479–484. Vol. 54.
 75. **Jing Xu, Tim White, Ping Li, Chongheng He, Jianguo Yu, Weikang Yuan, Yi-Fan Han.** *Biphasic Pd–Au Alloy Catalyst for Low-Temperature CO Oxidation*. s.l. : Journal of the American Chemical Society, 2010. págs. 10398–10406. Vol. 132.
 76. **Enache, Dan I. y al., et.** *Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/ TiO₂ Catalysts*. s.l. : Science, 2009. págs. 362–365. Vol. 311.
 77. **Gao, Feng, Wang, Yilin y Goodman, D. Wayne.** *CO Oxidation over AuPd(100) from Ultrahigh Vacuum to Near-Atmospheric Pressures: The Critical Role of Contiguous Pd*

- Atoms*. s.l. : Journal of the American Chemical Society, 2009. págs. 5734–5735. Vol. 131.
78. **Hammer, B. y Norskov, J.K.** *Theoretical Surface Science and Catalysis—Calculations and Concepts*. s.l. : Advances in catalysis, 2000. págs. 71-129. Vol. 45.
 79. **Scott, Robert W. J., y otros.** *Titania-Supported PdAu Bimetallic Catalysts Prepared from Dendrimer-Encapsulated Nanoparticle Precursors*. 2005. págs. 380–1381. Vol. 127.
 80. **A. Beck, A. Horváth, y otros.** *Sol derived gold–palladium bimetallic nanoparticles on TiO₂ : structure and catalytic activity in CO oxidation*. s.l. : Topics in Catalysis, 2007. págs. 115-121. Vol. 44.
 81. **Zhang, Jia, y otros.** *Study of Pd–Au bimetallic catalysts for CO oxidation reaction by DFT calculations*. s.l. : Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. págs. 1441-1446. Vol. 11.
 82. **Lee, K.L., Shivhare, A., y Hu, Y. y Scott, R.W.J.** *Supported bimetallic AuPd clusters using activated Au₂₅ clusters*. s.l. : Catalysis Today, 2017. págs. 259-265. Vol. 280(2).
 83. **Luo, Z., Kriz, D.A., Miao, R., Kuo, C-H., Zhong, W., Guild, C., He, J., Willis, B., Dang, Y., Suib, S.L. y Nandi, P.** *TiO₂ Supported gold–palladium catalyst for effective syngas production from methane partial oxidation*. s.l. : Applied Catalysis A, General , 2018. págs. 54-63. Vol. 554 (25).
 84. **Huang, C-Y., Chiang, H-J., Huang, J-C. y Sheen, S-R.** *SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE Ag-Pd ALLOYS BY CHEMICAL REDUCTION METHOD*. s.l. : Nanostructured Materials, 1998. págs. 1393-1400. Vol. 10 (8).
 85. **solubility, Diffusion Coefficient of Hydrogen in a Pd-Ag membrane: effect of hydrogen.** *Jemaa, N., Grandjean, B.P.A. y Kaliaguine, S.* s.l. : Canadian Journal of Chemical Engineering, 1995. págs. 405-410. Vol. 73.
 86. **Chu, H-C., Sheen, S-R., Yeh, C-T., y Perng, T-P.** *Compositional inhomogeneity of Pd–Ag nanoparticles probed by hydrogen*. s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 2001. págs. 198–204. Vol. 322.
 87. **D’Souza, L., Bera, P. y Sampath, S.** *Silver-Palladium Nanodispersions in Silicate Matrices: Highly Uniform, Stable, Bimetallic Structures*. s.l. : Journal of Colloid and Interface Science, 2002. págs. 92-99. Vol. 246.
 88. **Khan, N.A., Shaikhutdinov, S y Freund, H-J.** *Acetylene and ethylene hydrogenation on alumina supported Pd-Ag model catalysts*. s.l. : Catalysis Letters, 2006. págs. 159-164. Vol. 108.
 89. **Chunling, A., Yafei, K., Chaopeng, F., Fanyan, Z., Wenyang, W. y Haihui, Z.** *Study on Ag–Pd bimetallic nanoparticles for electrocatalytic reduction of benzyl chloride*. 2011 : Electrochemistry Communications. págs. 1413-1416. Vol. 13.
 90. **Hui-Hsien Wei, Clive H. Yen, Hsin-Wei Lin, Chung-Sung Tan.** *Synthesis of bimetallic Pd–Ag colloids in CO₂-expanded hexane and their application in partial hydrogenation of phenylacetylene*. s.l. : The Journal of Supercritical Fluids, 2013. Vol. 81.
 91. **Mottaghi, N., Ranjbar, M., Farrokhpour, H., Khoshouei, M., Khoshouei, A., Kameli, P., Salamati, H., Tabrizchi, M. y Jalilian-Nosratida, M.** *Ag/Pd core-shell nanoparticles by a successive method: Pulsed laser ablation of Ag in water and reduction reaction of PdCl₂*. s.l. : Applied Surface Science, 2014. págs. 892-897. Vol. 292.
 92. **Sánchez Garrido, Olga.** Sputtering. <https://www.icmm.csic.es/fis/espa/sputtering.html>.

