

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Fabricación de nanopartículas compuestas por aleaciones de
alta entropía mediante síntesis coloidal e irradiación con
pulsos laser ultracortos (*)**

por Martina Duarte

Directores del Trabajo

**Prof. Ovidio Y. Peña Rodríguez
Prof. Andrés Guerrero Martínez**

Tutora: Dra. Alma A. Bertolo

(*) Trabajo de Seminario - Ingeniería en Materiales

República Argentina

2025

Resumen

En este trabajo se estudió la síntesis y modificación de nanopartículas multimetálicas, incluyendo aleaciones de alta entropía (HEAs), mediante una estrategia que combina la síntesis coloidal asistida por semillas con la irradiación con láseres de pulsos ultracortos.

Se desarrollaron procedimientos para la obtención de nanocristales con estructuras núcleo@corteza y núcleo@corteza@corteza, empleando núcleos de oro y cortezas de diversos metales nobles como plata, paladio, platino, iridio, rodio y rutenio. Las nanopartículas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía dispersiva de rayos X (EDX) y espectroscopía de absorción en el ultravioleta visible e infrarrojo cercano (UV-vis-NIR), confirmándose su morfología, distribución elemental y propiedades ópticas.

La irradiación con láseres de nanosegundos demostró modificar su morfología y composición superficial, promoviendo la aleación de los metales y generando cambios en su coloración, además de superficies lisas y morfología esférica.

Este estudio sienta las bases para el desarrollo de nanopartículas multimetálicas con control en su composición y morfología, y abre nuevas posibilidades para su aplicación en catálisis y en materiales funcionales capaces de resistir condiciones extremas de irradiación.

Palabras claves: Nanopartículas multimetálicas, aleaciones de alta entropía (HEAs), síntesis coloidal, irradiación láser ultracorto, caracterización.

Abstract

In this work, we have studied the synthesis and modification of multimetallic nanoparticles, including high entropy alloys (HEAs), using a strategy that combines seed-mediated colloidal synthesis with ultrashort pulsed laser irradiation.

Procedures were developed to obtain nanoparticles with core@shell and core@shell@shell structures, employing gold cores and coatings of various noble metals such as silver, palladium, platinum, iridium, rhodium, and ruthenium. The nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and ultraviolet-visible-near infrared spectroscopy (UV-vis-NIR), confirming their morphology, elemental distribution, and optical properties.

Irradiation with nanosecond lasers was shown to modify the morphology and surface composition of the nanoparticles, promoting metal alloying and generating changes in their coloration, as well as producing smooth surfaces with spherical morphology.

This study lays the foundation for the development of multimetallic nanoparticles with controlled composition and morphology, opening new possibilities for their application in catalysis and in functional materials capable of withstanding extreme irradiation conditions.

Keywords: Multimetallic nanoparticles; high entropy alloys (HEAs); colloidal synthesis; ultrafast laser irradiation; characterization.

Agradecimientos

La culminación de este trabajo no habría sido posible sin el apoyo, la guía y el acompañamiento de muchas personas a lo largo de este camino. A todas ellas, mi profundo agradecimiento.

En primer lugar, agradezco a las instituciones que me permitieron acceder a una educación de primera calidad: al Instituto Sabato, la Comisión Nacional de Energía Atómica y a la Universidad de San Martín por abrirme las puertas de su casa de estudios, dándome el lugar físico donde formarme. Asimismo, a sus autoridades por la ayuda y el apoyo, y a sus docentes por la labor de transmitirme su conocimiento. Además, me gustaría agradecer al Estado argentino por más de 20 años de formación pública de calidad. Quiero agradecer al proyecto MAMBA por el financiamiento para realizar la tesis, a la Universidad Complutense de Madrid y a la Universidad Politécnica de Madrid por permitirme desarrollar dicho trabajo final en esa ciudad.

A mis directores del trabajo, Prof. Andrés Guerrero Martínez y Prof. Ovidio Peña Rodríguez, por su dedicación, paciencia y exigencia constante que me impulsó a crecer académicamente. A mi tutora Dra. Alma Bertolo, por ayudarme tanto en el ámbito académico como en el personal, por siempre acompañarme, motivarme, brindarme consejos cuando era necesario y le agradezco a ella y a su familia por tratarme como un miembro más cuando la mía estaba lejos. Por último, al Dr. Guillermo González Rubio por su conocimiento en la parte técnica y práctica, por ayudarme a encontrar soluciones a los problemas que se presentaron.

Al grupo de nanoquímica de la UCM, por recibirme con los brazos abiertos e integrarme en su cotidianidad por los 6 meses de este trabajo. En particular, agradezco a Sergio Triviño Sánchez por la ayuda y las risas en el laboratorio. También a Alfredo Casasnovas Melián, por su disposición a escucharme y su capacidad de siempre sacarme una sonrisa.

A los alumnos del Instituto Sabato por las risas fuera del salón de clase y a mis compañeros de curso: Michelle, Ignacio y Rafael, por ser los mejores compañeros de curso que me hayan podido tocar. Por su seriedad a la hora de estudiar, por el apoyo en estos cuatro años de largas jornadas de cursada, también por todos los consejos, aprendizajes y risas compartidos dentro y fuera del salón de clase. Gracias por convertirse en mi segunda familia.

Agradezco a mi familia por estar a mi lado en cada paso del camino. En particular quiero agradecer a mi madre, María, por haberme inculcado un gran sentido de la responsabilidad y a mi padre, Mario, por su capacidad de aliviar los momentos más duros. A ambos les agradezco por estar siempre a mi lado y confiar en mí. También, a mis hermanos mayores, Octavio y Miguel, a quienes admiro, por celebrar mis victorias y acompañarme en los momentos difíciles. Siento un profundo agradecimiento por mis hermanos menores, Valentino y Mariano, por las palabras de aliento y la curiosidad por mi trabajo.

Quiero agradecer a mis amigos que estuvieron ahí para apoyarme y escucharme en los momentos duros y a mi lado para celebrar mis victorias. A mi mejor amiga, Carolina, por llevar a mi lado casi 15 años de manera incondicional. A mis amigos del colegio secundario: Camila, Joaquín, Lara, Lucila, Maru y Pía por los años de amistad, consejos y risas. A mis amigas de mi paso por la UBA,

Sofía, Micaela y Sofía, por compartir conmigo la pasión por la ciencia y también por las charlas ajenas a la ciencia. A Galit, por entenderme en cuestiones que no todo el mundo hace. A Nuria, Kissy y Pablo, por enseñarme nuevas formas de amistad y lo que es el apoyo a pesar de la distancia en un momento en que fue muy necesario para mí y por permitirme conocer lugares nuevos juntos.

Por último, me gustaría agradecerme a mí misma por hacer todo con 100% de dedicación, por la alta exigencia, por seguir en los días malos y por haber analizado e intentado tomar la mejor decisión con las herramientas que tenía a cada momento, sin considerar si era lo más sencillo o no.

Contenido

1	Introducción	8
1.1	Contexto.....	8
1.2	Estado del arte.....	8
1.3	Justificación	9
1.4	Objetivos	12
1.5	Plan de Trabajo	¡Error! Marcador no definido.
1.6	Marco teórico	9
1.6.1	Aleaciones de alta entropía	9
1.6.2	Síntesis coloidal de nanopartículas	11
1.6.3	Interacción láser-nanopartícula en medios coloidales	11
2	Desarrollo experimental.....	12
2.1	Métodos de síntesis	12
2.1.1	Reactivos.....	12
2.1.2	Síntesis de nanoesferas de oro a partir de nanovarillas.....	12
2.1.3	Síntesis de nanoesferas de oro a partir de esferas de menor tamaño	13
2.1.4	Recubrimientos de nanoesferas de oro con otros metales a baja temperatura	16
2.1.5	Transferencia de surfactante	17
2.1.6	Recubrimientos de nanoesferas de oro con otros metales a alta temperatura	18
2.1.7	Irradiación de nanopartículas heptametálicas	20
3	Resultados y discusión	21
3.1	Caracterización	21
3.1.1	Espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-vis-NIR).....	21
3.1.2	Microscopía electrónica de transmisión.....	32
3.1.3	Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X	52
3.1.4	Mapeo con EDX	54
4	Conclusiones	60
	Referencias.....	63

Abreviaturas y definiciones

CTAC	Cloruro de cetiltrimetilamonio.
EDX	Espectroscopía de rayos X.
EG	Etilenglicol.
HEAs	High entropy alloys (aleaciones de alta entropía).
NCs	Nanocristales.
NSs	Partículas nanométricas esféricas.
Núcleo@corteza	Forma de nombrar a los NCs con un núcleo metálico rodeado de una corteza de otro u otros metales, ej: Au@Rh.
PDDAC	Policloruro de dialildimetilamonio.
TEM	Microscopio electrónico de transmisión.
UV-vis-NIR	Espectrometría de emisión en el ultravioleta, visible e infrarrojo cercano.

1 Introducción

1.1 Contexto

En los últimos años ha crecido el interés por la obtención de nanomateriales puesto que presentan propiedades electrónicas, térmicas y/o mecánicas que difieren de las que tienen estos mismos materiales a escala macroscópica. En este sentido, las aleaciones de alta entropía (HEAs, por sus siglas en inglés, High Entropy Alloys) han captado una creciente atención debido a que tienen características únicas, como alta dureza, resistencia al desgaste, estabilidad térmica y resistencia a la corrosión, entre otras. Esto permite su empleo en diversos ámbitos de aplicación como la energía nuclear, la catálisis o el sector aeroespacial, entre otros¹. Sin embargo, la manufactura de piezas de estas aleaciones presenta diversas dificultades, ya que tienden a ser más duras que las aleaciones tradicionales. Una solución para este problema consiste en crear recubrimientos a partir de nanopartículas, concretamente nanocristales metálicos (NCs), que presenten las propiedades deseadas sobre piezas fabricadas con materiales más fácilmente procesables.

Por este motivo, en este trabajo se plantea una estrategia para la síntesis de NCs de HEAs mediante la combinación de métodos coloidales, que aseguran la homogeneidad en composición y tamaño, con la irradiación con láseres de pulsos de nanosegundos que calientan intensa y localmente la muestra, lo que induce la difusión atómica favoreciendo la formación homogénea de las nanopartículas².

1.2 Estado del arte

La fabricación de HEAs a nivel macroscópico se investiga desde hace aproximadamente veinte años³. Durante este tiempo de investigación se han desarrollado diversos métodos de fabricación de estas aleaciones. Estos métodos se pueden clasificar según el estado en el que se encuentran los metales durante la formación de la aleación. En primer lugar, la ruta de estado líquido consiste en fundir conjuntamente los elementos constitutivos de modo que al solidificar se forme la aleación. La fusión de dichos elementos se puede realizar por arco eléctrico, inducción, resistencias eléctricas o láser, entre otros. En segundo lugar, la ruta de aleación en sólido implica realizar la aleación mecánicamente, mediante dispositivos como molinos de bolas. Por último, si los elementos se mezclan en estado vapor y luego se depositan sobre un sustrato, esta ruta es conocida como aleación en fase gaseosa, e implica técnicas como el sputtering o el depósito por pulsos láser³.

Sin embargo, no hay muchas vías de síntesis de NCs de HEAs reportadas en la literatura. Una de las rutas de fabricación que existen es el método de ablación mediante láser pulsado. Este método consiste en irradiar una muestra metálica macroscópica obtenida por cualquiera de las rutas mencionadas anteriormente con un láser de pulsos ultracortos⁴. Esto provoca la extracción de micro y nanopartículas de la muestra que quedan suspendidas en el medio líquido en presencia de un surfactante. El problema que presenta esta técnica es la gran diversidad de tamaños y morfologías que genera, lo que dificulta su aplicación en recubrimientos controlados. Además, como la pieza macroscópica a la cual se le hace la ablación puede llegar a presentar segregación, la composición de las nanopartículas también puede variar⁵.

1.3 Justificación

Actualmente los métodos de síntesis de NCs de HEAs que existen no permiten controlar simultáneamente su composición, tamaño y morfología. Por este motivo, surge la necesidad de desarrollar una estrategia que permita obtener nanopartículas monodispersas sin perder el control sobre su composición.

1.4 Marco teórico

1.4.1 Aleaciones de alta entropía

Las HEAs son aleaciones compuestas por cinco o más elementos metálicos en composiciones equimolares o cercanas a la equimolar. Por este motivo, tienen entropías de mezcla significativamente mayores que las aleaciones convencionales. Esta composición peculiar hace que las HEAs sean mucho más resistentes a la radiación que los metales y aleaciones más utilizadas, lo que las hace muy interesantes para aplicaciones donde los materiales están sometidos a fuentes intensas de irradiación, por ejemplo, en el desarrollo de nuevos reactores nucleares o en materiales para la exploración espacial⁶. Por ese motivo, en este trabajo se probó un método de síntesis y caracterización de NCs de HEAs, obtenidas mediante síntesis coloidal asistida por la irradiación con pulsos ultracortos.

Las HEAs poseen las siguientes propiedades: alta entropía de mezcla, distorsión cristalina, efecto 'sluggish' y efecto 'cocktail'.

La alta entropía de mezcla en estas aleaciones se fundamenta en la alta entropía configuracional que presenta, resultado de la presencia de múltiples elementos en proporciones similares. Esto genera una baja energía libre de Gibbs, lo que implica que las soluciones sólidas son estables sin que se formen fases intermetálicas.

Considerando el primer principio de la termodinámica para la mezcla de dos elementos:

$$A + B \rightleftharpoons AB \text{ (solución sólida)} \quad \Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

donde ΔG_{mix} es la energía libre de Gibbs, ΔH_{mix} es la entalpía, T es la temperatura absoluta y ΔS_{mix} es la entropía para una mezcla.

Es interesante considerar que para que la HEA en disolución sólida sea estable, hay que tener en cuenta que la energía libre debe ser negativa, lo que implica que el término entálpico debe ser menor que el entrópico. En caso contrario se formarán diferentes fases. Se comprobó experimentalmente que debe cumplirse que $-10 \frac{kJ}{mol} < \Delta H_{mix} < 15 \frac{kJ}{mol}$ para que la disolución sólida sea estable⁷.

Según Bridges et al, la entalpía de mezcla se puede calcular como:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4 \Delta H_{mix}^{ij} x_i x_j \quad (2)$$

Donde x_i y x_j corresponde a las concentraciones de dos elementos metálicos diferentes entre sí, la suma se hace para la combinación de todos los metales y ΔH_{mix}^{ij} es la entalpía de mezcla entre esos metales. A su vez, la entropía configuracional puede expresarse como:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_i^n x_i \cdot \ln(x_i) \quad (3)$$

Donde R es la constante de los gases ideales. Al considerar concentraciones equimolares $x_A = x_B = \dots = x_n = \frac{1}{n}$ donde n es la cantidad de elementos distintos presentes en la aleación. Entonces, la última ecuación queda: $\Delta S_{mix} = R \ln(n)$. Esto implica que, al aumentar el número de elementos, el término entrópico es mayor y, por tanto, la energía libre de Gibbs menor. Además, se puede hacer la aproximación de que si se forma una solución sólida entonces la entalpía de formación no es demasiado alta.

Debido a los factores nombrados anteriormente se desglosan dos definiciones de lo que se consideran HEAs: según la composición y según la entropía.

Según la composición:

$$\begin{aligned} n_{mayoritarios} &\geq 5 \setminus 5\% \leq X_i \leq 35\% \\ n_{minoritario} &\geq 0 \setminus X_i \leq 5\% \end{aligned} \quad (4)$$

Y según la entropía:

$$\Delta S_{mix} \geq 1,5R \quad (5)$$

Por lo tanto, con que la aleación cumpla uno de estos dos requisitos ya se puede considerar una HEA⁸.

Además, la distorsión cristalina es una propiedad debida a átomos de distinto radio que se encuentran ubicados en las diversas posiciones de la estructura cristalina. Esto produce un endurecimiento de las HEAs y una disminución de las conductividades térmica y eléctrica.

El efecto 'sluggish' implica que las transformaciones de fase inducidas por el movimiento cooperativo de átomos se producen de manera más lenta que en una aleación de menor entropía. Esto se debe a una menor concentración de vacancias sustitucionales y sumado a la distorsión cristalina, la cinética de estas transformaciones es más lenta.

Por último, el efecto 'cocktail' implica que en este tipo de aleaciones las propiedades se modifican significativamente según la composición y esto provoca que se puedan diseñar HEAs según las propiedades necesarias para un uso específico⁷.

1.4.2 Síntesis coloidal de nanopartículas

La nanociencia se enfoca en el estudio de la materia a escalas comprendidas entre 1 y 100 nm, dado que las propiedades de los materiales en esta escala difieren significativamente de las que presentan en su forma macroscópica. En esta disciplina, las nanopartículas, definidas como porciones de materia cuyo diámetro no excede los 100 nm, son uno de los conceptos clave. Entre ellas se destacan los NCs, que poseen un ordenamiento cristalino definido y tamaños dentro de dicho rango. Existen diversos métodos químicos para la síntesis de nanopartículas, las cuales pueden ser modificadas posteriormente mediante la incorporación de recubrimientos o mediante procesos físicos, como por ejemplo la irradiación con láser⁹.

En este trabajo se utilizó principalmente el método de crecimiento asistido por semillas, que consiste en aprovechar que las energías de nucleación son más bajas en la nucleación heterogénea¹⁰. Para esto, se colocan como semillas nanopartículas más pequeñas que las deseadas, para que actúen como puntos de nucleación donde se depositarán los átomos de los metales. Este método implica la reducción de los precursores metálicos, para lo cual se utiliza un agente reductor presente en el medio además de un estabilizador coloidal que permita que las partículas se mantengan dispersadas. Además, pueden incluirse otros componentes, como agentes que limiten el crecimiento¹⁰.

Una de las principales ventajas de este método es que permite controlar de manera eficiente la composición y la forma de los NCs metálicos, teniendo en cuenta los potenciales de reducción de los metales y los niveles de sobresaturación que permiten su precipitación⁹.

La síntesis coloidal también presenta algunas dificultades para generar NCs multimetálicos en los que los átomos de diferentes elementos se encuentren verdaderamente mezclados, es decir, nanopartículas aleadas. Esto se debe principalmente a que los potenciales de reducción y, por ende, las velocidades de deposición de estos difieren entre sí, generando normalmente segregación elemental. Como consecuencia, este tipo de síntesis genera principalmente segregación o nanopartículas del tipo núcleo@corteza¹¹.

1.4.3 Interacción láser-nanopartícula en medios coloidales

Para solventar el problema de la segregación elemental, se pueden aplicar tratamientos de recocido para aumentar la movilidad atómica, permitiendo así que los átomos difundan dentro de la red cristalina y se produzca el proceso de aleación en los NCs. Sin embargo, aunque este método mantiene de manera satisfactoria el tamaño y la composición, usualmente se pierde la estabilidad coloidal.

Por este motivo, se utilizó una estrategia de síntesis alternativa que combina la precisión en composición y tamaño propia de la química coloidal, seguida de la irradiación de los NCs con láseres de pulsos ultracortos para inducir el proceso de aleación¹¹. De esta manera, los NCs

alcanzan altas temperaturas localmente, lo que permite la difusión y mezcla atómica. Simultáneamente, las nanopartículas irradiadas experimentan un templado al enfriarse rápidamente, transfiriendo la energía depositada por el láser al medio, que se mantiene frío ¹¹.

1.5 Objetivos

El objetivo de este trabajo es evaluar la viabilidad de fabricar nanopartículas de HEAs mediante métodos de síntesis coloidal combinados con la irradiación láser de pulsos ultracortos, con el fin de inducir procesos de aleación.