93. **Suryanarayana, C. y Prabhu, B.** Chapter 2: Synthesis of Nanostructured Materials by Inert-Gas Condensation Methods. *Nanostructured Materials (Second Edition)*. s.l. : William Andrew, 2007, págs. 47-90.
94. **Mantis.** *Nanoparticle production* <<https://www.mantisdeposition.com/nanoparticlegenerators.html>>.
95. **Pérez-Tijerina, E., y otros.** *Highly size-controlled synthesis of Au/Pd nanoparticles by inert-gas condensation*. s.l. : Faraday Discuss, 2008. págs. 353-362 . Vol. 138.
96. **Gracia-Pinilla, Miguel Á., y otros.** *On the Structure and Properties of Silver Nanoparticles*. s.l. : Journal of Physical Chemistry, 2008. págs. 13492–13498. Vol. 112.
97. **Arenas-Alatorre, J., Avalos-Borja, M., Gómez-Cortés, A. y Díaz, G., Bucio, L.** *Microscopía electrónica de transmisión aplicada al estudio de catalizadores y de materiales a nanoescala. Cristalografía Fundamentos, Técnicas y Aplicaciones*. 2005.
98. **Luo, Zhiping.** *A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy: Fundamentals*. New York : Momentum Press Engineering, 2016. pág. 176.
99. **Mishra, R. K., Zachariah, A. K. y Thomas, S.** *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*. 2017. págs. 383-405. Vols. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy Techniques for Nanomaterial.
100. **Peng, X.Y., Zhou, L.Q., Li, X., Tao, X.F., Ren, L.L., Cao, W.H. and Xu, G.F.** *Strain study of gold nanomaterials as HR-TEM calibration standard*. s.l. : Micron, 2015. págs. 46-52. Vol. 79.
101. **Xu, D., Liu, X., Lv, H., Liu, Y., Zhao, S., Han, M., Bao, J., He, J. y Liu, B.** *Ultrathin palladium nanosheets with selectively controlled surface facets*. s.l. : Chemical Science, 2018. págs. 4451-4455. Vol. 9.
102. **Xiong, Y., McLellan, J.M., Chen, J., Yin, Y., Li, Z-Y. y Xia, Y.** *Kinetically Controlled Synthesis of Triangular and Hexagonal Nanoplates of Palladium and Their SPR/SERS Properties*. s.l. : Journal of the American Chemical Society, 2005. págs. 17118-17127.
103. **Missem, R., Mims, C. and Saville, B.** *Introduction to chemical reaction engineering and kinetics*. New York, N.Y. : John Wiley and Sons, Inc., 1999.
104. **Levenspiel, Octave.** *Chemical Reaction Engineering 2nd ed.* New York, N.Y. : John Wiley and Sons, Inc., 1986.
105. **Farrauto, R. J. y Bartholomew, C. H.** *Fundamentals of Industrial Catalytic Process*. London-Weinhein : Blackie Academic & Professional., 1997.
106. **Sharma, A.S. and Kaur, H.** Alloying of AuNPs with palladium: A promising tool for tuning of selectivity for epoxide in oxidation of styrene using molecular oxygen. *Applied Catalysis A: General*. 2017, Vol. 546, págs. 136-148.
107. **Casci, J. L., Lok, C. M. y Shannon, M D.** *Fischer-Tropsch catalysis: The basis for an emerging industry with origins in the early 20th century*. s.l. : Catalysis TodaY, 2009. págs. 38-44. Vol. 145.
108. **Chen, Hui-Lung, Su, Chia-Hao y Chen, Hsin-Tsung.** *Catalytic CO oxidation by Au–Pd core–shell nanoparticles: A first-principles study*. s.l. : Chemical Physics Letter, 2012. págs. 100–103. Vol. 536.
109. **Saldan, I., Semenyuk, Y., Marchuk, I. y Reshetnyak, O.** *Chemical synthesis and application of palladium nanoparticles*. s.l. : Journal of Materials Science, 2015. págs. 2337–2354. Vol. 50.