2 Desarrollo experimental

2.1 Métodos de síntesis

2.1.1 Reactivos

Los reactivos utilizados para las síntesis químicas fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. En particular el cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC, disolución acuosa 0,756 M), cloruro de oro(III) trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,9\%$), nitrato de plata(I) (AgNO_3 , $\geq 99,0\%$), ácido L-ascórbico (AA, $\geq 99\%$), acetato de plomo (II) trihidratado ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,0\%$), cloruro de rodio (III) hidratado ($\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $> 98\%$), cloruro de rutenio (III) (RuCl_3 , $\geq 99,0\%$) hexacloroplatinato (IV) de potasio ($\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, $> 99\%$), cloruro de paladio (PdCl_2 , $\geq 99,9\%$), hexacloroiridato (IV) de hidrógeno hidratado (III) ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $> 99,9\%$), etilenglicol (EG) y policloruro de dialildimetilamonio (PDDAC, 20% H_2O).

2.1.2 Síntesis de nanoesferas de oro a partir de nanovarillas

El primer paso consistió en sintetizar nanoesferas de Au (AuNSs) de aproximadamente 20 nm de diámetro mediante dos métodos. A continuación, se describe el primero de ellos:

El primer método fue el crecimiento asistido por semillas que eran varillas sin defectos. Para ello, se utilizaron pequeñas nanovarillas de Au como semillas de 5 nm de diámetro y 10 nm de altura, previamente sintetizadas por el grupo de investigación de la UCM¹². Estas se colocaron en presencia de iones Ag^+ , Au^{3+} y ácido ascórbico, manteniendo la reacción a 80 °C durante la noche. Durante este proceso, el Au^{3+} es reducido por el ácido ascórbico a Au^{+1} y, posteriormente, a Au^0 en presencia de las nanovarillas, depositándose sobre las semillas. Por su parte, los iones Ag^+ actúan limitando el crecimiento en determinados planos cristalinos, lo que favorece la formación de AuNSs altamente monodispersas. Este método permite obtener AuNSs monocristalinas y con una pequeña dispersión de tamaños (ver sección 3.1.2.1).

La concentración de semillas utilizadas depende directamente del tamaño final deseado para las AuNSs. Conociendo el diámetro deseado de las esferas y las dimensiones de las semillas, es posible calcular sus volúmenes y, a partir de ellos, determinar las concentraciones necesarias mediante la siguiente expresión:

$$\frac{V_{NSs}}{V_{Nseeds}} = \frac{[Au^{3+}]}{[Au^0]} \quad (6)$$

donde V_{NSs} es el volumen de las AuNSs y V_{Nseeds} es el volumen de las semillas cilíndricas, $[Au^{3+}]$ y $[Au^0]$ son las concentraciones de precursor de Au^{3+} y de semillas de Au^0 , respectivamente. En la Tabla 1 se detallan las concentraciones utilizadas para la síntesis.

Tabla 1: Concentraciones utilizadas para la síntesis de AuNSs de 20 nm a partir de nanovarillas.

Reactivo	Concentración (mM)
CTAC	25
Au^{3+}	0,5
Ácido Ascórbico	0,49
Ag^+	0,25
Semillas (Au^0)	0,016

El resultado de la síntesis es una suspensión coloidal de color rojo intenso, tal y como se muestra en la Figura 1.



Figura 1: Suspensión coloidal de AuNSs de 20 nm, obtenida mediante síntesis por crecimiento asistido por semillas con la forma de nanovarillas.

Los resultados obtenidos por este método fueron satisfactorios, sin embargo, este método no se utilizó para los recubrimientos y los pasos posteriores, pero sirvió para comparar distintas semillas con las cuales aplicar el método asistido por semillas.

2.1.3 Síntesis de nanoesferas de oro a partir de esferas de menor tamaño

El segundo método consiste en aumentar el tamaño de las AuNSs a partir de otras más pequeñas; es decir, también es un método de crecimiento asistido por semillas, pero las semillas en este caso

son AuNSs de 12 nm, previamente sintetizadas por el grupo de investigación de la UCM. Para esto, se colocan las nanoesferas junto con precursor Au^{3+} en CTAC con ácido ascórbico (Tabla 2), de manera que el precursor metálico se reduzca y se deposite sobre su superficie, aumentando así su diámetro. Este método no produce AuNSs monocristalinas y las nanopartículas resultantes tampoco son completamente esféricas, ya que presentan facetas e incluso pueden crecer con otras morfologías, por ejemplo, bipirámides. Sin embargo, el procedimiento es más sencillo, porque no requiere calentamiento, y las nanopartículas pueden transformarse posteriormente a una forma esférica mediante una oxidación química¹³.

Para calcular la concentración de las nanoesferas pequeñas que deben añadirse, la cual depende del tamaño final deseado, se utiliza la Ecuación 6. En este cálculo, se consideran los volúmenes de las nanoesferas correspondientes a los distintos radios. De esta manera, se determinaron las concentraciones necesarias para la síntesis de partículas de 20 nm. Las concentraciones utilizadas para la síntesis se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2: Concentraciones utilizadas para la síntesis de AuNSs de 20 nm a partir de AuNSs de menor tamaño.

Reactivo	Concentración (mM)
CTAC	25
Au^0	0,054
Ácido Ascórbico	100
Au^{3+}	50

La oxidación de estas partículas consistió en agregar 1 μL de NaClO (lavandina comercial diluida con un factor de dilución de 10) por mililitro de disolución de CTAC utilizado y mantener la mezcla a 30 °C durante 10 minutos (Figura 2)¹³.



Figura 2: Suspensión coloidal de AuNSs de 20 nm, obtenida mediante síntesis por crecimiento asistido por semillas constituidas por nanoesferas de menor tamaño.

Debido a la simplicidad de este procedimiento y a los buenos resultados obtenidos en la prueba de 10 mL, se prepararon 700 mL para utilizarlos en los siguientes pasos de las síntesis. Se las observó en el microscopio electrónico de transmisión (TEM) para evaluar que la morfología fuera la deseada (ver sección 3.1.2.2).

Utilizando el mismo método, se sintetizaron partículas de 60 nm de diámetro con el objetivo de oxidarlas químicamente con bromuro de sodio, NaBr, y reducir su tamaño y forma a AuNSs de 50 nm. En este caso, el ión bromuro modifica los potenciales de reducción del ión Au^{3+} y de oxidación del Au^0 permitiendo que sea el propio Au el que se oxida y reduce.

Las concentraciones utilizadas se detallan en la Tabla 3.

Tabla 3: Concentraciones utilizadas para la síntesis de AuNSs de 60 nm.

Reactivo	Concentración (mM)
CTAC	25
Au^0	0,002
Ácido Ascórbico	100
Au^{3+}	50

Para realizar la oxidación química de las AuNSs de 60 nm, primero se las lavó mediante centrifugación a 2500 rpm durante 45 minutos. Luego, se retiró el sobrenadante para concentrar los NCs y se repitió este procedimiento, agregando CTAC 5 mM hasta completar el volumen deseado. Este proceso se repitió un total de tres veces. Para realizar la oxidación se utilizaron los reactivos según detalla la Tabla 4.

Tabla 4: Concentraciones utilizadas para la oxidación de AuNSs de 60 nm.

Reactivo	Concentración (mM)
CTAC	25
Au^0	0,25
NaBr	10
Au^{3+}	0,025

Se midió el espectro ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-vis-NIR, ver sección 3.1.1.4) antes de agregar los reactivos y luego se volvió a medir a intervalos regulares de tiempo, verificando que la intensidad del plasmón disminuyera un 20 % respecto del valor inicial ya que esto supone una disminución en el tamaño de los NCs en ese mismo porcentaje y, de esta manera, obtener diámetros finales de 50 nm. Tras dos horas, la disminución no había alcanzado el valor deseado, por lo que se agregó un 5 % adicional de Au^{3+} y se dejó la muestra toda la noche para que las nanopartículas terminaran de oxidarse. Finalmente, se las observó en el TEM para verificar que los tamaños eran los deseados (ver sección 3.1.2.4).

2.1.4 Recubrimientos de nanoesferas de oro con otros metales a baja temperatura

Además, se realizaron los recubrimientos a baja temperatura (65 °C durante toda la noche), utilizando la misma concentración de AuNSs junto con los precursores de plata (Ag), paladio (Pd) y platino (Pt) para sintetizar NCs con estructura de tipo núcleo@corteza en la forma Au@AgPdPt, por co-reducción con ácido ascórbico (Figura 3). Se observó que los metales se coreducen y se depositan sobre los NCs de Au, creciendo de manera dendrítica sobre su superficie (ver sección 3.1.2.5). Este procedimiento se llevó a cabo inicialmente en muestras pequeñas (5 mL) y posteriormente se escaló a medio litro, obteniéndose resultados similares en ambos casos. También se registraron los espectros UV-vis-NIR y se adquirieron imágenes de TEM junto con análisis de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX) y mapeo elemental (ver secciones 3.1.3.1 y 3.1.4.1).

Las concentraciones utilizadas para realizar estos recubrimientos se detallan en la Tabla 5.

Tabla 5: Concentraciones utilizadas para la síntesis de Au@AgPdPt NCs.

Reactivo	Concentración (mM)
CTAC	10
Ácido Ascórbico	10
Au ⁰	0,15
Pt ⁺⁴	0,15
Pd ⁺²	0,15
Ag ⁺	0,15

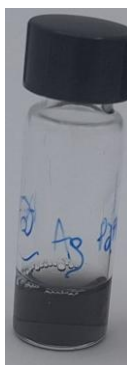


Figura 3: Suspensión coloidal de Au@AgPdPt NCs obtenidos mediante síntesis por crecimiento asistido por semillas a partir de AuNSs de 20 nm.

Se realizaron ensayos utilizando nanopartículas de Au de 50 nm (Figura 4); sin embargo, los resultados obtenidos no fueron satisfactorios en comparación con aquellos alcanzados con nanopartículas de 20 nm. Bajo las condiciones de síntesis previamente descritas, se observó autonucleación de los metales, lo que imposibilitó el crecimiento controlado de las cortezas multimetálicas y promovió la formación espontánea de partículas de menor tamaño. A pesar de haberse evaluado distintas temperaturas de síntesis, las dificultades mencionadas persistieron.

2.1.5 Transferencia de surfactante

La transferencia del medio surfactante es un paso fundamental para poder realizar síntesis de recubrimientos a temperaturas superiores a la temperatura de ebullición del agua. En este proceso, se reemplaza el medio acuoso original, que contiene CTAC, por un medio orgánico basado en EG.

El principio químico detrás de esta transferencia es que el surfactante PDDAC sustituye al CTAC, funcionalizando los NCs para que sean estables en el nuevo medio. Para que la transferencia sea exitosa, el EG debe contener PDDAC a la misma concentración que la disolución acuosa de PDDAC.

El procedimiento comienza con los NCs dispersos en CTAC, que se ajustan a una concentración

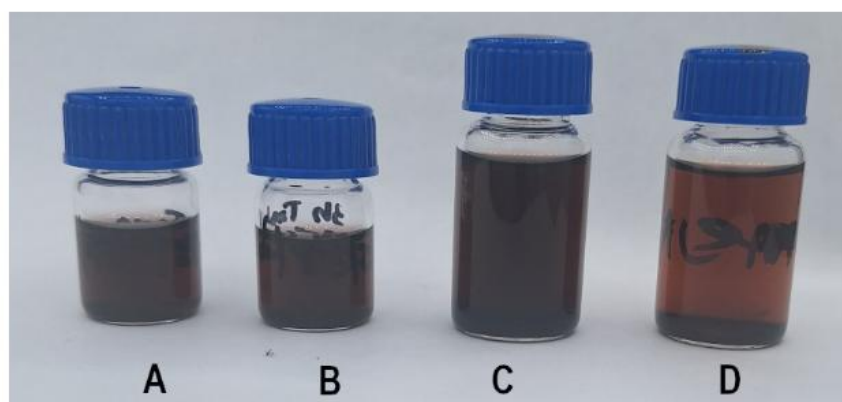


Figura 4: Suspensión coloidal de Au@AgPdPt NCs obtenidos mediante síntesis por crecimiento asistido por semillas a partir de AuNSs de 50 nm. Con diferentes temperaturas: A) temperatura ambiente por 24 hs, B) 3hs a temperatura ambiente y 50 °C por 12 hs, C) a 65 °C por 12 hs y D) a 50 °C por 12 hs.

de 2 mM en una disolución acuosa con 0,1 % de PDDAC (Figura 5). Las partículas se dejan en esta disolución para su funcionalización durante toda la noche. Posteriormente, se centrifugan para eliminar el surfactante, se descarta el sobrenadante y se vuelve a agregar una disolución acuosa de PDDAC. En este punto, se mide el espectro UV-vis-NIR para verificar que los NCs no hayan sufrido modificaciones. Si el espectro se mantiene estable, las nanopartículas se dejan funcionalizar por una segunda noche.

Finalmente, se realiza una última centrifugación evitando la agregación de las partículas. El concentrado resultante se transfiere a un vial de 5 o 10 mL. A continuación, en agitación se añade gota a gota una disolución de EG con 0,1 % de PDDAC, ajustando la concentración según lo deseado. Como paso final, la muestra se calienta durante 1 o 2 horas a 140 °C para evaporar el agua residual. Después de este proceso, se mide nuevamente el espectro UV-vis-NIR para confirmar que las nanopartículas no se hayan agregado durante la transferencia.

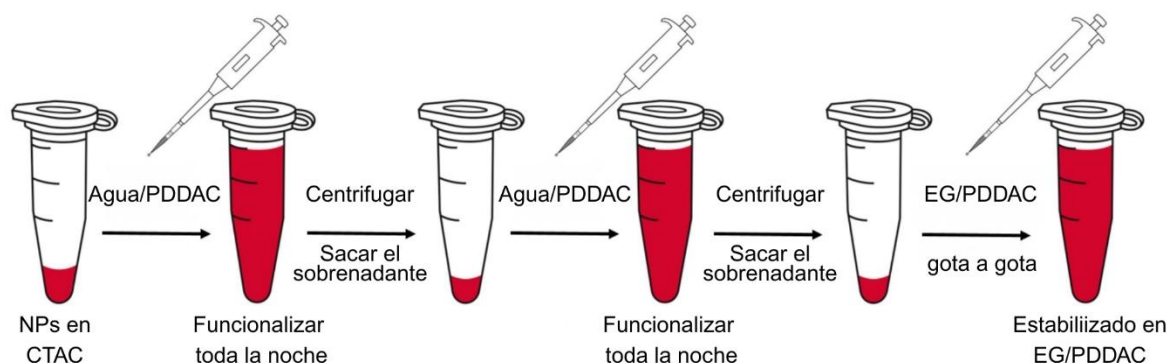


Figura 5: Esquema que ilustra los pasos involucrados en la transferencia de nanopartículas desde un medio acuoso con CTAC a EG mediante funcionalización con PDDAC, realizado por el grupo de la UCM.

Este método se aplicó a las AuNSs de 20 nm, para las cuales se midió el espectro UV-vis-NIR antes y después del proceso. En el caso de las partículas con estructura tipo núcleo@corteza, como no presentan un modo plasmónico definido, no se realizó la caracterización espectral. En cambio, la correcta transferencia y funcionalización de estas partículas se confirmó posteriormente mediante las imágenes de TEM obtenidas tras la síntesis de los recubrimientos a alta temperatura (ver secciones 3.1.2.7-9).

2.1.6 Recubrimientos de nanoesferas de oro con otros metales a alta temperatura

Con las AuNSs suspendidas en EG, se procedió a sintetizar recubrimientos metálicos adicionales utilizando un procedimiento del grupo de nanoquímica de la UCM. Este método es adecuado para metales como iridio (Ir), rodio (Rh) y rutenio (Ru). Consiste en calentar precursores de uno o más metales a 175°C en un medio reductor proporcionado por ácido clorhídrico (HCl), donde los metales se coreducen y se depositan sobre el núcleo, formando así el recubrimiento. Además, se utiliza acetilacetato de plomo disuelto en EG, que promueve la adhesión de los metales al Au, mejorando la calidad del recubrimiento.

Las concentraciones utilizadas para este procedimiento se detallan en la Tabla 6.

Tabla 6: Concentraciones utilizadas para la síntesis de recubrimientos para diversos metales a alta temperatura.

Reactivo	Concentración
EG/PDDAC	0,1% m/m
HCl	15 mM

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	0,8 mM
Partículas núcleo	0,5 mM
Ir/Rh/Ru	0,5 mM

Para poder realizar la síntesis se añadieron todos los reactivos en un vial y bajo agitación se calienta la muestra a 175 °C por 20 minutos, visualizándose un cambio de color de las partículas. Además, es posible realizar recubrimientos de un metal o varios usando los precursores de los metales necesarios.

De esta forma, se sintetizaron nanopartículas con las siguientes combinaciones de NCs: Au@Ir, Au@Ru, Au@Rh, Au@IrRhRu, Au@AgPdPt@IrRuRh y Au@AgPdPt@Ir.

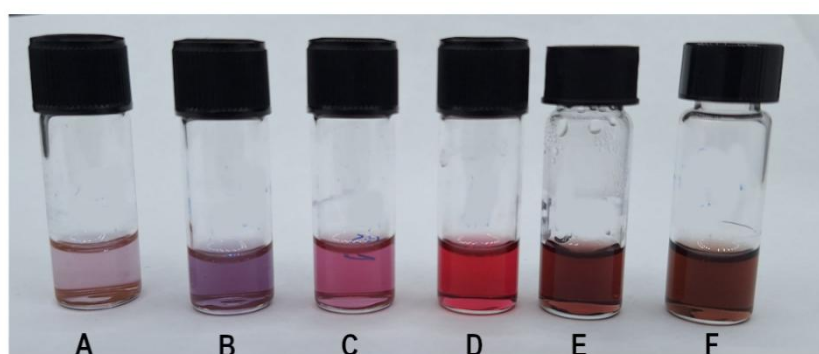


Figura 6: Suspensión coloidal de NCs de Au@Ru (A, B, C y D), Au@Rh(E) y Au@AgPdPt@Ir (F) obtenidas mediante síntesis por crecimiento asistido por semillas.

En la Figura 6 (paneles A, B, C y D), correspondiente a las síntesis con Ru, no se observa la adhesión de ningún metal, ya que no se detecta un cambio de color característico tras la reacción. Incluso, en las imágenes A, B y C se evidencia agregación de las partículas, lo cual podría indicar inestabilidad coloidal o ausencia de nucleación sobre la superficie.

Por otro lado, en las síntesis multimetálicas y en la correspondiente a Rh se observa un cambio de color claro, lo que sugiere la formación efectiva de nanopartículas o la deposición del metal en la superficie, indicando un proceso de reducción exitoso bajo las condiciones empleadas.

2.1.6.1 Síntesis de NCs de Au@AgPdPt@IrRuRh

La síntesis de los NCs heptametálicos combina todos los métodos descritos anteriormente. Primero, se obtienen AuNSs del tamaño deseado, que luego se recubren con Ag, Pd y Pt para formar nanopartículas con estructura núcleo@corteza (Au@AgPdPt). Posteriormente, estas partículas se transfieren a EG para realizar un segundo recubrimiento con Ir, Rh y Ru, obteniéndose así partículas con estructura núcleo@corteza@corteza (Au@AgPdPt@IrRhRu).

2.1.6.2 Síntesis de NCs de Au@AgPdPt@Ir

De manera análoga a la síntesis anterior, se pueden obtener partículas NCs que contienen cinco metales, y se realizaron diversas pruebas para lograr la composición equimolar.

Primero, se siguió estrictamente el protocolo descrito en la Tabla 6. Luego, se modificaron las relaciones entre las concentraciones de los precursores metálicos y las nanopartículas de tipo núcleo para buscar la concentración equimolar. Se redujo la concentración de Ir al 25 % y también se aumentó cuatro veces la concentración de las partículas núcleo. Las pruebas realizadas se detallan a continuación en la Tabla 7.

Tabla 7: Pruebas de síntesis de NCs de Au@AgPdPt@Ir.

Prueba N.º	Relación semilla: precursor	Descripción
1	1:1	Concentraciones iguales
2	4:1	Reducción de Ir al 25 %
3	4:1	Aumento 4 veces las semillas

2.1.7 Irradiación de nanopartículas heptametálicas

El equipo utilizado fue un láser de nanosegundos modelo Surelite de la marca Continuum, con una fuente Nd:YAG que emite pulsos de 8 ns de duración a una longitud de onda de 532 nm (Figura 7).

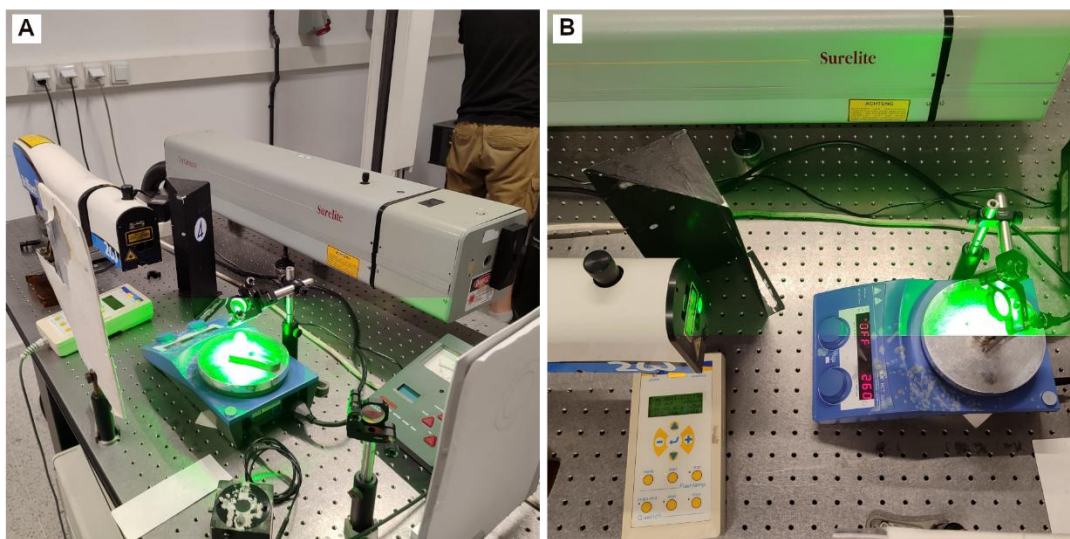


Figura 7: Imagen del dispositivo experimental de láser de ns utilizado para la irradiación de los NCs multimetálicos. La muestra se coloca en el haz focalizado bajo agitación.

En primer lugar, se diluyeron las nanopartículas hasta alcanzar una absorbancia en 532 nm entre 0,5 y 1. Posteriormente, se realizó la irradiación del sistema Au@AgPdPt@IrRhRu utilizando una fluencia de 20 mJ/cm² durante 10 minutos, mientras la disolución se agitaba constantemente (Figura 8). Luego, se estudió la muestra en TEM, donde también se realizó EDX y un mapeo con análisis elemental (ver secciones 3.1.1.10, 3.1.2.9, 3.1.3.3, 3.1.4.2 y 3.1.4.3).

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización

3.1.1 Espectroscopía ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-vis-NIR)

La espectroscopía UV-vis-NIR (por sus siglas en inglés 'Ultraviolet-visible-Near infrared'), es una técnica utilizada para estudiar la interacción entre la luz y la materia. En el caso de las nanopartículas metálicas, como las de oro o plata, esta técnica permite observar fenómenos ópticos específicos como la resonancia localizada del plasmón de superficie (LSPR), donde los electrones de la superficie son excitados por la radiación electromagnética y generan picos de absorción intensos y característicos, dependiendo del tamaño, forma, y medio de dispersión de las

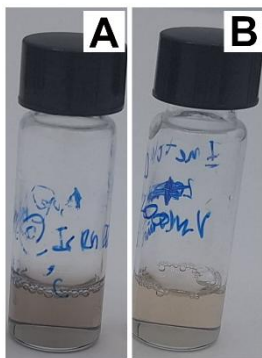


Figura 8: Suspensiones coloidales de NCs de AuNSs@AgPdPt@IrRhRu (A) y AuAgPdPtIrRhRu (B), antes y después del proceso de irradiación.

nanopartículas.

Esta propiedad se puede explotar para cuantificar la concentración de NCs metálicos en disolución, midiendo la absorbancia a una longitud de onda fija, 400 nm, y aplicando la ley de Beer-Lambert, que establece una relación lineal entre absorbancia y concentración, siempre que el sistema cumpla ciertas condiciones: partículas dispersas, sin agregación, y absorción en el rango lineal del espectrofotómetro.

La ley de Beer-Lambert, expresada como:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (7)$$

donde A es la absorbancia, ε es el coeficiente de atenuación molar, c es la concentración de oro elemental y l es el camino óptico que atraviesa el haz en la disolución.

El principio de funcionamiento del equipo es que tiene varias fuentes que emiten en todas las longitudes de onda en las que trabaja el espectrómetro, en este caso 200-900 nm, luego las emisiones se monocromatizan y dividen en dos haces utilizando rejillas de difracción. De esta manera, un haz atraviesa una cubeta de vidrio con un camino óptico conocido que contiene la muestra con los NCs y la otra contiene el medio en el que están inmersas las partículas, a modo de referencia. Así el equipo puede sustraer el efecto del medio¹⁴.

Para este trabajo se utilizó un espectrofotómetro UVIKON XL de la empresa BIO-TEK Instruments, que opera en un rango de longitudes de onda de 200 a 900 nm (Figura 9).

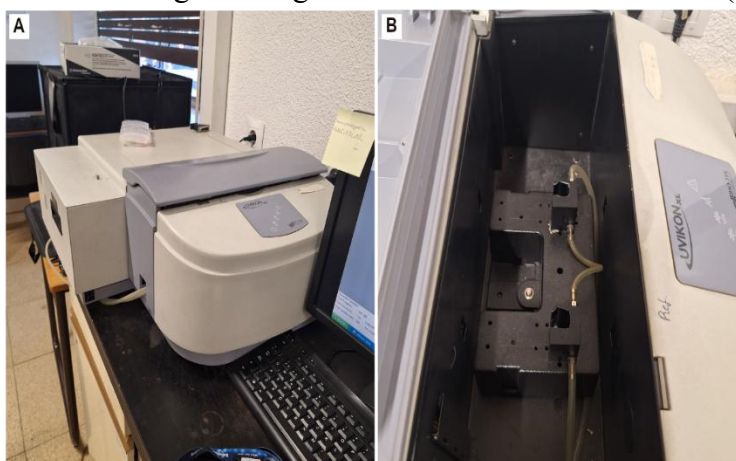


Figura 9: (A) Espectrómetro UVIKON XL utilizado para la adquisición de espectros UV-vis-NIR. (B) Ubicación de las cubetas para realizar las mediciones.

3.1.1.1 Espectros UV-vis-NIR de AuNSs de 20 nm sobrecrecidas desde nanovarillas

Al llevar a cabo la síntesis para verificar la reducción del Au^{3+} a Au^{1+} se fueron midiendo espectros UV-vis-NIR (Figura 9) a medida que se agregaba ácido ascórbico (Tabla 8).

Tabla 8: Volúmenes de ácido ascórbico agregados durante la reducción del Au^{3+} .

N.º	Descripción experimental
1	40 uL AA 100 mM
2	52 uL AA 100 mM
3	52 uL AA 100 mM+4 uL AA 10 mM
4	52 uL AA 100 mM+17 uL AA 10 mM
5	52 uL AA 100 mM + 17 uL AA 10 mM + 5 uL AA 1 mM
6	52 uL AA 100 mM + 17 uL AA 10 mM + 19 uL AA 1 mM

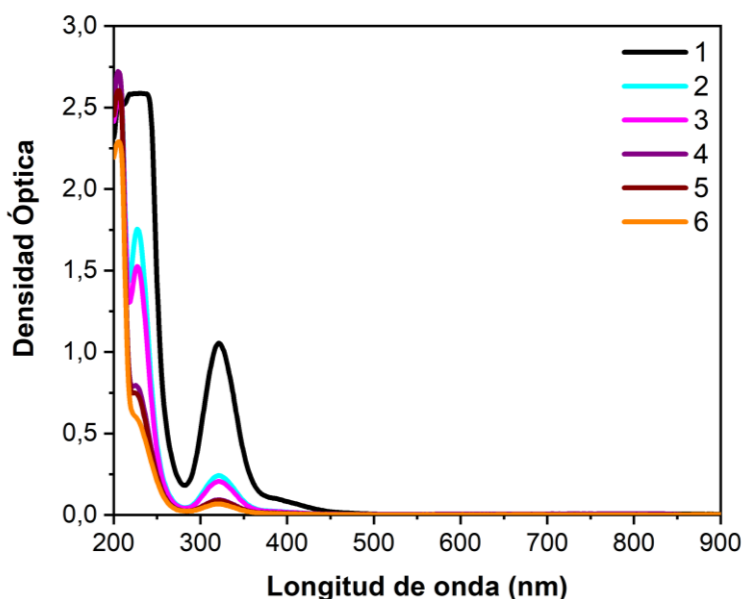


Figura 10: Espectros de UV-vis-NIR para la síntesis de las AuNSs de 20 nm (seguimiento de la reducción del Au^{3+}).

Como se puede ver en el gráfico la intensidad del pico a 320 nm va decreciendo, esto indica que el Au^{3+} está siendo reducido por el ácido ascórbico a Au^{1+} . Para que la reacción avance de manera favorable es importante que se reduzca el Au^{3+} en un 95%, pero la banda de absorción relacionada con el complejo de Au no debe desaparecer de manera completa, esto asegura que la fuerza impulsora para la deposición sobre las semillas ocurra de manera favorable.

Al agregar las nanovarillas y dejar crecer a 80 °C durante toda la noche, también se midió el espectro UV-vis-NIR que se muestra a continuación, comparándose con el espectro de las semillas de partida, que se midió para saber la concentración de las semillas utilizando la Ley de Beer-Lambert (Figura 11).

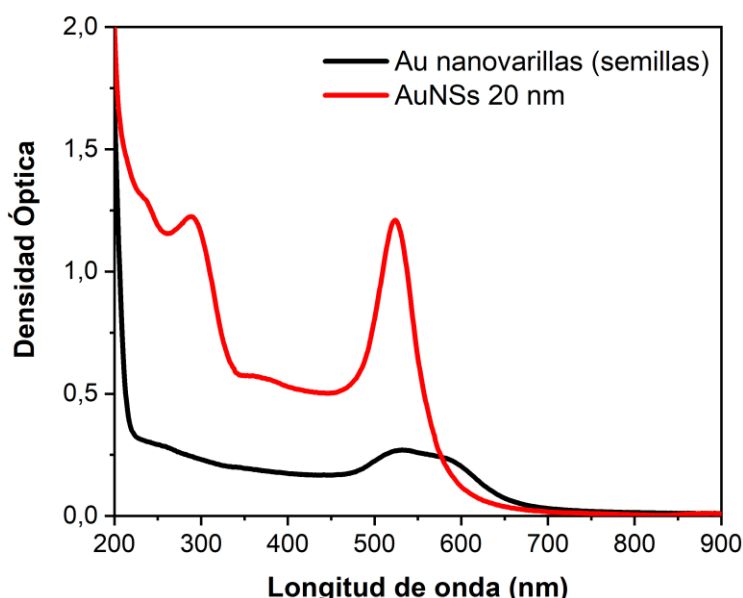


Figura 11: Espectro UV-vis-NIR para las nanovarillas utilizadas como semillas (en negro) y de las AuNSs de 20 nm después de la síntesis (en rojo).

Los espectros de los NCs presentan una banda plasmónica LSPR bien definida alrededor de los 520 nm. La banda LSPR correspondiente a las nanovarillas es más ancha, por coexistencia de dos modos plasmónicos transversal y longitudinal, y está desplazada a mayores longitudes de onda. Además, el espectro de las AuNSs muestra mayor intensidad y una banda adicional cercana a los 300 nm, atribuible a la presencia de ácido ascórbico residual utilizado durante la síntesis (Figura 10). Por último, la diferencia en absorbancia entre ambas muestras a 400 nm indica que también difieren en concentración de oro metálico aunque no implica variación en la cantidad de nanopartículas.

3.1.1.2 Espectros UV-vis-NIR de AuNSs de 20 nm sobrecrecidas desde AuNSs de 12 nm

Para el caso de las AuNSs de 20 nm obtenidas mediante el método de sobrecrecimiento, en la Figura 12 se observa una banda LSPR alrededor de los 520 nm y una banda de menor intensidad cerca de los 300 nm, atribuido al ácido ascórbico utilizado durante la síntesis.

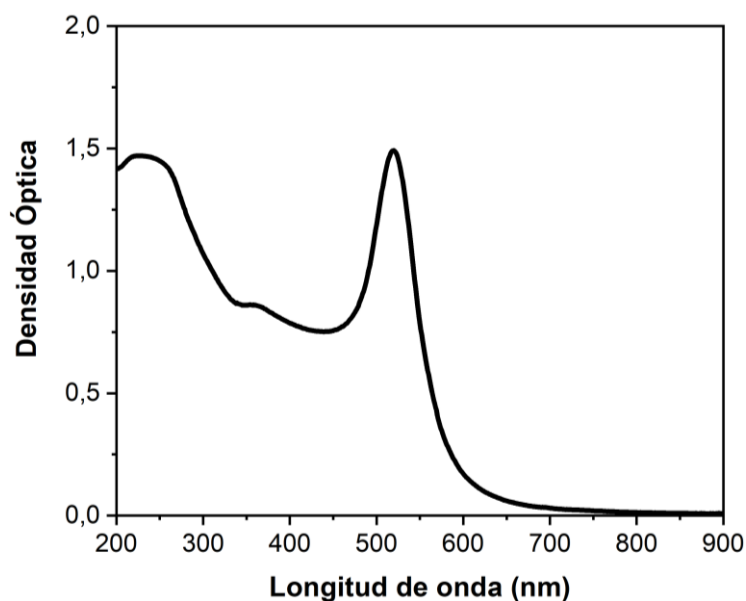


Figura 12: Espectro UV-vis-NIR para las AuNSs sobrecrecidas desde esferas de 12 nm hasta 20 nm y oxidadas con hipoclorito sódico.

3.1.1.3 Espectros UV-vis-NIR de AuNSs de 60 nm sobrecrecidas

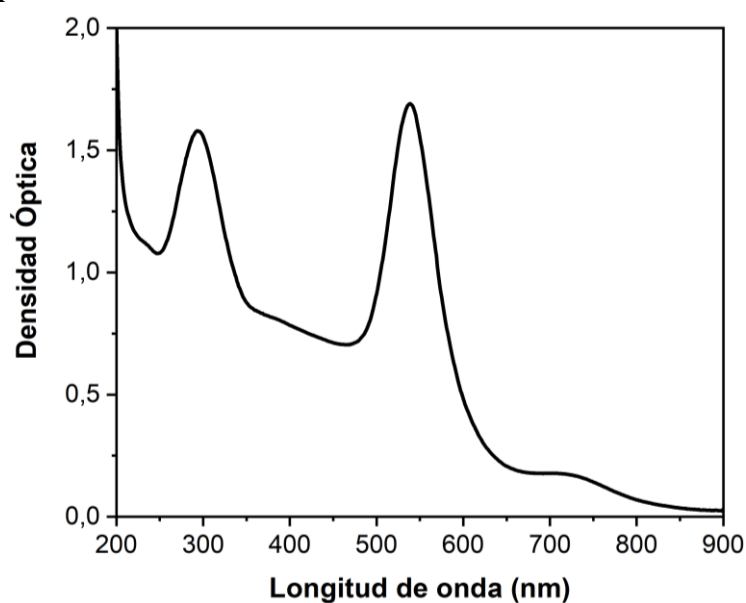


Figura 13: Espectro UV-vis-NIR para las AuNSs sobrecrecidas desde esferas de 12 nm hasta 60 nm.

En el espectro mostrado en la Figura 13 se observa nuevamente la banda LSPR característica de las esferas de Au alrededor de los 520 nm. De manera análoga a los casos anteriores, se identifica una banda cercana a los 300 nm correspondiente al ácido ascórbico utilizado en la síntesis. Además, se detecta una banda LSPR adicional alrededor de los 750 nm, el cual se atribuye a la presencia de nanopartículas de Au con morfología de bipirámides.

3.1.1.4 Espectros UV-vis-NIR de AuNSs de 50 nm obtenidas por oxidación

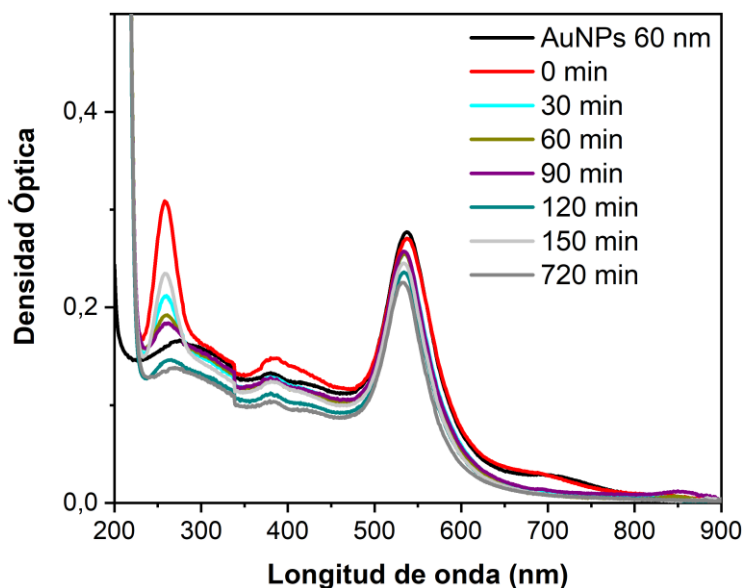


Figura 14: Espectros UV-vis-NIR del proceso de oxidación de las AuNSs (se fueron tomando cada 30 minutos y finalmente a las 12 h).

En el espectro mostrado en la Figura 14 se observa que, al agregar Au^{3+} al inicio de la reacción (0 minutos en la figura), la absorbancia a 400 nm aumenta en comparación con la de las partículas antes de la oxidación. A medida que avanza la reacción, la banda LSPR correspondiente a las bipirámides disminuye progresivamente hasta desaparecer, indicando su transformación. Asimismo, se observa que, a los 150 minutos, la absorbancia presenta un aumento, debido a que se agregó la mitad del volumen inicial de Au^{3+} para continuar con la oxidación, ya que no se alcanzaba la disminución de absorbancia deseada. Finalmente, tras dejar la reacción agitando durante toda la noche, la absorbancia del plasmón se redujo un 20 % respecto del valor inicial, indicando la finalización del proceso de oxidación.