110. **Ferrando, R., Jellinek, J. y Johnston, R.** *Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles*. s.l. : Chemical Reviews, 2008. págs. 845-910. Vol. 108.
111. **Gauthard, F., Epron, F. y Barbier, J.** *Palladium and platinum-based catalysts in the catalytic reduction of nitrate in water: effect of copper, silver, or gold addition*. s.l. : Journal of catalysis, 2003. págs. 182-191. Vol. 220.
112. **Long, N., y otros.** *Synthesis and characterization of Pt–Pd alloy and core-shell bimetallic nanoparticles for direct methanol fuel cells (DMFCs): Enhanced electrocatalytic properties of well-shaped core-shell morphologies and nanostructures*. s.l. : International Journal of Hydrogen Energy, 2011. págs. 8478-8491. Vol. 36.
113. **Miyake, T. y Asakawa.** *Recently developed catalytic processes with bimetallic catalysts*. s.l. : Applied Catalysis A: General, 2005. págs. 47-53. Vol. 280.
114. **Quintana Ruiz, M., Hirschbein, L. y Perez, E.** *Nanopartículas: principios y aplicaciones*. s.l. : Ciencia y desarrollo, 2008. págs. 62-67. Vol. 34.
115. **Schimpf, S., Lucas, M., y otros.** *Supported gold nanoparticles: in-depth catalyst characterization and application in hydrogenation and oxidation reactions*. s.l. : Catalysis Today, 2002. págs. 63-78. Vol. 72.
116. **Schwank, J.** *Gold in Bimetallic Catalysts*. s.l. : Gold Bulletin, 1985. págs. 2-10. Vol. 18.

10. Apéndices

A-1 Carta Cristalográfica 00-004-0784

User: User

Name and formula

Reference code: 00-004-0784
Mineral name: Gold, syn
Compound name: Gold
Empirical formula: Au
Chemical formula: Au

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225
a (Å): 4.0786
b (Å): 4.0786
c (Å): 4.0786
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000
Calculated density (g/cm³): 19.30
Measured density (g/cm³): 19.30
Volume of cell (10⁶ pm³): 67.85
Z: 4.00
RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Educational pattern
Forensic
Inorganic
Mineral
NBS pattern
Quality: Star (S)

Comments

Color: Yellow metallic
Creation Date: 01/09/1954
Analysis: Spectrographic analysis (%): Si 0.001, Ca 0.001, Ag 0.001(?). Color: Yellow metallic.
Melting Point: 1334.6-1336.2 K. Opaque Optical Data: Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: RR2Re=71.6, Disp.=16, VHN100=53-58, Color values=.384, .391, 72.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Sample Source or Locality: Sample purified at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA and is about 99.997% Au. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference: Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539, **1**, 33, (1953)