3.1.1.5 Espectros UV-vis-NIR de NCs de Au@AgPdPt a partir de AuNSs de 20 nm

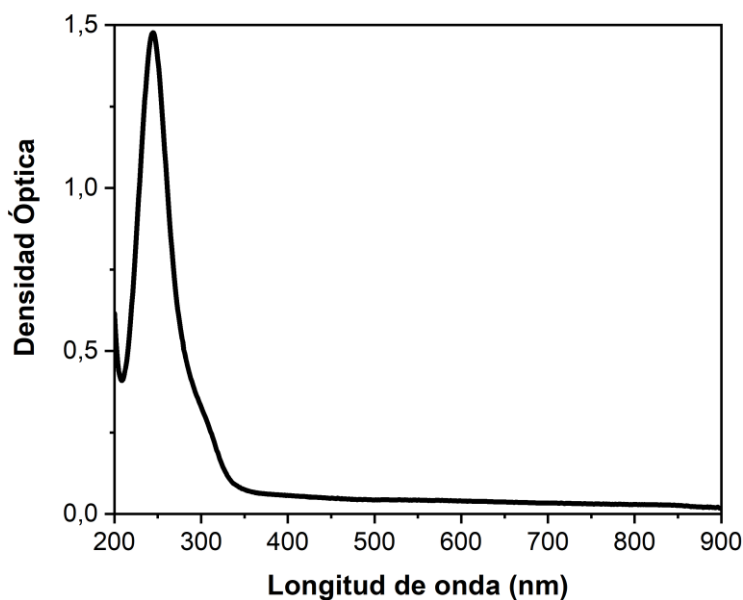


Figura 15: Espectro UV-vis-NIR de NCs de Au@AgPdPt con núcleo de Au de 20 nm.

En el espectro mostrado en la Figura 15 se observa que la adición de Ag, Pd y Pt elimina la banda LSPR característica de los NCs de Au, debido que los metales que recubren modifican el plasmón del Au. A 300 nm se mantiene la banda correspondiente al ácido ascórbico utilizado en la síntesis. Si bien en este caso no es posible aplicar la ley de Beer-Lambert (Ecuación 7) para determinar la concentración de las partículas, se optó por medir el espectro inmediatamente después de la síntesis. Dado que la concentración de nanopartículas era de 150 μM , se atribuyó la absorbancia medida a 400 nm a dicha concentración. Posteriormente, tras los lavados y concentraciones, se midió nuevamente el espectro y se determinó la nueva concentración de las partículas mediante una regla de tres simple, comparando los valores de absorbancia antes y después del lavado.

3.1.1.6 Espectros UV-vis-NIR de NCs de Au@AgPdPt a partir de AuNSs de 50 nm

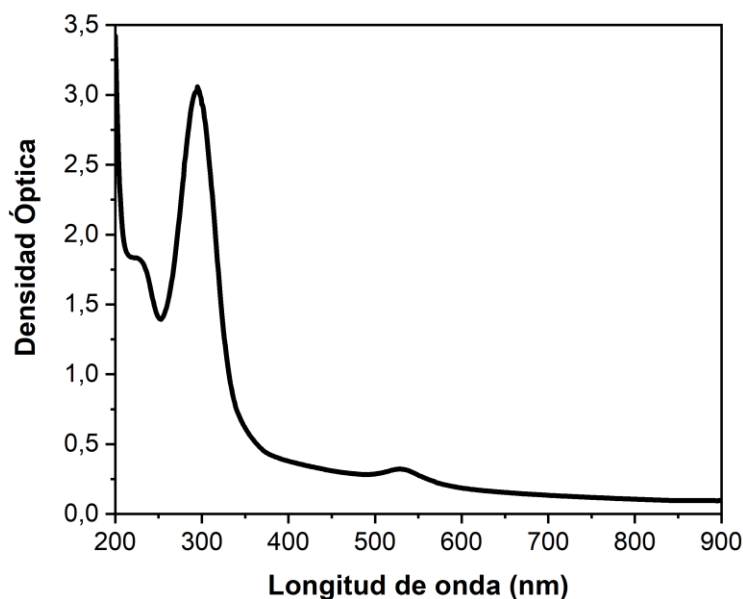


Figura 16: Espectro UV-vis-NIR de NCs de Au@AgPdPt con núcleo de Au de 50 nm.

En el espectro de la Figura 16 se observa que la banda LSPR a aproximadamente 520 nm aún es visible. Esto indica que, a pesar de la deposición de Ag, Pd y Pt sobre los NCs de Au, la banda plasmónica característica no desaparece completamente. Este resultado podría deberse a que el recubrimiento metálico no se realizó de manera completa o, alternativamente, a que el tamaño relativamente grande de las partículas hace que mantengan su respuesta plasmónica incluso luego de la deposición de los otros metales. Además, se observa nuevamente la banda a 300 nm atribuida al ácido ascórbico presente en la síntesis.

3.1.1.7 Espectros UV-vis-NIR de la transferencia de NCs a etilenglicol

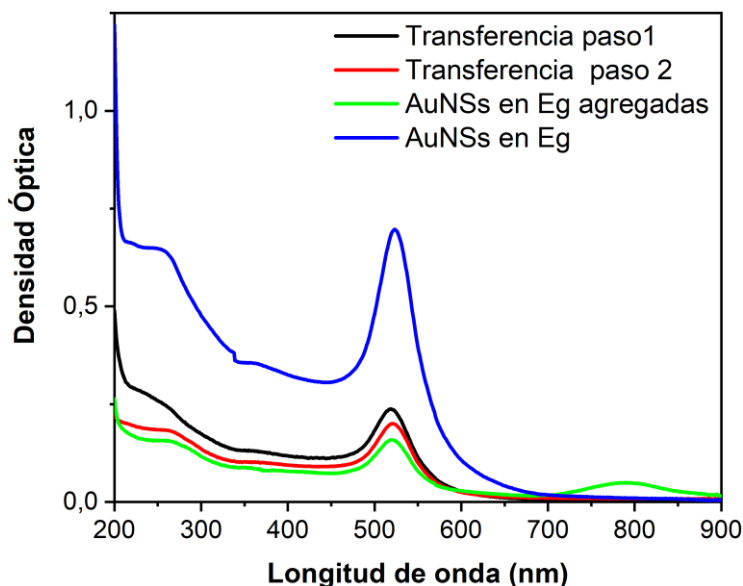


Figura 17: Espectros UV-vis-NIR correspondientes a los diferentes pasos en la transferencia de los NCs desde CTAC a EG. En los espectros 1 (negro) y 2 (rojo), los NCs se encuentran en una disolución acuosa de PDDAC al 0,1 %. En los otros dos casos, las partículas ya han sido transferidas a EG: en el espectro verde se observa agregación, mientras que en el azul los NCs permanecen bien dispersas.

En el espectro de la Figura 17 se observan las mediciones tomadas en los distintos pasos del proceso de transferencia de los NCs desde CTAC a EG. En el primer paso, las nanopartículas permanecieron toda la noche en una disolución acuosa de PDDAC al 0,1 %, luego se centrifugaron y se reemplazó el sobrenadante por la misma disolución. El segundo paso es análogo al primero; sin embargo, en este punto la concentración de CTAC en la disolución ya es muy baja, por lo que existe un riesgo considerable de agregación. Por este motivo, medir el espectro en este paso es fundamental para verificar que las partículas permanezcan dispersas.

El último paso consiste en una centrifugación final para retirar el sobrenadante y agregar gota a gota una disolución de EG que contiene PDDAC al 0,1 %, mientras se agita constantemente. Este paso también es crítico, ya que, si ocurre agregación, el espectro presenta una banda LSPR característica alrededor de los 800 nm (espectro verde en la Figura 17). Cuando la transferencia se realiza correctamente, el espectro corresponde al registrado con la leyenda inferior (espectro azul en la Figura 17), donde los NCs ya se encuentran bien dispersos en EG.

Cabe destacar que, en el caso de la transferencia de las partículas núcleo@corteza Au@AgPdPt, no se realizaron mediciones espectroscópicas para monitorear el proceso, dado que estas partículas no presentan plasmón y, por lo tanto, los cambios debidos a una posible agregación no pueden detectarse mediante esta técnica. Esto supuso un desafío adicional, ya que la única forma de confirmar la correcta transferencia era mediante la caracterización posterior en TEM, una vez realizados los recubrimientos (ver sección 3.1.2).

3.1.1.8 Espectros UV-vis-NIR de NCs de Au@AgPdPt@IrRhRu

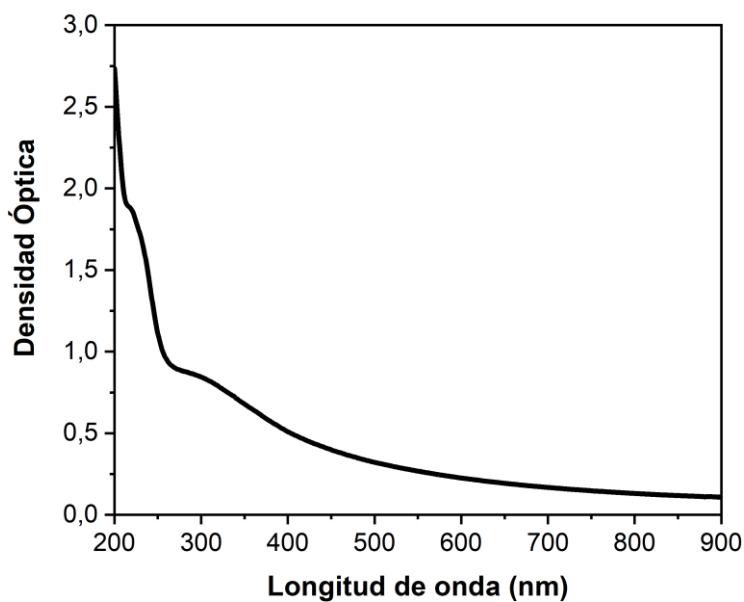


Figura 18: Espectro UV-vis-NIR de NCs de Au@AgPdPt@IrRhRu.

En la Figura 18 se presenta el espectro correspondiente a las partículas núcleo@corteza@corteza Au@AgPdPt@IrRhRu. Se observa que, al incorporar los metales Ir, Rh y Ru, la absorbancia en el rango de 250 a 500 nm aumenta notablemente. La modificación del espectro respecto al registrado para las partículas Au@AgPdPt sugiere que efectivamente estos nuevos metales se han adherido a la superficie de los NCs. Para confirmar este resultado, las muestras se caracterizaron mediante TEM.

3.1.1.9 Espectros UV-vis-NIR de NCs de Au@AgPdPt@Ir

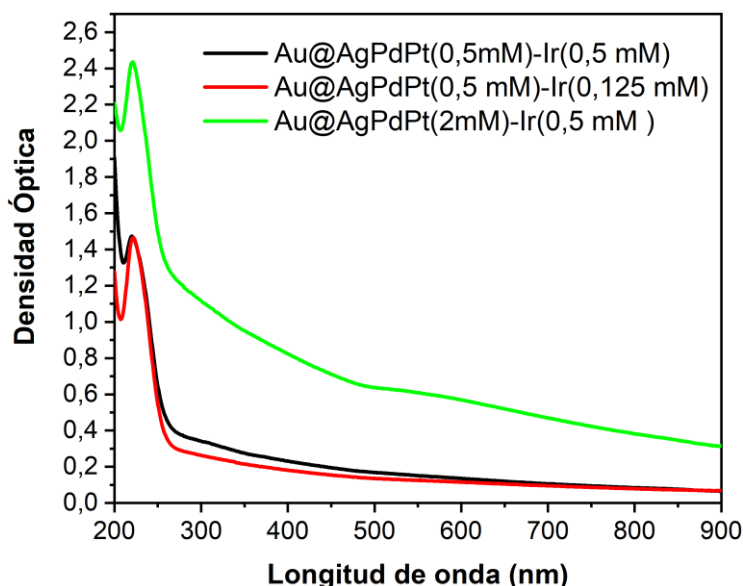


Figura 19: Espectros UV-vis-NIR de los NCs de Au@AgPdPt@Ir con diferentes relaciones entre semillas y precursores: 1:1 (en negro), 4:1 con menos precursor de Ir (en rojo) y 4:1 con más concentración de semillas (en verde).

En la Figura 19 se presentan los espectros UV-vis-NIR obtenidos tras las síntesis de recubrimientos de Ir, realizadas con diferentes relaciones entre las semillas (Au@AgPdPt) y el precursor de Ir³⁺ (Tabla 8). Se observa que la absorbancia aumenta en el caso donde la concentración total de metales es mayor, mientras que es menor cuando dicha concentración disminuye. Además, reducir al 25% la cantidad de precursor de Ir no genera un cambio tan significativo en la absorbancia como sí lo hace el aumento en la concentración de las semillas multimetálicas. Esto se debe a que las partículas resultantes son de mayor tamaño dado que la adherencia es más significativa.

3.1.1.10 Espectros UV-vis-NIR de NCs de AuAgPdPtIrRhRu

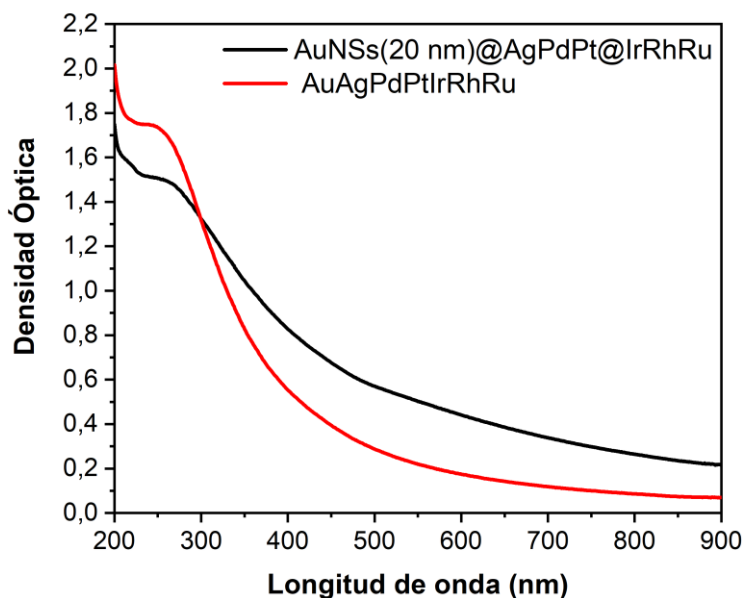


Figura 20: Espectro UV-vis-NIR de NCs de AuAgPdPtIrRhRu antes (negro) y después (rojo) de la irradiación con láser de nanosegundos.

Para finalizar esta sección, en la Figura 20, se ve cómo la irradiación de las partículas con pulsos láser de nanosegundos afecta el espectro. En el espectro medido antes de irradiar, se buscaba obtener una absorbancia cercana a 0,5 a 532 nm, que es la longitud de onda del láser. Tras la irradiación, se observa que la absorbancia es mayor a bajas longitudes de onda, disminuyendo significativamente a altas longitudes de onda. De hecho, esto explicaría el cambio de coloración de las partículas que se observa en la Figura 7.

Es importante destacar que cuando se escribe Au@AgPdPt@IrRhRu, se hace referencia a las partículas con estructura núcleo@corteza@corteza antes de la irradiación láser, es decir, un núcleo de Au recubierto primero con Ag, Pd y Pt, y luego con Ir, Rh y Ru, manteniendo su arquitectura definida. En cambio, cuando se las nombra como AuAgPdPtIrRhRu, sin la notación núcleo@corteza, se refiere a las partículas después de la irradiación, ya que tras el tratamiento láser los recubrimientos metálicos se redistribuyen y mezclan, perdiendo la estructura ordenada y generando partículas multimetálicas donde todos los metales se encuentran mezclados.

3.1.2 Microscopía electrónica de transmisión

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) es una técnica avanzada de caracterización utilizada para estudiar materiales a nivel micrométrico y nanométrico. Su principio se basa en la interacción de un haz de electrones altamente energético con una muestra ultrafina, lo que permite obtener imágenes con una resolución mucho mayor que la de los microscopios ópticos.

En particular, los electrones transmitidos al interactuar la muestra dan información acerca de la morfología de las partículas, así como proveen una idea cualitativa de la distribución elemental puesto que los elementos más pesados se observan más oscuros porque absorben mayor intensidad del haz.

Para la preparación de muestras para TEM, las partículas se centrifugan para concentrarlas en el fondo de un Eppendorf. Posteriormente, se reemplaza el sobrenadante por CTAC 1 mM, repitiendo este proceso un total de tres veces. A continuación, se toma una alícuota de la muestra concentrada con una micropipeta y se deposita sobre una rejilla de cobre recubierta con carbono de 3 mm de diámetro. Se deja secar y, si se requiere aplicar otra alícuota, se coloca en una región diferente de la rejilla, asegurándose de que las gotas no se superpongan.

Para la realización de este trabajo se tomaron imágenes en dos microscopios diferentes, debido a que el primero tuvo algunas dificultades técnicas durante el transcurso del trabajo. El primer microscopio es el JEOL JEM 1400 con una resolución de 0,38 nm entre puntos y 0,2 nm entre líneas y la tensión de aceleración es de 40 kV a 120 kV. Por otro lado, el segundo es el JEOL JEM 2100 con una resolución de 0,25 nm y cuya tensión de aceleración es de 200 kV. Ambos equipos permiten modo TEM y STEM y cuentan con un sensor para realizar caracterización elemental por Espectroscopia dispersiva de rayos X de la marca Oxford modelo X-Max.

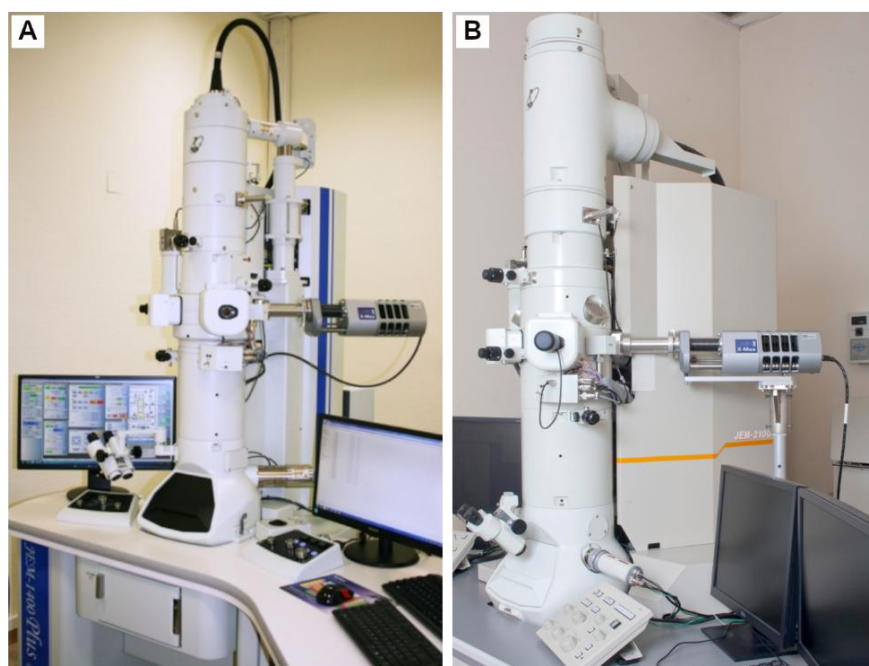


Figura 21: A) Microscopio JEOL JEM 1400. B) Microscopio JEOL JEM 2100. Ambos equipos han sido utilizados para la obtención de imágenes de este trabajo.

Luego de tomar las imágenes se realizaron mediciones con el programa ImageJ para medir el diámetro de las partículas y además se hicieron Histogramas para poder realizar un análisis estadístico del tamaño de las partículas.

3.1.2.1 Análisis de TEM de AuNSs de 20 nm sobrecrecidas desde nanovarillas

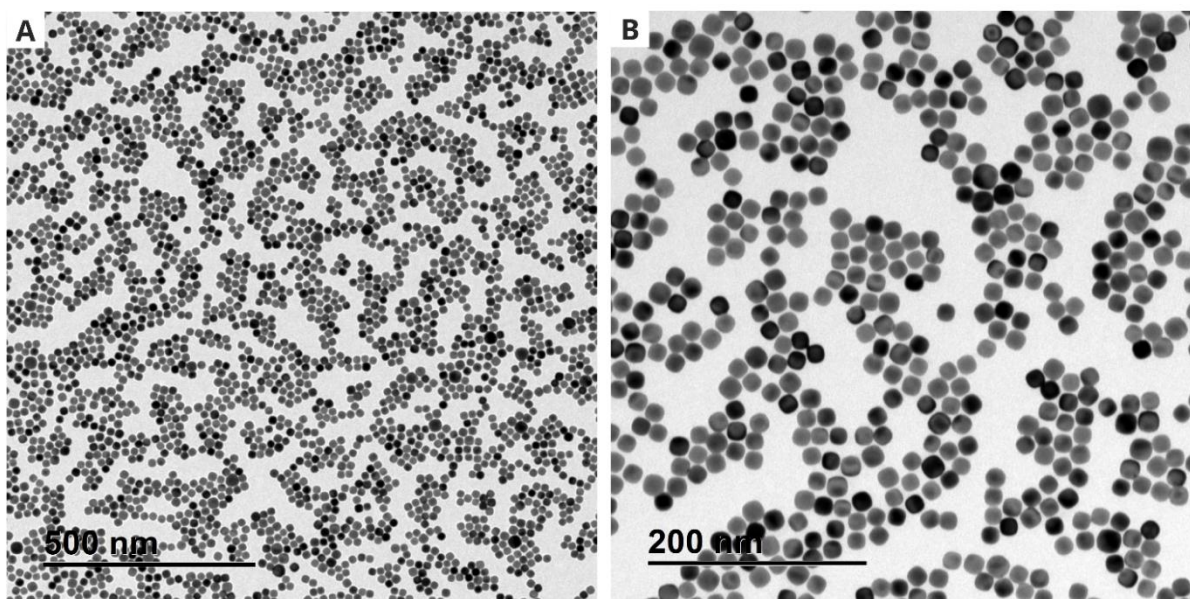


Figura 22: Imágenes de TEM de AuNSs de 20 nm, monocristalinas, obtenidas con magnificaciones de A) 8000X y B) 20000X.

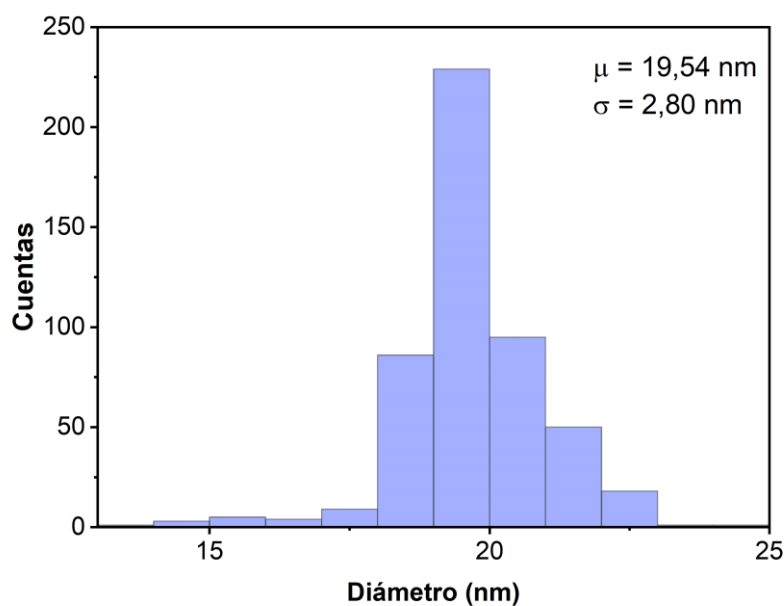


Figura 23: Histograma de los diámetros de las AuNSs de 20 nm sobrecrecidas desde nanovarillas.

Como se observa en las imágenes de TEM de la Figura 22 y en el histograma de la Figura 23, los NCs presentan una muy buena monodispersidad, con un diámetro de 20 ± 3 nm. Este cambio morfológico, desde semillas con forma de varillas hacia esferas, se debe a que la plata actúa como agente inhibidor del crecimiento en ciertos planos cristalográficos, favoreciendo la formación de NCs esféricos.

3.1.2.2 Análisis de TEM de AuNSs de 20 nm sobrecrecidas desde AuNSs de 12 nm

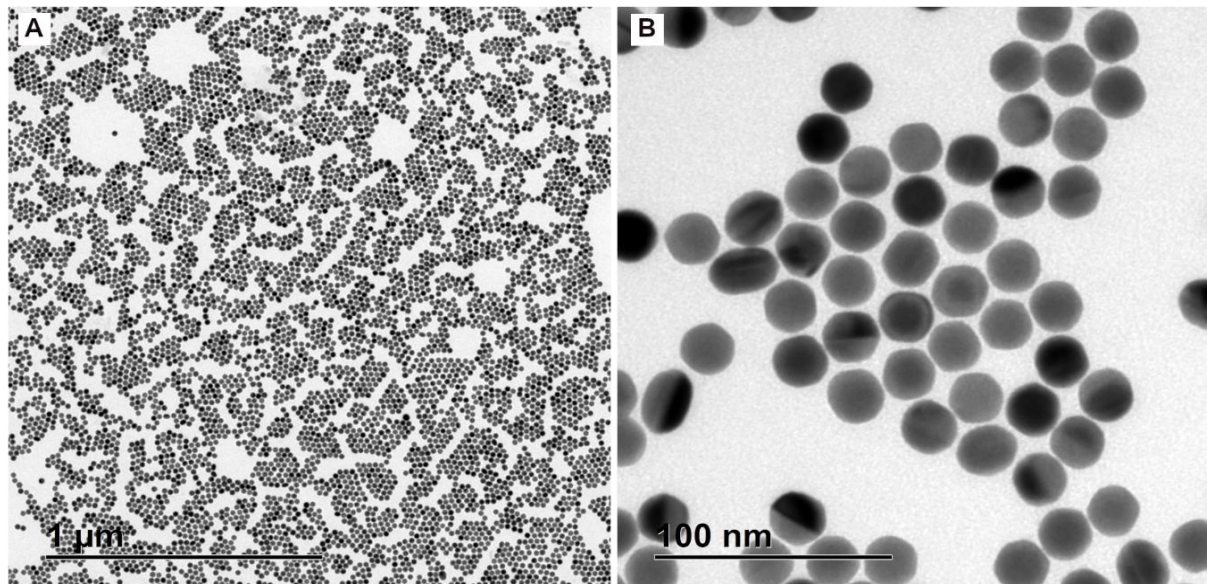


Figura 24: Imágenes de TEM de AuNSs de 20 nm sobrecrecidas, obtenidas con magnificaciones de A) 5000X y B) 50000X.

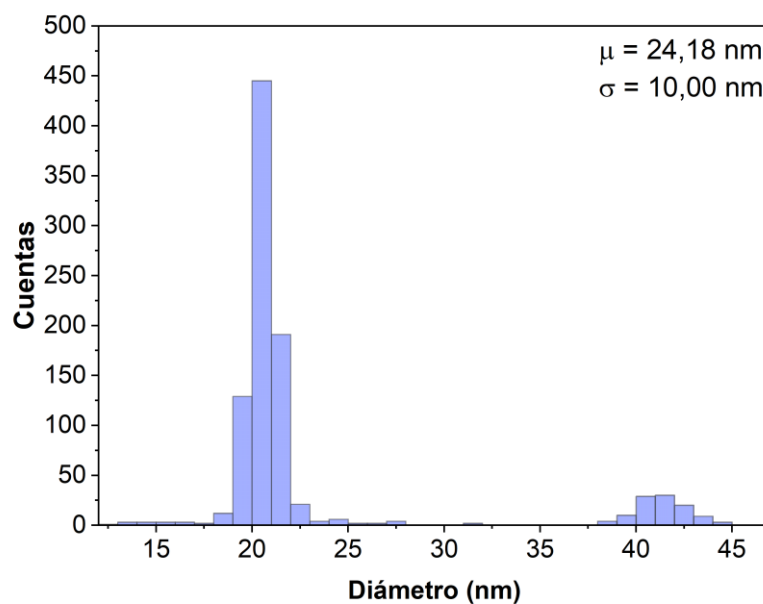


Figura 25: Histograma de los diámetros de las AuNSs de 20 nm sobrecrecidas desde AuNSs de 12 nm.

En las imágenes de TEM de la Figura 24 se observa que los NCs presentan una buena monodispersidad. Aunque la distribución de diámetros de estas partículas (Figura 25), con un tamaño promedio de 24 ± 10 nm, muestra dos poblaciones y esto se debe a que presentan cierta excentricidad en una de sus direcciones. Sin embargo, este método de síntesis es más sencillo de escalar a volúmenes grandes. Los NCs obtenidos en esta síntesis, realizada a un volumen de 700

mL, se utilizaron en todos los procesos de síntesis que requerían partículas de aproximadamente 20 nm, actuando como semillas en dichos procedimientos.

Además, este aumento en el desvío estándar del diámetro podría estar relacionado con la morfología alargada de las partículas ya que, al medirlas de manera aleatoria, en algunos casos se registra su dimensión mayor y en otros, la menor.

3.1.2.3 *Análisis de TEM de AuNCs de 60 nm sobrecrecidos desde AuNSs de 12 nm*

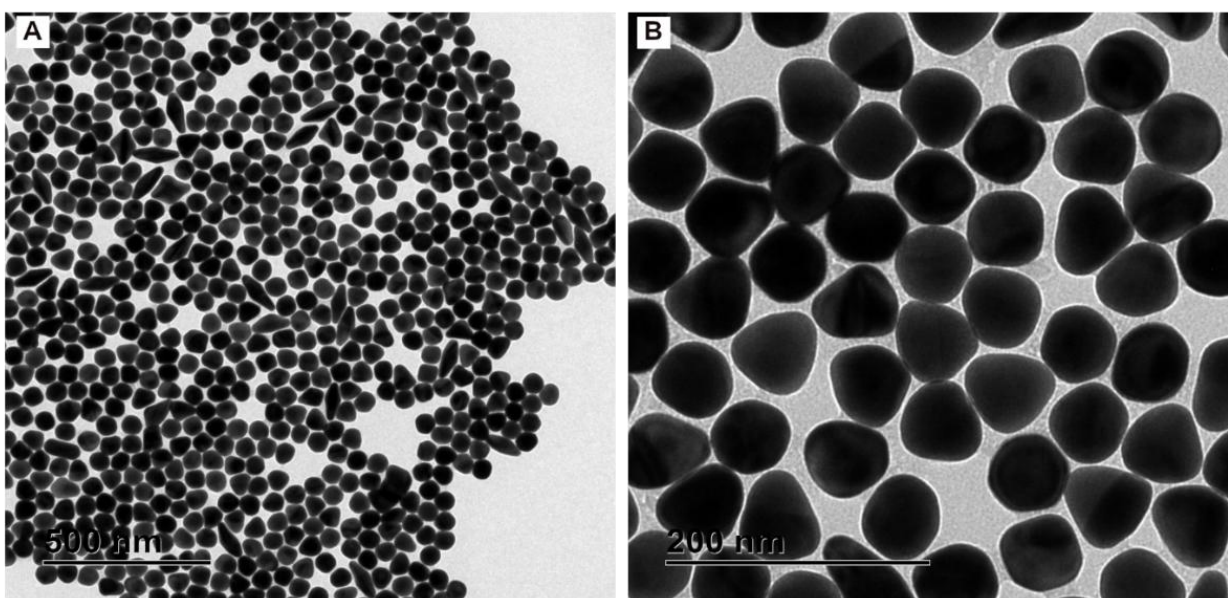


Figura 26: Imágenes de TEM de los AuNCs de 60 nm sobrecrecidos desde AuNSs de 12nm, obtenidas con magnificaciones de A) 6000X y B) 25000X.

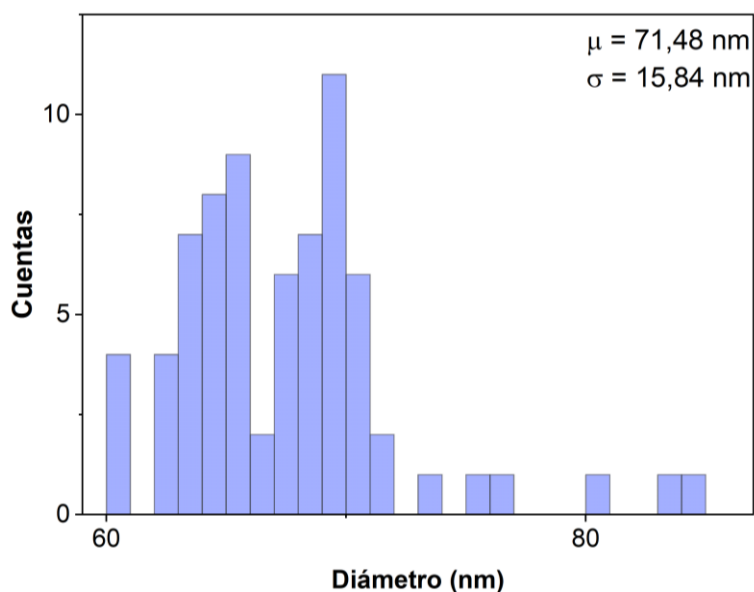


Figura 27: Histograma de los diámetros de AuNCs de 60 nm sobrecrecidos desde AuNSs de 12nm.

Se puede observar en las imágenes de TEM de la Figura 26 la presencia de NCs de diferentes morfologías como nanopartículas facetadas y bipirámides, con lo cual se confirma lo analizado del espectro UV-vis-NIR correspondiente (Figura 13). Esto provoca que la distribución de tamaños sea más ancha presentando un tamaño de 72 ± 16 nm. Por este motivo, se realizó la oxidación química de los NCs asistido por NaBr.

3.1.2.4 *Análisis de TEM de AuNSs de 50 nm tras el proceso de oxidación*

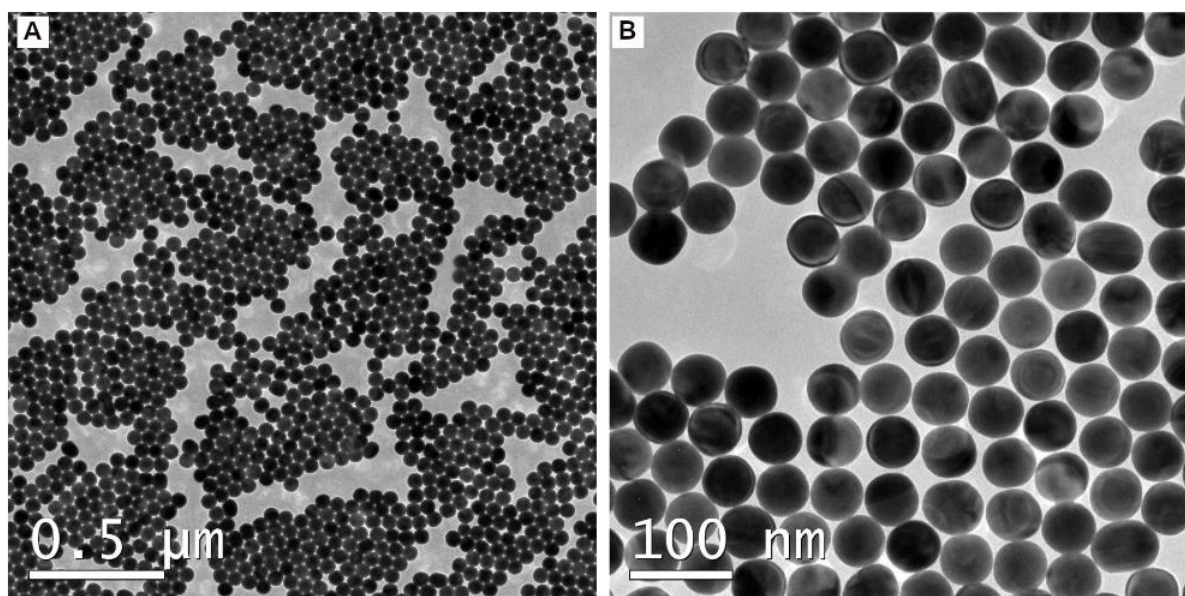


Figura 28: Imágenes de TEM de AuNSs de 50 nm tras la oxidación con NaBr, obtenidas con magnificaciones de A) 8000X y B) 30000X.

En la Figura 28 se observan las imágenes de TEM que muestran cómo los NCs disminuyeron su tamaño y homogeneizaron su forma tras el proceso de oxidación. Ya no se observan partículas con morfología bipiramidal, lo que explica la desaparición de la banda a 700 nm en el espectro UV-vis-NIR correspondiente (Figura 12), dado que dicho pico estaba asociado a estas morfologías. Además, el histograma de la Figura 29 evidencia la disminución en el diámetro de los NCs, que pasaron a presentar un tamaño promedio de 53 ± 8 nm. Por lo tanto, se logró obtener una buena monodispersidad en la muestra tras la oxidación.

3.1.2.5 Análisis de TEM de NCs de Au@AgPdPt con núcleos de Au de 20 nm

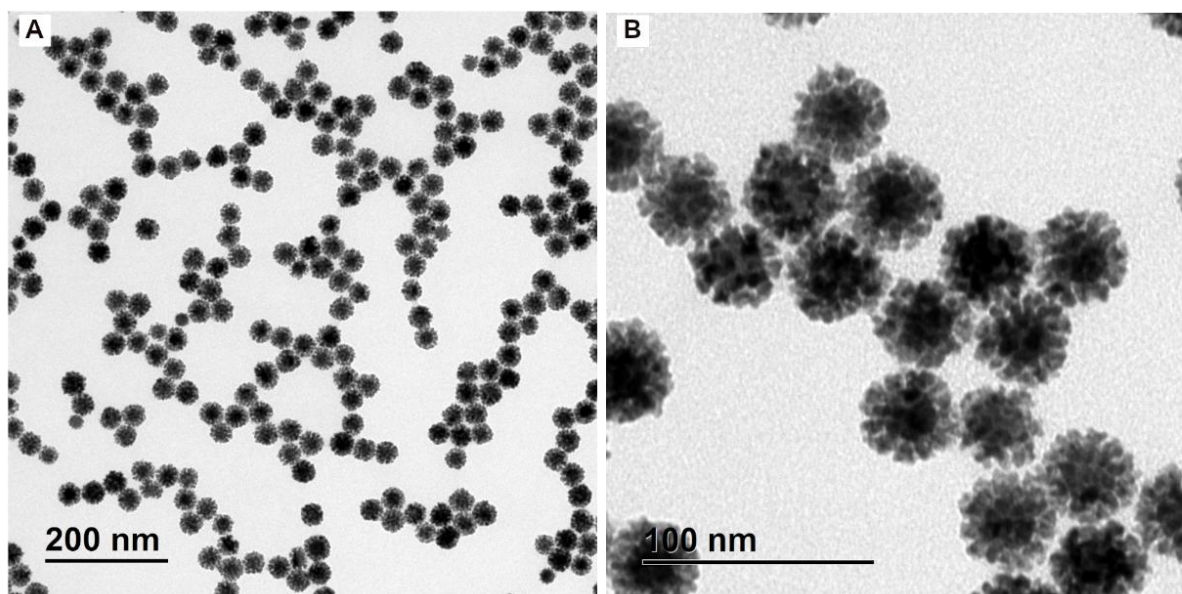


Figura 30: Imágenes obtenidas con TEM de NCs de Au@AgPdPt con núcleos de Au de 20 nm, obtenidas con magnificaciones de A) 12000X y B) 50000X.