1 Of 2

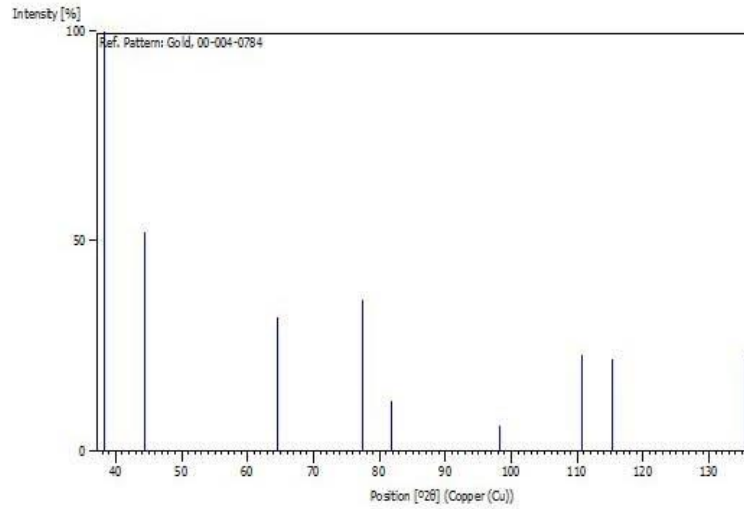
Optical data:

Winchell., Elements of Optical Mineralogy, 17

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.35500	38.185	100.0
2	2	0	0	2.03900	44.393	52.0
3	2	2	0	1.44200	64.578	32.0
4	3	1	1	1.23000	77.549	36.0
5	2	2	2	1.17740	81.724	12.0
6	4	0	0	1.01960	98.137	6.0
7	3	3	1	0.93580	110.802	23.0
8	4	2	0	0.91200	115.264	22.0
9	4	2	2	0.83250	135.422	23.0

Stick Pattern



A-2 Carta Cristalográfica 00-005-0681

Name and formula

Reference code: 00-005-0681
Mineral name: Palladium, syn
Compound name: Palladium
Empirical formula: Pd
Chemical formula: Pd

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225
a (Å): 3.8898
b (Å): 3.8898
c (Å): 3.8898
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000
Volume of cell (10⁶ pm³): 58.85
Z: 4.00
RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Alternate Pattern
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Educational pattern
Forensic
Hydrogen Storage Materials
Inorganic
Mineral
NBS pattern
Quality: Star (S)

Comments

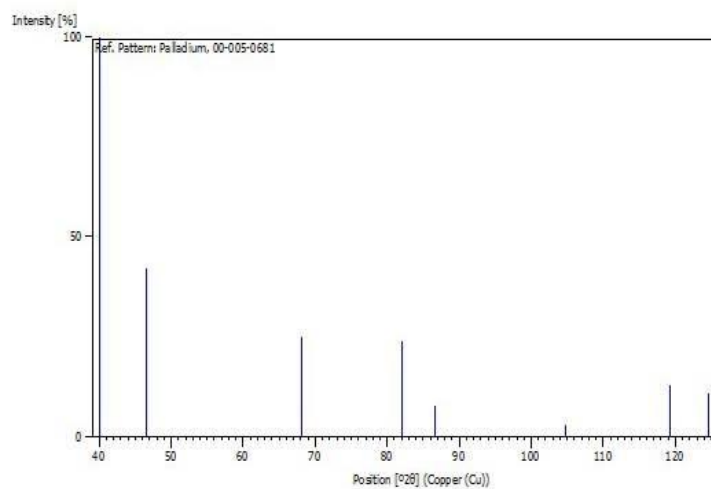
Color: Black
Creation Date: 01/09/1955
Additional Patterns: See PDF 00-046-1043
Analysis: Spectroscopic analysis shows <0.1% Ag, Si; <0.01% Ca, Cu, Mg, Pt; 0.0001% Pb
Color: Black
Physical property: Hydrogen storage materials
Sample Source or Locality: Sample from Johnson Matthey Company, Ltd
Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference: Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539, **1**, 21, (1953)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.24600	40.115	100.0
2	2	0	0	1.94500	46.662	42.0
3	2	2	0	1.37600	68.085	25.0
4	3	1	1	1.17300	82.096	24.0
5	2	2	2	1.12320	86.598	8.0
6	4	0	0	0.97230	104.791	3.0
7	3	3	1	0.89240	119.350	13.0
8	4	2	0	0.86970	124.677	11.0

Stick Pattern

A-3 Carta Cristalográfica 01-072-0710

Name and formula

Reference code: 01-072-0710
Compound name: Palladium
Common name: allopalladium (O-doped)
Empirical formula: Pd
Chemical formula: Pd

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P-3m1
Space group number: 164
a (Å): 2.7790
b (Å): 2.7790
c (Å): 6.8060
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 120.0000
Volume of cell (10⁶ pm³): 45.52
Z: 1.70
RIR: 6.00

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Hydrogen Storage Materials
ICSD Pattern
Inorganic
Mineral
Quality: Blank (B)

Comments

ANX: N
ICSD collection code: 40804
Creation Date: 01/09/1998
Modification Date: 01/09/2013
Cross-References: ICSD:40804
ANX: N
Analysis: Pd1.7
Formula from original source: Pd1.7
ICSD Collection Code: 40804
Physical property: Hydrogen storage materials
Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension
Wyckoff Sequence: d2 a(P3-M1)
Unit Cell Data Source: Single Crystal.

References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++

Structure:

Meyer, H.-J., Mueller-Buschbaum, Hk., J. Less-Common Met., **76**, 293, (1976)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	1	6.80600	12.997	67.4
2	0	0	2	3.40300	26.166	11.9
3	1	0	0	2.40668	37.334	13.5
4	0	1	1	2.26900	39.691	100.0
5	0	0	3	2.26900	39.691	100.0
6	1	0	2	1.96494	46.161	46.2
7	0	0	4	1.70150	53.836	1.4
8	1	0	3	1.65083	55.629	7.1
9	0	1	4	1.38950	67.335	24.1
10	1	1	0	1.38950	67.335	24.1
11	0	0	5	1.36142	68.916	3.8
12	1	1	1	1.36142	68.916	3.8
13	1	1	2	1.28640	73.568	2.4
14	2	0	0	1.20334	79.604	1.0
15	1	1	3	1.18492	81.096	25.8
16	0	1	5	1.18492	81.096	25.8
17	0	2	2	1.13450	85.527	7.1
18	0	0	6	1.13450	85.527	7.1
19	1	1	4	1.07623	91.407	1.4
20	0	2	3	1.06306	92.872	1.2
21	1	0	6	1.02607	97.307	1.1
22	2	0	4	0.98247	103.265	3.3
23	1	1	5	0.97237	104.782	1.0
24	0	0	7	0.97237	104.782	1.0
25	2	1	0	0.90964	115.734	0.8
26	1	2	1	0.90162	117.375	11.0
27	1	0	7	0.90162	117.375	11.0
28	1	1	6	0.87871	122.476	11.4
29	1	2	2	0.87871	122.476	11.4
30	0	0	8	0.85075	129.764	0.1
31	2	1	3	0.84430	131.665	1.5
32	0	2	6	0.82541	137.888	0.7
33	0	1	8	0.80223	147.561	10.6
34	3	0	0	0.80223	147.561	10.6

Stick Pattern

A-4 Carta Cristalográfica 01-080-3737

Name and formula

Reference code: 01-080-3737
Compound name: Gold Palladium
Empirical formula: Au₃Pd
Chemical formula: Au₃Pd

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Pm-3m
Space group number: 221

a (Å): 4.0829
b (Å): 4.0829
c (Å): 4.0829
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000

Volume of cell (10⁶ pm³): 68.06
Z: 1.00

RIR: 23.10

Status, subfiles and quality

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature
Alternate Pattern
Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
ICSD Pattern
Inorganic
Quality: Hypothetical (H)