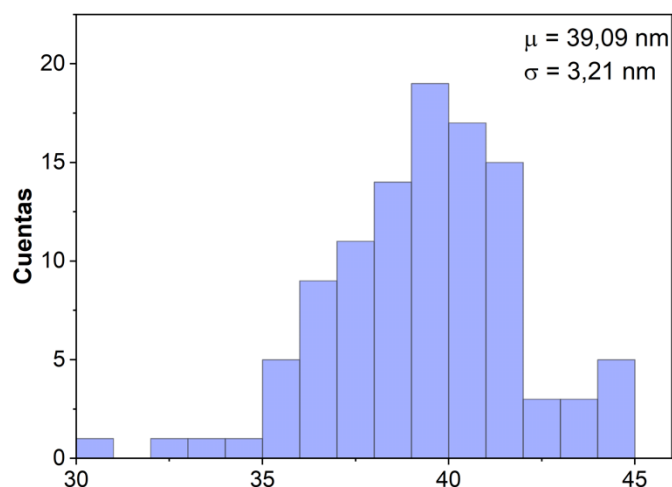


Figura 31: Histogramas de los diámetros de NCs de @AgPdPt NCs con núcleos de Au de 20 nm.

En cuanto a la morfología, las imágenes de TEM de la Figura 30 muestran la formación de NCs núcleo@corteza, donde se observa el núcleo de Au rodeado por un recubrimiento dendrítico formado por los otros metales. En la Figura 31, correspondiente al histograma de diámetros de Au@AgPdPt NCs con núcleos de Au de 20 nm, se observa que sus dimensiones se duplicaron, alcanzando un diámetro promedio de 39 ± 3 nm. Este aumento de tamaño sugiere que los metales de la corteza se adhirieron a los NCs de Au. Sin embargo, fue necesario corroborarlo mediante otras técnicas de caracterización, como EDX, para determinar su composición.

3.1.2.6 Análisis de TEM de NCs de Au@AgPdPt con núcleos de Au de 50 nm

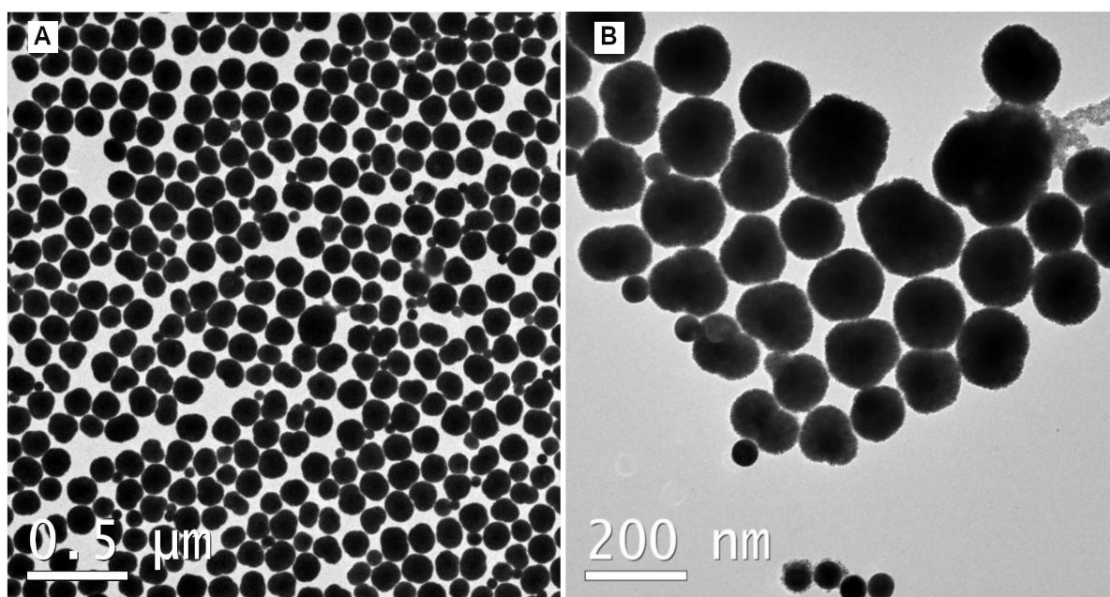


Figura 32: Imágenes de TEM de NCs de Au@AgPdPt con núcleos de Au de 50 nm, obtenidas a partir de magnificaciones de A) 6000X y B) 15000X.

Estos NCs evidencian una gran dispersión de tamaños, atribuida a la autonucleación de los precursores metálicos en el medio de reacción, lo que provoca que no sólo se depositen sobre las semillas, sino que también nucleen de manera homogénea en disolución (Figura 32). Para evitar este efecto, se intentó disminuir la temperatura de síntesis, realizando el procedimiento a temperatura ambiente en lugar de a 65 °C. Sin embargo, los resultados obtenidos fueron similares a los anteriores.

Otra estrategia para reducir la fuerza impulsora de la reacción de autonucleación consiste en el método de 'syringe pump' que consiste en agregar los precursores de manera lenta durante un tiempo controlado de manera tal que se pase el punto de sobresaturación para que los metales se depositen sobre los NCs sin autonuclear. De esta forma, se mantendría la sobresaturación necesaria para favorecer la nucleación heterogénea sobre los NCs de Au que actúan como semillas, sin alcanzar la sobresaturación crítica que induce la autonucleación homogénea¹⁰. No obstante, este método no pudo ser implementado por falta de tiempo.

3.1.2.7 Análisis de TEM de NCs de Au@Rh con núcleos de Au de 20 nm

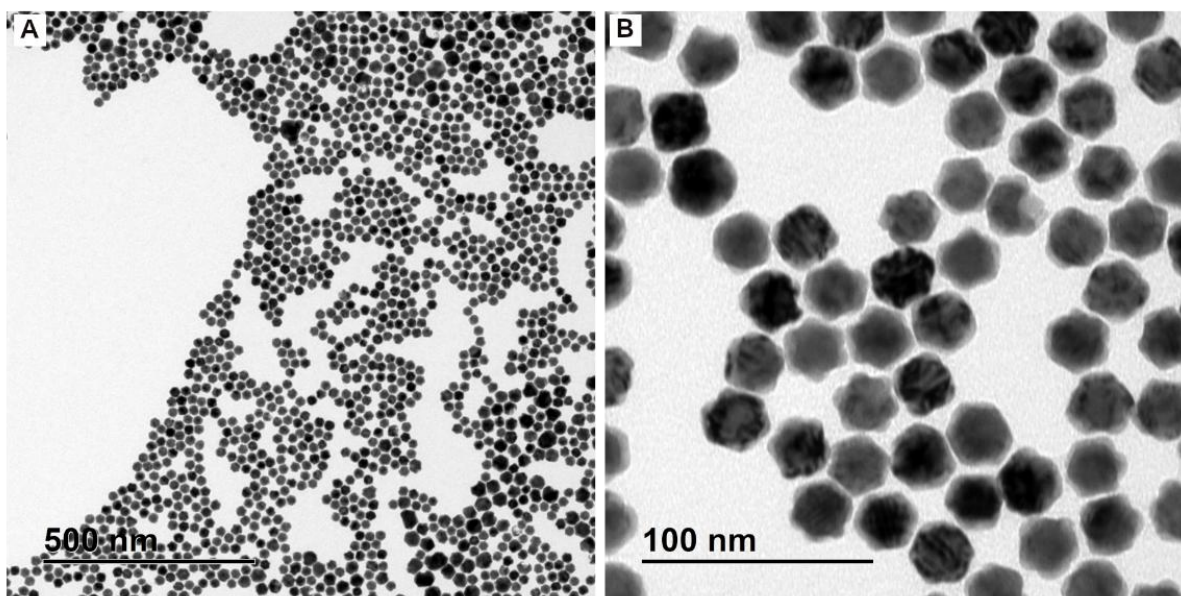


Figura 33: Imágenes de TEM de las partículas núcleo@corteza Au@Rh a 160 °C magnificaciones de A) 8000X y B) 50000X.

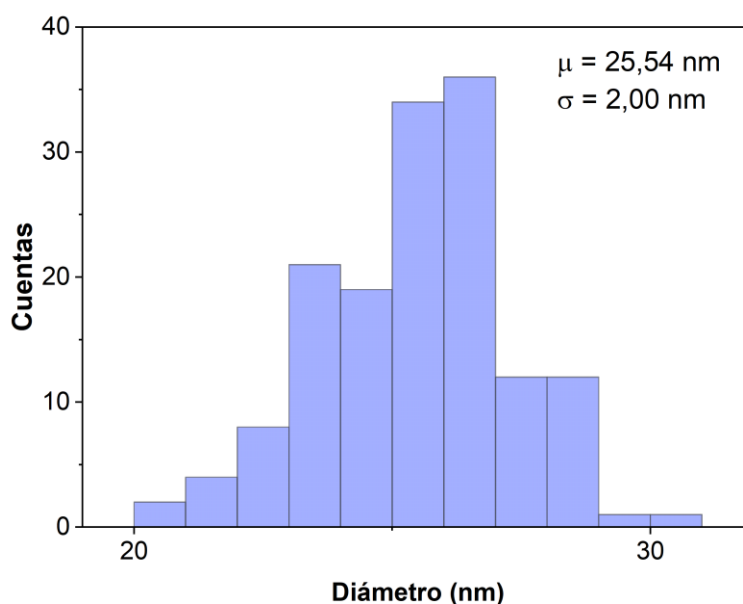


Figura 34: Histograma de los diámetros de las partículas núcleo@corteza Au@Rh a 160 °C.

En la Figura 33 se puede observar un pequeño crecimiento en el diámetro de los NCs correspondientes a los recubrimientos sintetizados a 160 °C. El histograma de la Figura 34 confirma que el diámetro promedio de los NCs es de 26 ± 2 nm. Esto indica que hubo una pobre adherencia del Rh sobre los NCs de Au, dado que el aumento de tamaño fue mínimo.

En cuanto a la morfología, se observa la presencia de finas zonas dendríticas más claras alrededor de los núcleos de Au, las cuales corresponden al Rh depositado.

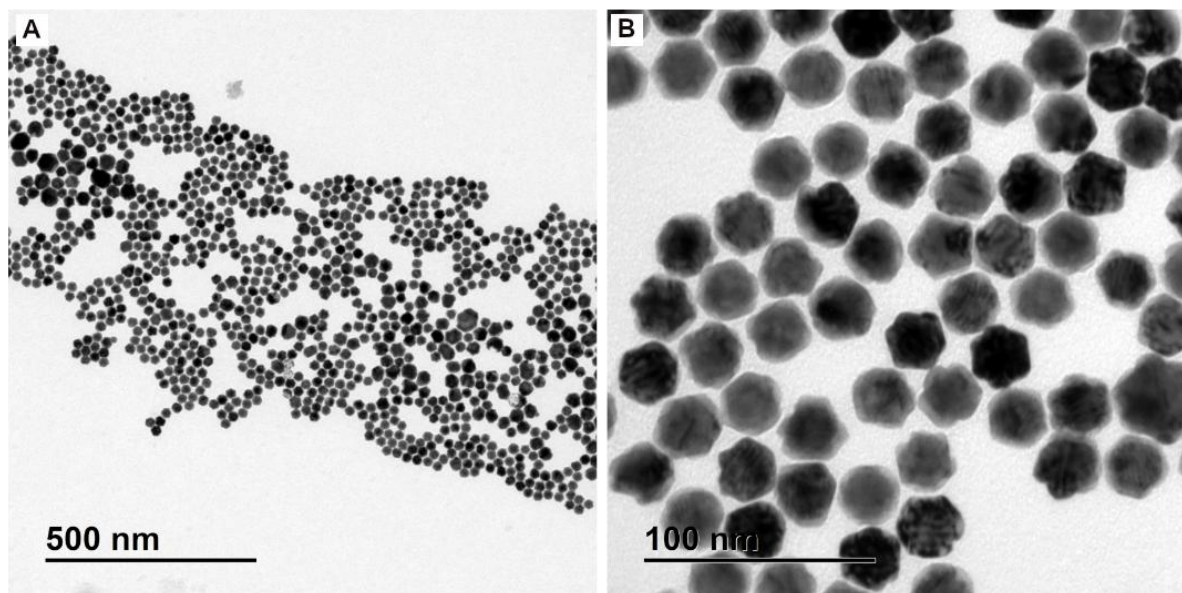


Figura 35: Imágenes de TEM de los NCs de Au@Rh con núcleos de Au de 20 nm, sintetizados a 175 °C, obtenidas con magnificaciones de A) 8000X y B) 50000X.

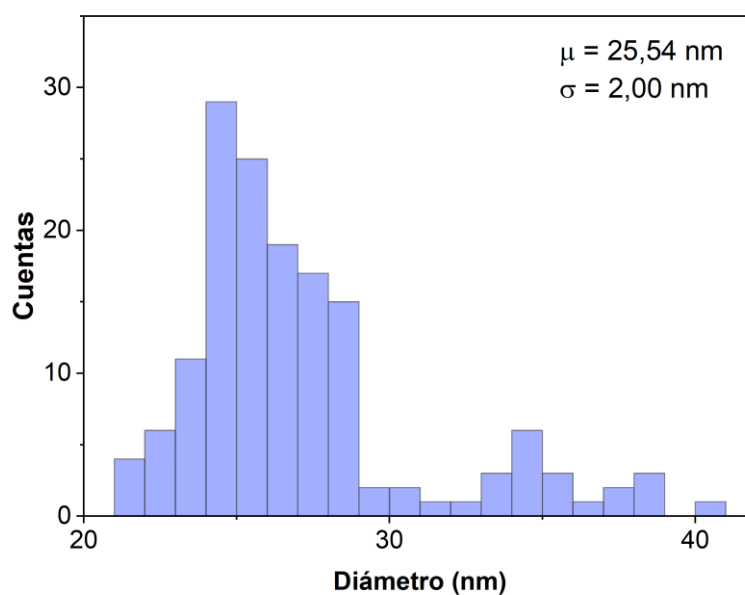


Figura 36: Histograma de los NCs de Au@Rh NCs obtenidos a 175 °C.

En la Figura 35 se observa un aumento en el diámetro de los NCs correspondientes a los recubrimientos sintetizados a 175 °C. El histograma de la Figura 36 confirma que el diámetro promedio de los NCs es de 27 ± 4 nm. Esto indica que hubo una adherencia del Rh sobre los NCs de Au, siendo en este caso ligeramente mejor que la observada a 160 °C.

En cuanto a la morfología, se pueden distinguir finas zonas dendríticas más claras alrededor de los núcleos de Au, correspondientes al Rh depositado.

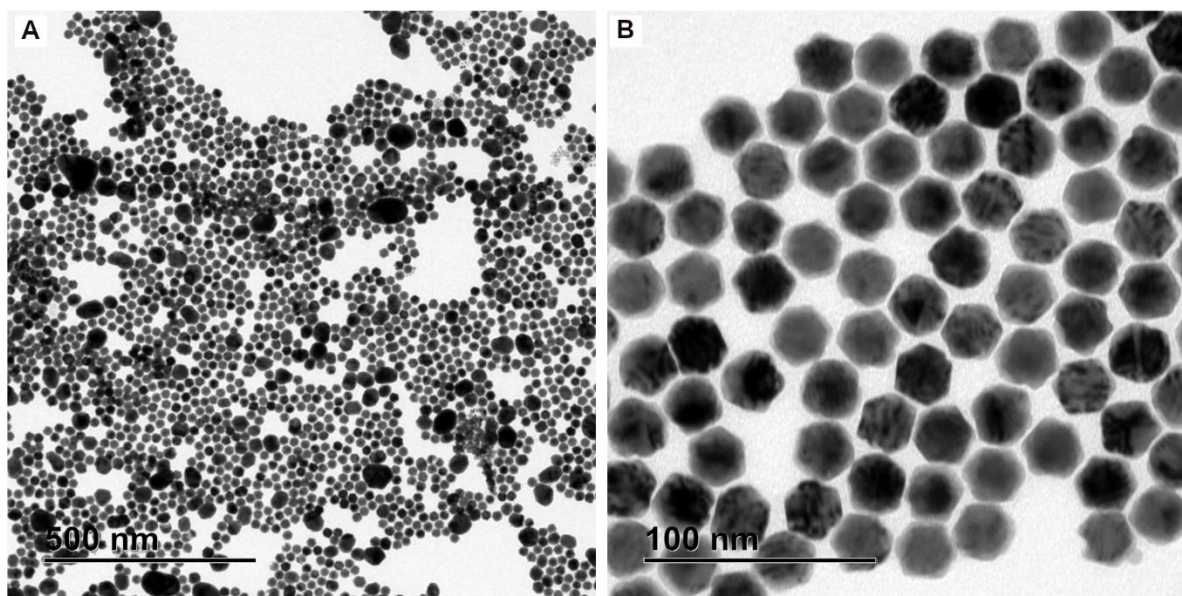


Figura 37: Imágenes de TEM de los NCs de Au@Rh con núcleos de Au de 20 nm, sintetizados a 190 °C, obtenidas con magnificaciones de A) 8000X y B) 50000X.

En la Figura 37 se puede observar un crecimiento de diámetro para los recubrimientos sintetizados a 190 °C. Se observa un crecimiento anómalo importante de los NCs, es decir que se observan partículas de mayor tamaño en la Figura 37 A). Esto indica un control escaso sobre el tamaño de las partículas con estas condiciones de síntesis.

3.1.2.8 Análisis de TEM de NCs de Au@Ru con núcleos de Au de 20 nm

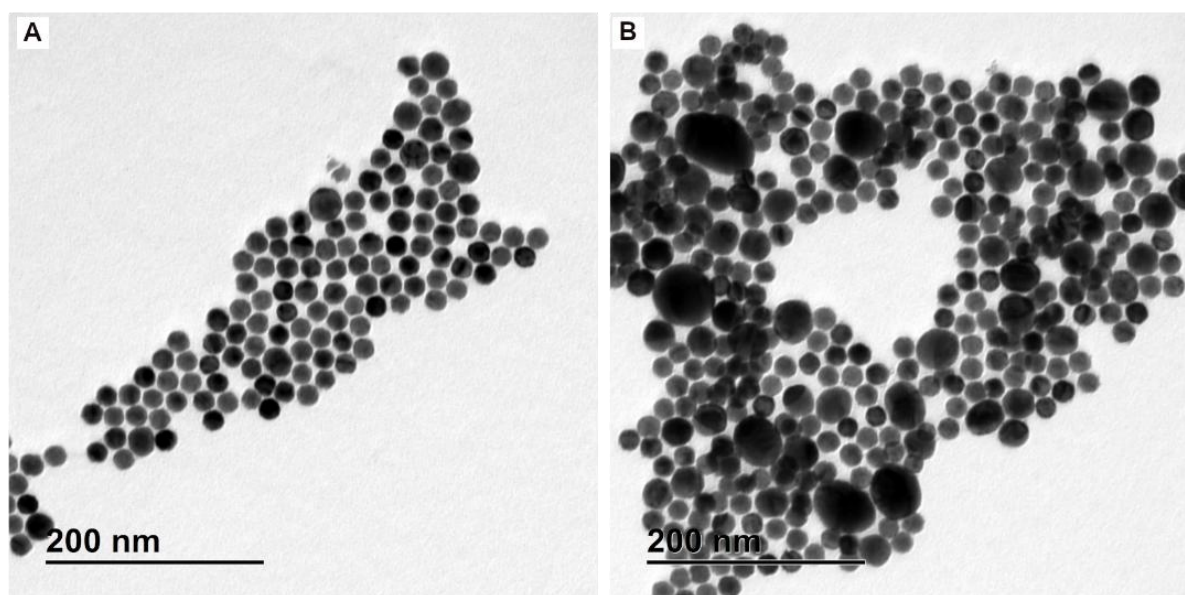


Figura 38: Imágenes de TEM de NCs de Au@Ru, obtenidas con una magnificación de 20000X a A) 175 °C y B) 190 °C.