Comments

ANX: NO3
ICSD collection code: 180873
Creation Date: 01/09/2013
Cross-References: ICSD:180873
ANX: NO3
Analysis: Au₃Pd1
Formula from original source: Au₃Pd
ICSD Collection Code: 180873
Hypothetical Structure: Structure calculated theoretically
Calculated Pattern Original Remarks: Calculated by molecular dynamics simulation, using Finnis-Sinclair potential. At T=700K a=4.1055. At T=900K a=4.1313
Temperature of Data Collection: 500 K
Minor Warning: No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension
Wyckoff Sequence: c a (PM3-M)
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

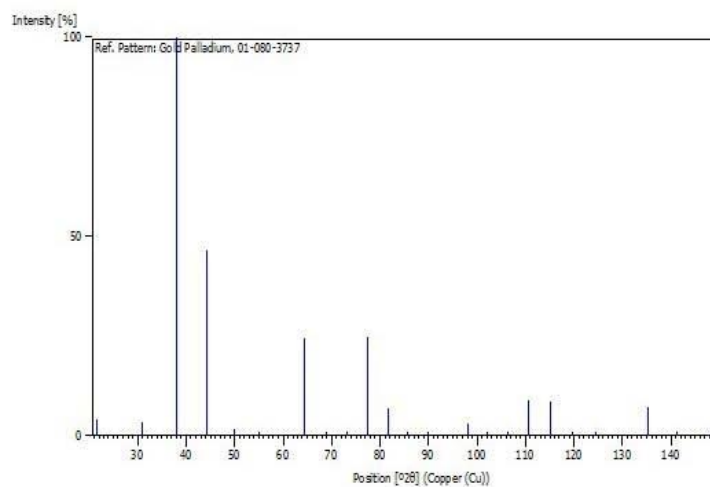
1 Of 2

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++
Structure: Yan, Xue Song, Lin, Ping, Qi, Xin, Yang, Lei, Int. J. Mater. Res., **102**, 381, (2011)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4.08290	21.750	4.0
2	1	1	0	2.88705	30.949	3.4
3	1	1	1	2.35726	38.147	100.0
4	2	0	0	2.04145	44.337	46.4
5	2	1	0	1.82593	49.905	1.7
6	2	1	1	1.66684	55.049	1.2
7	2	2	0	1.44352	64.501	24.5
8	2	2	1	1.36097	68.943	0.7
9	3	1	0	1.29113	73.255	0.4
10	3	1	1	1.23104	77.472	24.8
11	2	2	2	1.17863	81.620	6.9
12	3	2	0	1.13239	85.725	0.3
13	3	2	1	1.09120	89.808	0.4
14	4	0	0	1.02073	97.990	2.9
15	4	1	0	0.99025	102.135	0.3
16	4	1	1	0.96235	106.344	0.2
17	3	3	1	0.93668	110.645	8.9
18	4	2	0	0.91296	115.073	8.5
19	4	2	1	0.89096	119.667	0.2
20	3	3	2	0.87048	124.482	0.1
21	4	2	2	0.83342	135.116	7.2
22	5	0	0	0.81658	141.235	0.1
23	4	3	1	0.80072	148.310	0.3

Stick Pattern



A-5 Carta Cristalográfica 00-004-0783

Name and formula

Reference code: 00-004-0783
Mineral name: Silver-3C, syn
Compound name: Silver
Empirical formula: Ag
Chemical formula: Ag

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225
a (Å): 4.0862
b (Å): 4.0862
c (Å): 4.0862
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000
Calculated density (g/cm³): 10.50
Measured density (g/cm³): 10.50
Volume of cell (10⁶ pm³): 68.23
Z: 4.00

RIR: -

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Educational pattern
Forensic
Inorganic
Mineral
NBS pattern
Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Light gray metallic
Creation Date: 01/09/1954
Modification Date: 01/09/2010
Additional Patterns: See PDF 01-087-0597
Analysis: Spectrographic analysis indicated faint traces of Ca, Fe and Cu
Color: Light gray metallic
General Comments: Purity >99.999%
Melting Point: 1233.6 K
Opaque Optical Data: Opaque mineral optical data on specimen from Great Bear Lake, Canada: RR2Re=94.1, Disp.=16, VHN100=55-63, Color values .314, .321, 94.2, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Sample Source or Locality: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 300 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

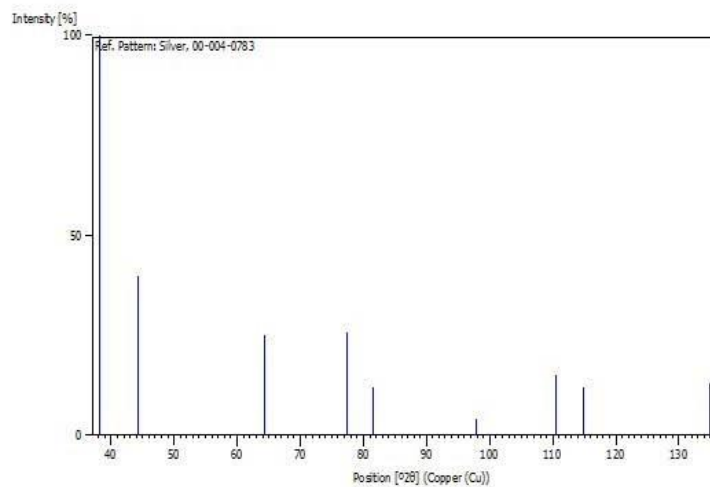
References

Primary reference: Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539, **I**, 23, (1953)
Optical data: Winchell., Elements of Optical Mineralogy, **II**, 17

Peak list

No.	h	k	l	d [\AA]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.35900	38.117	100.0
2	2	0	0	2.04400	44.278	40.0
3	2	2	0	1.44500	64.427	25.0
4	3	1	1	1.23100	77.475	26.0
5	2	2	2	1.17960	81.539	12.0
6	4	0	0	1.02150	97.891	4.0
7	3	3	1	0.93750	110.501	15.0
8	4	2	0	0.91370	114.928	12.0
9	4	2	2	0.83410	134.889	13.0

Stick Pattern



A-6 Carta Cristalográfica 01-072-5157

Name and formula

Reference code: 01-072-5157
Compound name: Palladium Silver
Empirical formula: AgPd
Chemical formula: AgPd

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: Fm-3m
Space group number: 225
a (Å): 3.9772
b (Å): 3.9772
c (Å): 3.9772
Alpha (°): 90.0000
Beta (°): 90.0000
Gamma (°): 90.0000
Volume of cell (10⁶ pm³): 62.91
Z: 2.00
RIR: 16.82

Subfiles and quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
ICSD Pattern
Inorganic
Quality: Indexed (I)

Comments

ANX: N
ICSD collection code: 58342
Creation Date: 01/09/2006
Modification Date: 01/09/2011
Cross-References: ICSD:58342
ANX: N
Analysis: Ag1 Pd1
Formula from original source: Ag Pd
ICSD Collection Code: 58342
Calculated Pattern Original Remarks: Cell at 536 K: 3.9912, at 913 K: 4.0165, at 1063 K: 4.0294. Cell of Ag₄₉Pd₄₉Sn₂ (4th ref., Harris & Cordery-Hayes): 3.978. Cell from 2nd ref. (Venudhar et al.): 3.978. Cell from 3rd ref. (Coles): 3.9766 at 295 K. Temperature of Data Collection: 300 K. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. Wyckoff Sequence: a(FM3-M). Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

References

Primary reference: Calculated from ICSD using POWD-12++
Structure: Krishna Rao, K., Nagabushana Rao, C., Can. J. Phys., **42**, 1336, (1964)

Peak list

No.	h	k	l	d [\AA]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.29624	39.201	100.0
2	2	0	0	1.98860	45.580	45.2
3	2	2	0	1.40615	66.433	22.1
4	3	1	1	1.19917	79.936	22.0
5	2	2	2	1.14812	84.277	6.1
6	4	0	0	0.99430	101.558	2.7
7	3	3	1	0.91243	115.178	8.4
8	4	2	0	0.88933	120.030	8.1
9	4	2	2	0.81184	143.182	7.1

Stick Pattern