En las imágenes de TEM se puede ver la síntesis de los recubrimientos de Ru a 175 °C y 190 °C. Si bien a 175 °C se ve prometedor, en muchos casos a esta temperatura no se formaba la corteza de Ru puesto que el color de la disolución coloidal no cambiaba (Figura 6), y en caso de cambiar, se producían fenómenos de agregación. Se hicieron distintas pruebas cambiando la cantidad de PDDAC y el tipo de PDDAC utilizado (se probó con PDDAC líquido y sólido), sin embargo el resultado obtenido fue similar. Por otro lado, se estudió el efecto de la temperatura de la síntesis, observándose un crecimiento descontrolado de los NCs al aumentar la temperatura.

3.1.2.9 Análisis de TEM de NCs de Au@IrRhRu con núcleos de Au de 20 nm

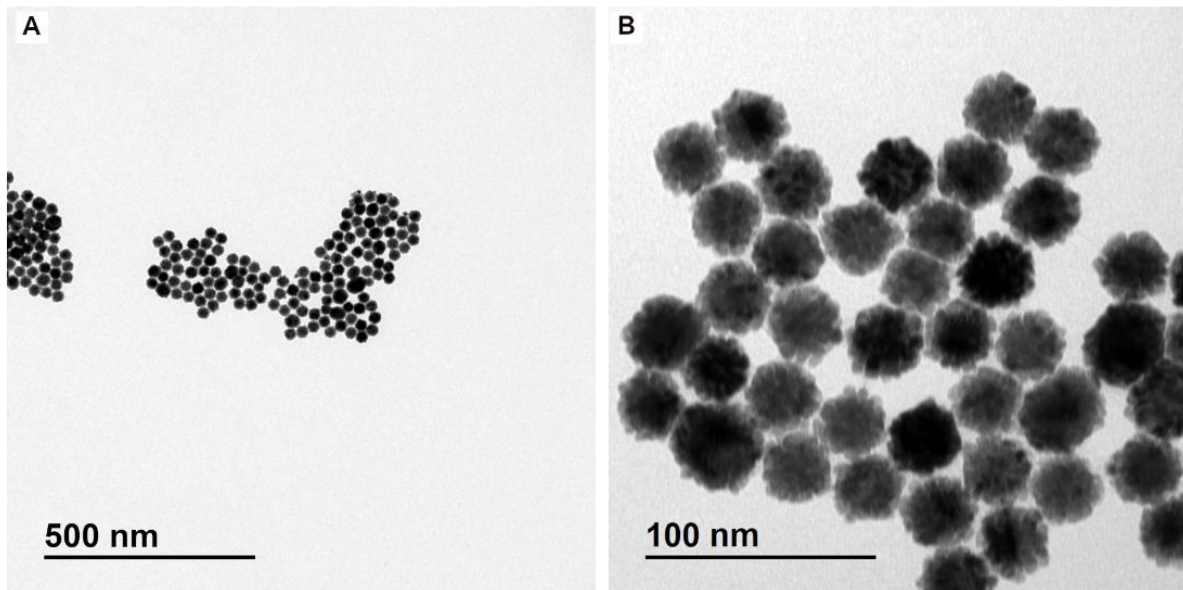


Figura 39: Imágenes de TEM de los NCs de Au@IrRhRu con núcleos de Au de 20 nm, sintetizados a 175 °C, obtenidas con magnificaciones de A) 8000X y B) 50000X.

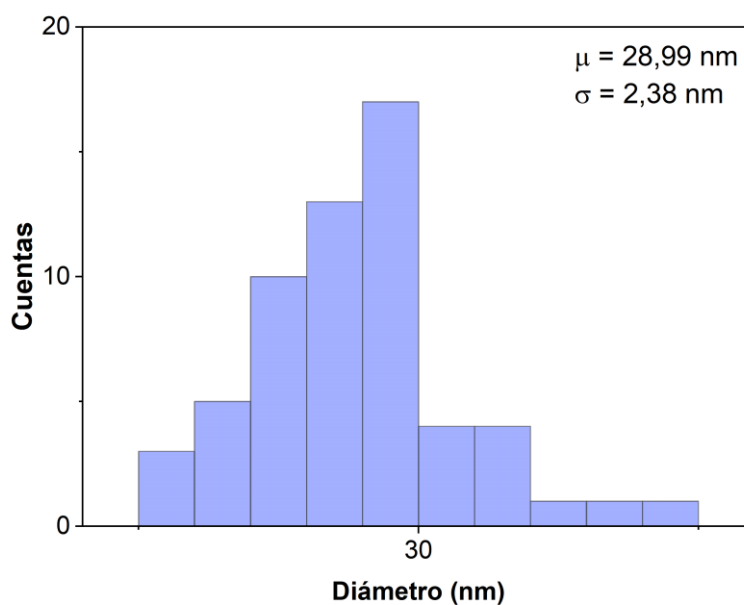


Figura 40: Histograma de los NCs de Au@IrRhRu NCs obtenidos a 175 °C.

Se realizaron pruebas combinando los precursores de los tres metales con el objetivo de obtener recubrimientos trimetálicos. En la Figura 39 se observan las imágenes de TEM de los NCs de Au recubiertas con Ir, Rh y Ru (Au@IrRhRu). El histograma correspondiente indica un aumento poco significativo el diámetro de los NCs con respecto a las de Au originales (Figura 24). El diámetro resultante es de 29 ± 2 nm. Esto sugiere una baja adherencia de los metales a la superficie. Un inconveniente de esta síntesis fue que el detector EDX no funcionó correctamente durante las mediciones, por lo que no se pudo determinar con certeza la composición de los recubrimientos obtenidos.

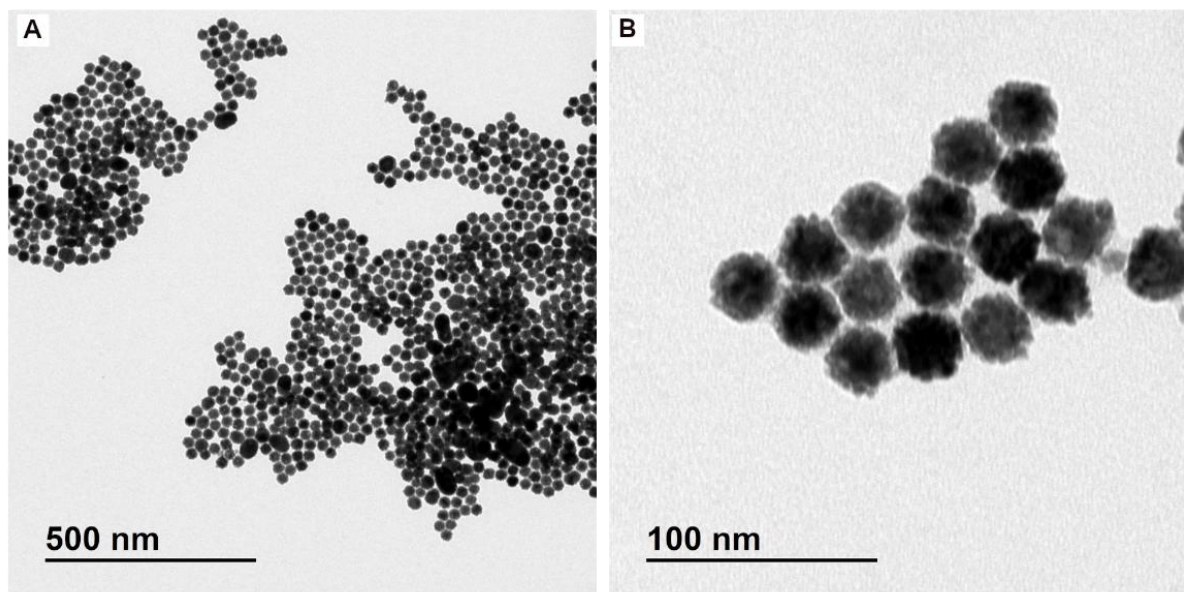


Figura 41: Imágenes de TEM de los NCs de Au@IrRhRu con núcleos de Au de 20 nm, sintetizados a 190 °C, obtenidas con magnificaciones de A) 8000X y B) 50000X.

En la Figura 41 se observan las imágenes de TEM de los NCs de Au@IrRhRu. En este caso, se puede ver que los NCs presentan agregación y que sobre el núcleo de Au se encuentra depositada una corteza dendrítica fina, lo cual indica la adherencia de los metales a la semilla de Au. De manera análoga al caso anterior, al trabajar con este sistema no se pudo realizar el análisis elemental de la corteza debido a que el detector EDX no funcionaba correctamente al realizar las medidas.

3.1.2.10 Análisis de TEM de NCs de Au@AgPdPt@IrRhRu

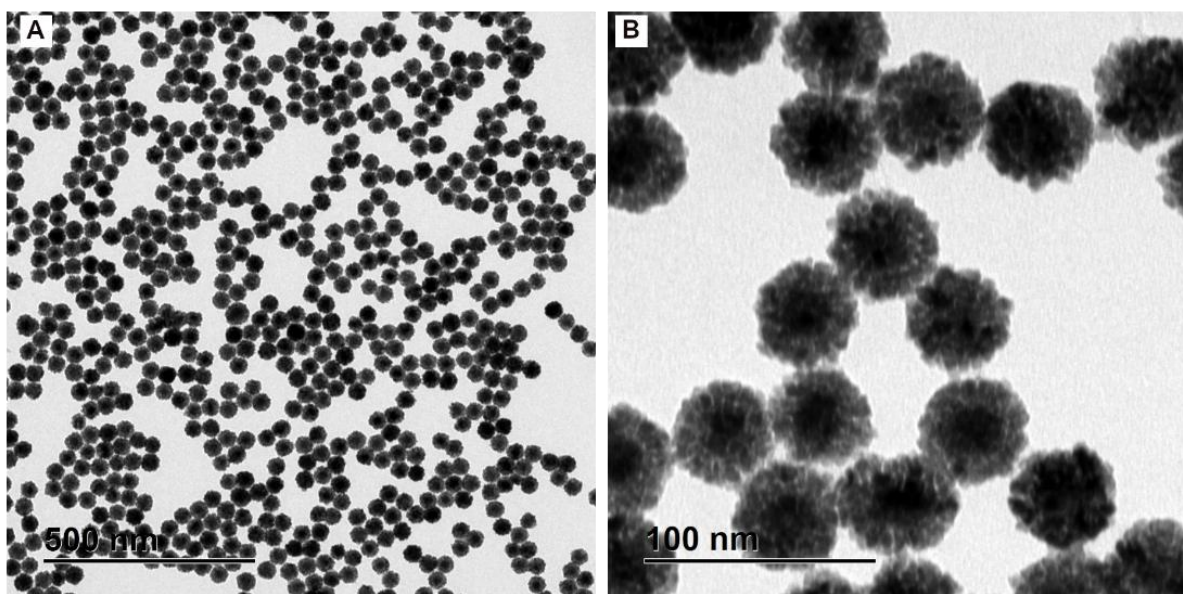


Figura 42: Imágenes de TEM de los NCs de Au@AgPdPt@IrRhRu, obtenidas con magnificaciones de A) 8000X y B) 50000X.

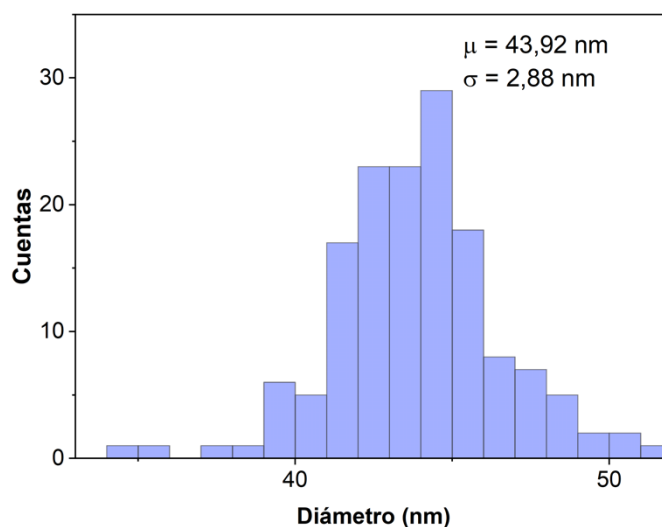


Figura 43: Histograma de los NCs de Au@AgPdPt@IrRhRu obtenidos a 175°C.

En la Figura 42 se pueden observar los NCs de Au@AgPdPt@IrRhRu. Se aprecia la presencia del núcleo, sin embargo, en las imágenes no se puede diferenciar de manera significativa la existencia de las dos cortezas distintas. A su vez, el tamaño de los NCs aumentó, quedando el diámetro en 44 ± 3 nm, lo cual indicaría la adhesión de los metales en la superficie de los NCs que actúan como semillas. Afortunadamente, en este caso sí se pudo realizar la caracterización elemental y el mapeo de la distribución de los elementos.

Sin embargo, estas partículas presentaron algunas complicaciones durante el análisis elemental, por lo que se decidió estudiar un sistema con menor cantidad de metales pero que permitiera obtener la equimolaridad deseada. El sistema elegido implicó suprimir el Rh y el Ru del recubrimiento, ya que la adherencia de estos elementos era baja y en el grupo se había optimizado la adherencia del Ir para obtener concentraciones equimolares de todos los átomos.

3.1.2.11 Análisis de TEM de NCs de AuAgPdPtIrRhRu irradiadas con el láser de ns

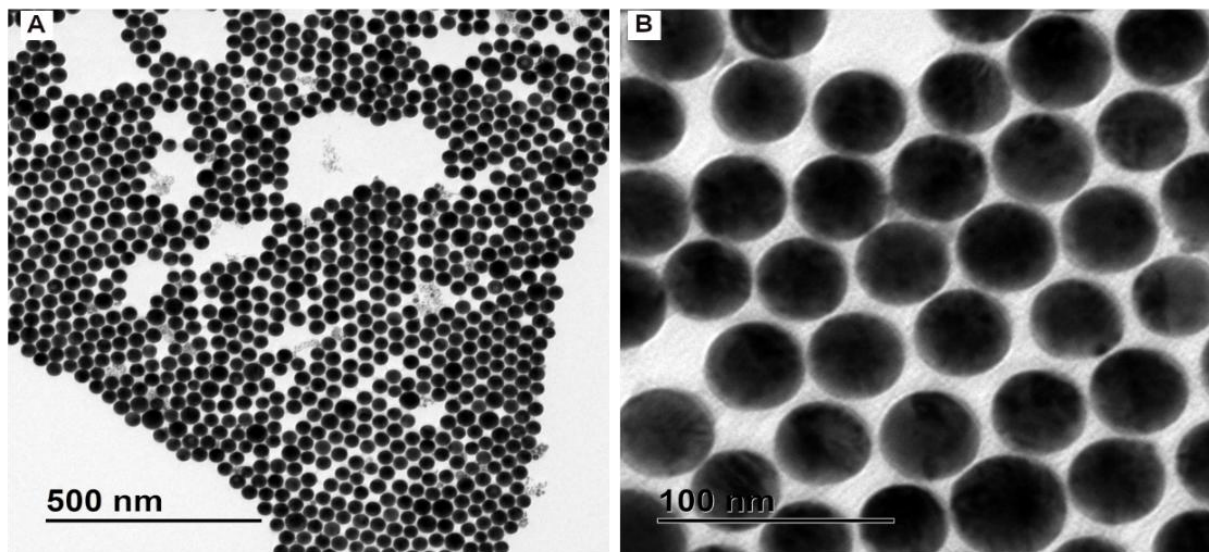


Figura 44: Imágenes de TEM de NCs de AuAgPdPtIrRhRu irradiadas con el láser de nanosegundos, obtenidas con magnificaciones de A) 8000X y B) 50000X.

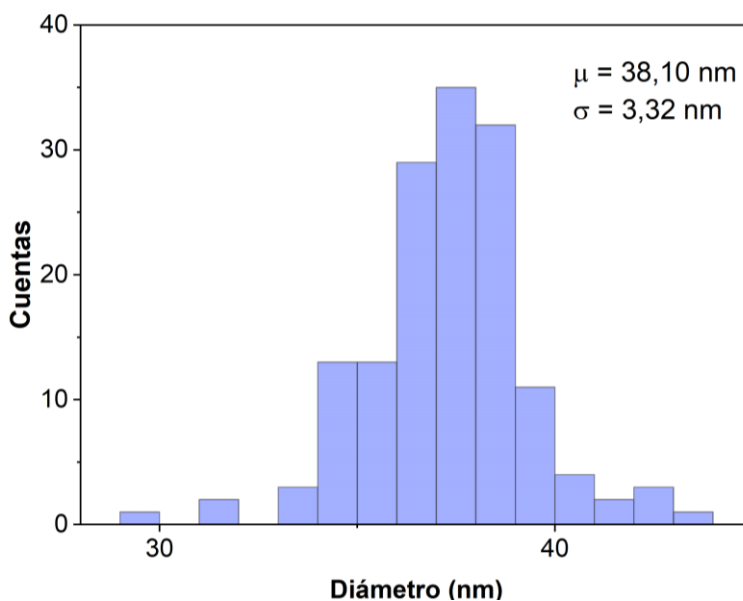


Figura 45: Histograma de los NCs de AuAgPdPt@IrRhRu tras el proceso de irradiación.

En la Figura 44 se pueden ver las imágenes obtenidas por TEM de los NCs heptametálicos tras el proceso de irradiación, junto con la distribución de tamaños en la Figura 45. Por comparación con las Figuras 42 y 43, se observa una disminución en el diámetro de aproximadamente un 15%, quedando el tamaño en 38 ± 3 nm. Además, se puede notar una modificación en la superficie de los NCs, que pasó de ser dendrítica a volverse completamente suave, adoptando una morfología esférica perfecta. La disminución de tamaño parece encontrarse asociada a fenómenos de fragmentación, constatados por aparición de pequeñas nanopartículas en la Figura 44.

Por el motivo mencionado anteriormente, hubiese sido interesante variar la fluencia utilizada durante la irradiación para estudiar cómo este cambio afectaba a los NCs de Au@AgPdPt@IrRhRu. Sin embargo, este estudio no se realizó por falta de tiempo.

3.1.2.12 Análisis de TEM de NCs de Au@AgPdPt@Ir

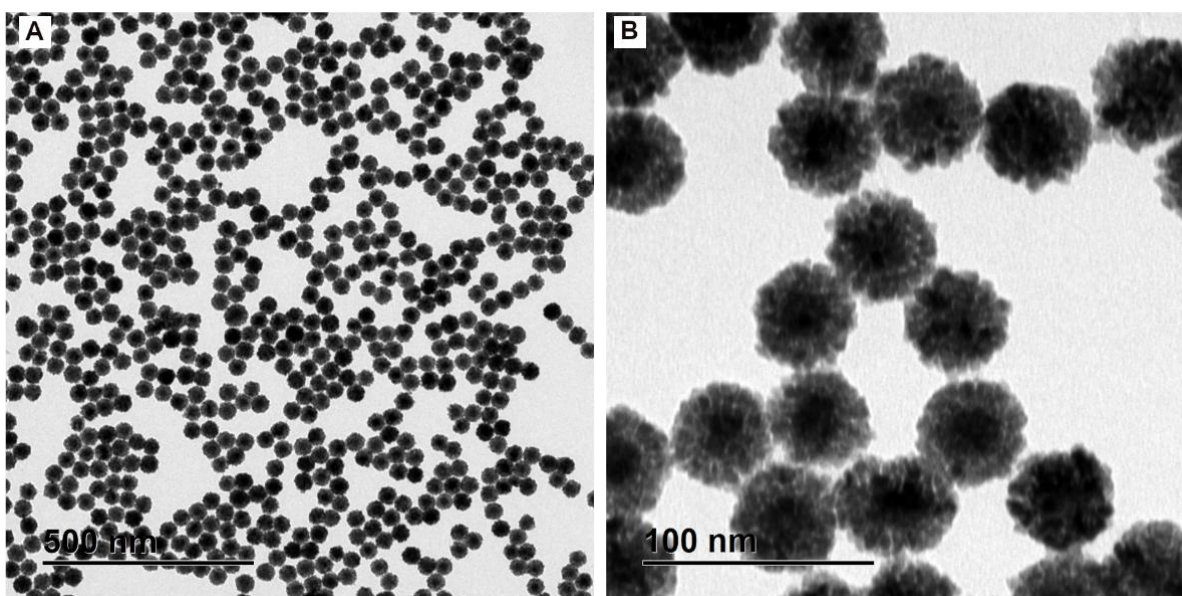


Figura 46: Imágenes de TEM de los NCs de Au@AgPdPt@Ir, donde la relación entre los núcleos de Au y el precursor en la síntesis es 1:1, obtenidas con magnificaciones de A) 8000X y B) 50000X.

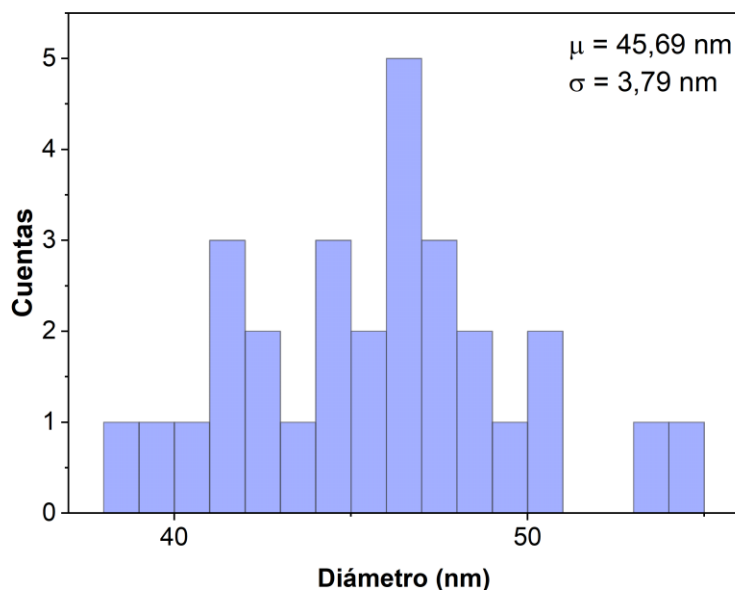


Figura 47: Histograma de los diámetros de los NCs de Au@AgPdPt@Ir, donde la relación entre los núcleos de Au y el precursor en la síntesis es 1:1.

En las imágenes de TEM de la Figura 46 se puede observar un aumento en el diámetro de los NCs, alcanzando un tamaño de 46 ± 4 nm, según el histograma de la Figura 47. De manera análoga a los NCs que contienen Rh y Ru, este aumento en el radio implica la adherencia de los metales sobre la semilla de Au. Posteriormente, mediante espectroscopía EDX se pudo determinar la composición de los NCs (ver sección 3.1.3-4). Sin embargo, la relación entre los metales no resultó equimolar, por lo que se realizaron nuevas pruebas con el objetivo de obtener partículas con composición equimolar.

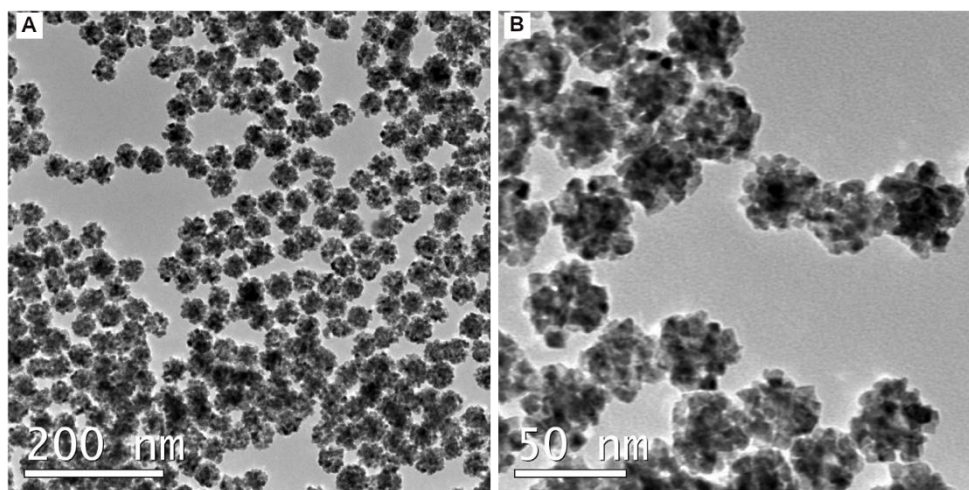


Figura 48: Imágenes de TEM de los NCs de Au@AgPdPt@Ir, donde la relación entre los núcleos de Au y el precursor en la síntesis es 4:1 agregando menos precursor, obtenidas con magnificaciones de A) 8000X y B) 50000X.

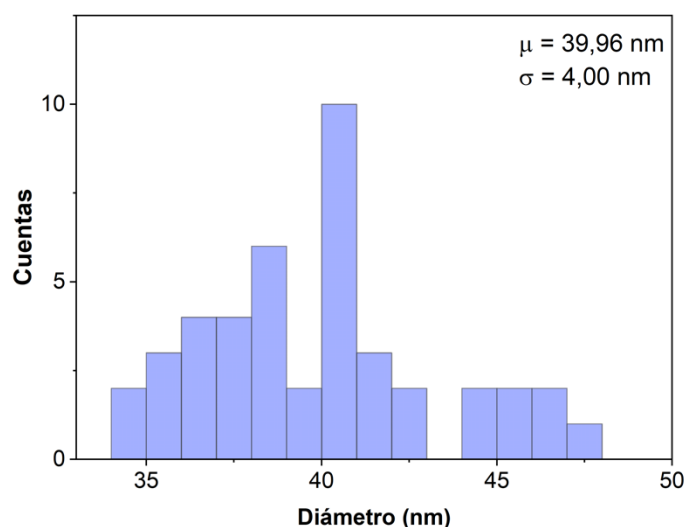


Figura 49: Histogramas de los diámetros de los NCs de Au@AgPdPt@Ir, donde la relación entre los núcleos de Au y el precursor en la síntesis es 4:1 agregando menos precursor

En la Figura 48 se pueden observar las imágenes de TEM correspondientes a los NCs Au@AgPdPt@Ir, sintetizadas con una relación 4:1 entre semillas y precursor, disminuyendo la concentración de precursor de Ir agregado. En este caso, el diámetro de los NCs no creció de manera apreciable con respecto al de las semillas, quedando en 40 ± 4 nm según el histograma de la Figura 49. Esto indicaría que la adherencia del Ir fue escasa. El motivo de este resultado es que, si bien se modificó la concentración del precursor de Ir, no se cambiaron las condiciones de síntesis, las cuales estaban optimizadas para la concentración original de precursor. Por este motivo, la adherencia fue menor y se decidió cambiar las condiciones aumentando la concentración de semillas y volviendo a la concentración de precursor de Ir previamente optimizada por el grupo.

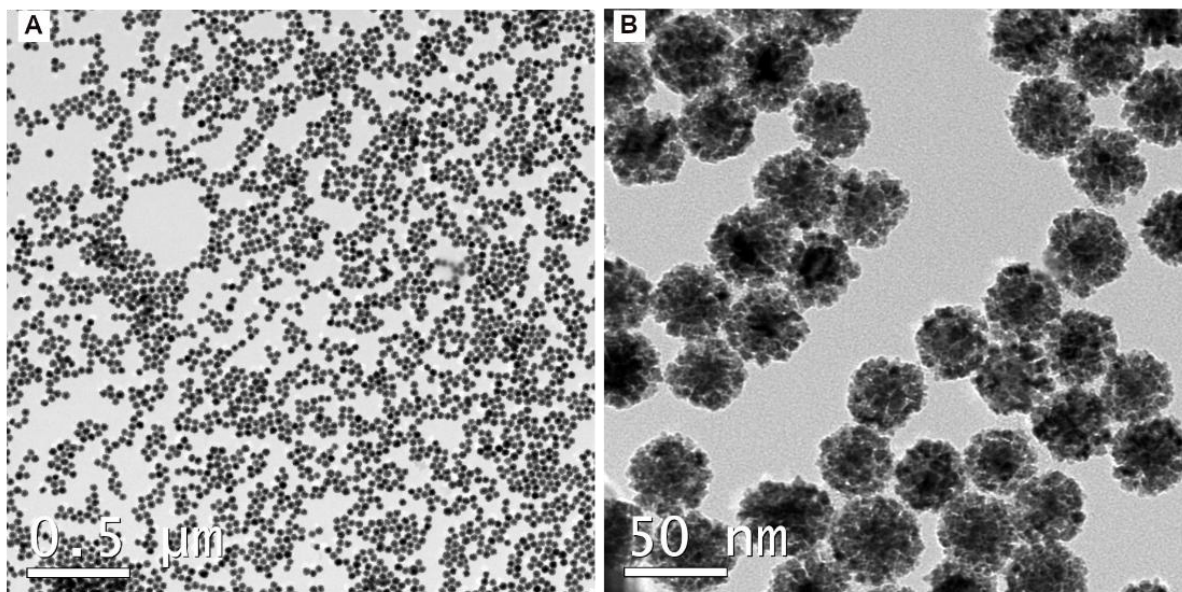


Figura 50: Imágenes de TEM de los NCs de Au@AgPdPt@Ir, donde la relación entre los núcleos de Au y el precursor en la síntesis es 4:1 agregando más semillas, obtenidas con magnificaciones de A) 8000X y B) 50000X.

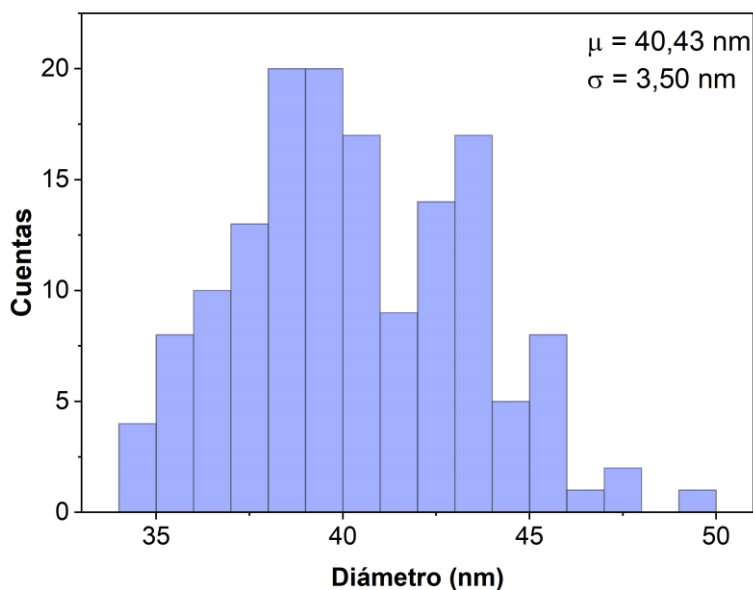


Figura 51: Histograma de los diámetros de los NCs de Au@AgPdPt@Ir, donde la relación entre los núcleos de Au y el precursor en la síntesis es 4:1, aumentando la concentración de semillas.

En las imágenes de la Figura 50 se pueden ver los NCs obtenidos mediante el aumento de la concentración de semillas. En este caso, el aumento del diámetro también es pequeño en comparación con la relación 1:1. Según el histograma de la Figura 51, el diámetro de estas partículas es de 40 ± 4 nm. Sin embargo, mediante el análisis composicional se determinó que la composición final era la deseada para los cuatro metales (ver sección 3.1.3.3).

3.1.3 Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X

La espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX) es una técnica analítica acoplada comúnmente a microscopios electrónicos de barrido o transmisión, que permite identificar y cuantificar los elementos químicos presentes en una muestra. Su principio se basa en la detección de rayos X característicos emitidos por los átomos al ser excitados por un haz de electrones de alta energía.

Cuando un electrón del haz incidente choca con un átomo en la muestra, puede expulsar un electrón de una capa interna (por ejemplo, la capa K). El átomo queda en un estado excitado y, al relajarse, un electrón de una capa más externa ocupa la vacante, liberando un fotón de rayos X cuya energía es característica del elemento. Un detector de estado sólido mide la energía de estos fotones, generando un espectro donde cada pico se asocia a un elemento específico.

EDX proporciona tanto información cualitativa (qué elementos están presentes) como cuantitativa aproximada (proporciones relativas), y su resolución espacial depende del diámetro del haz de electrones y la profundidad de interacción. Se distingue por su facilidad de uso, análisis no destructivo y rapidez, lo que la hace ideal para aplicaciones en ciencias de materiales¹⁵.

3.1.3.1 EDX de NCs de Au@AgPdPt obtenidos a partir de AuNSs de 20 nm

Los resultados de EDX para los NCs de Au@AgPdPt se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9: Resultados de EDX de NCs de Au@AgPdPt.

Elemento	% Atómico
Au	27
Ag	24
Pd	23
Pt	26

En la Tabla 9 se muestra el porcentaje atómico de cada elemento: Au (27 %), Ag (24 %), Pd (23 %) y Pt (26 %). Como se observa, los NCs presentan una composición elemental prácticamente equimolar, cumpliendo con el objetivo planteado para la síntesis.

3.1.3.2 EDX de NCs de Au@Rh

En la Tabla 10 se presentan los resultados de EDX de los NCs de Au@Rh para las diferentes temperaturas de síntesis.

Tabla 10: Resultados de EDX de NCs de Au@Rh a distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	Au (% Atómico)	Rh (% Atómico)
160	75	25
175	77	23
190	81	19

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 10, la adherencia del Rh es similar para todas las temperaturas estudiadas. Sin embargo, se observa que la temperatura de 190 °C es la menos favorable para el recubrimiento, ya que presenta la menor adherencia de Rh sobre las esferas de Au. Las otras dos temperaturas estudiadas muestran una adherencia comparable entre sí. Considerando además el análisis previo, donde se observó un mayor crecimiento del diámetro de los NCs a 175 °C, se puede inferir que esta temperatura es la óptima para la síntesis. No obstante, la eficacia del proceso aún requiere mejoras, dado que al intentar ajustar las condiciones para obtener una relación Au:Rh de 1:1, no se logró superar los porcentajes de adherencia obtenidos en estas pruebas.

3.1.3.3 EDX de NCs de Au@AgPdPt@IrRhRu

En la Tabla 11 se presentan los resultados de EDX de los NCs de Au@AgPdPt@IrRhRu.

Tabla 11: Resultados de EDX de NCs de Au@AgPdPt@IrRhRu.

Elemento	% Atómico
Au	18,22
Ag	11,31
Pd	14,43
Pt	14,11
Ir	5,45
Rh	29,03
Ru	7,45

De los resultados presentados en la Tabla 11, resulta llamativo el elevado porcentaje de Rh detectado. Este hallazgo es aún más relevante si se considera el comportamiento observado en los NCs recubiertas únicamente con Rh. Existen dos posibles explicaciones para este fenómeno. La primera, y la más probable, se relaciona con la proximidad en las energías de emisión de rayos X de varios de los elementos analizados, lo que podría causar que el detector contabilice átomos de otros elementos y los sume erróneamente al Rh. En particular, las energías de emisión de Ru, Rh, Pd y Ag son muy similares en sus distintos orbitales, al igual que ocurre con Ir, Pt y Au, lo que dificulta la discriminación precisa entre ellos¹⁶. La segunda posible explicación sería una sinergia entre los elementos que favoreciera la adherencia de Rh; sin embargo, esta hipótesis se descarta debido a que la síntesis de recubrimientos utilizando NCs de Au@AgPdPt como semilla no produjo una mejora significativa en la adherencia de Rh.

3.1.3.4 EDX de NCs de Au@AgPdPt@Ir

En la Tabla 12 se presentan los resultados de EDX de los NCs de Au@AgPdPt@Ir.

Tabla 12: Resultados de EDX de NCs de Au@AgPdPt@Ir a distintas condiciones experimentales.

Relación semilla: precursor	1:1	4:1 menos precursor	4:1 más semillas
Au (% atómico)	12	27	20
Ag (% atómico)	10	14	22
Pd (% atómico)	11	26	22
Pt (% atómico)	16	24	21
Ir (% atómico)	51	8	14

De los resultados presentados en la Tabla 12, se puede confirmar lo anticipado en el apartado anterior, las condiciones de síntesis más favorables para obtener partículas con composición equimolar corresponden a una relación de concentración semillas-precursor de 4:1, lo que implica un aumento en la concentración de semillas durante la síntesis.

3.1.4 Mapeo con EDX

El mapeo EDX es una técnica que combina las dos técnicas utilizadas previamente, TEM y EDX. De esta forma se puede analizar por zona y atribuir cómo están distribuidos los elementos.

El equipo utilizado para realizar esta técnica es el JEOL JEM 3000F con un voltaje de aceleración de 300 kV y una resolución de 0,17 nm entre puntos (Figura 52). Este equipo también presenta la modalidad TEM y STEM. El sistema de microanálisis por XEDS es OXFORD XPLORE controlado por el software AZTEC.



Figura 52: Imagen del microscopio JEOL JEM 3000F utilizado para el mapeo elemental.

3.1.4.1 Mapeo EDX de NCs de Au@AgPdPt

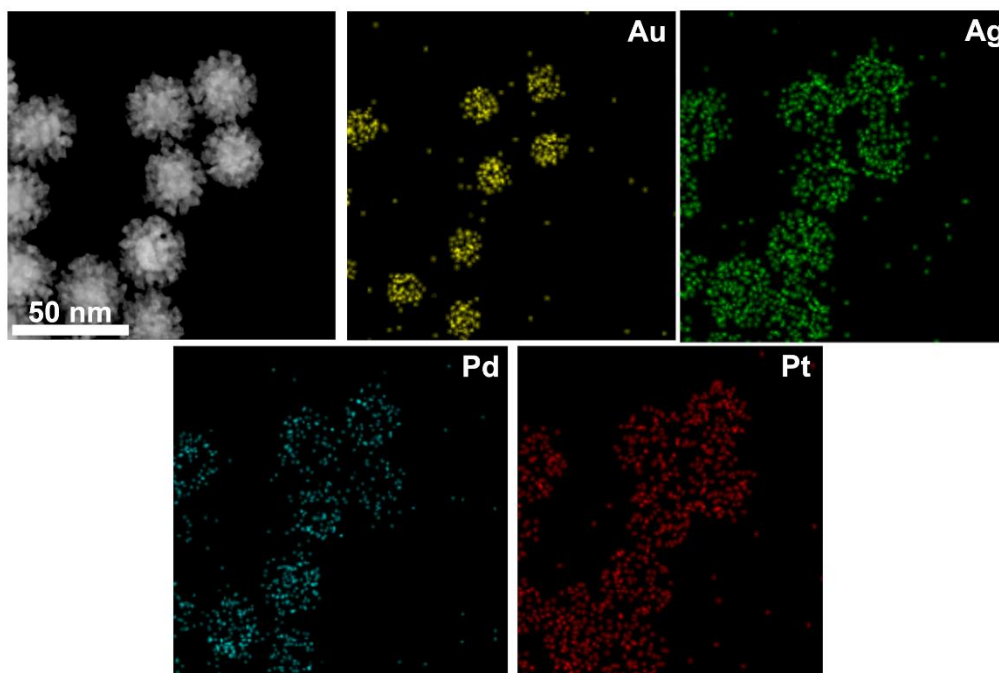


Figura 53: Mapeo elemental de los NCs de Au@AgPdPt que muestra la distribución homogénea de Au en el núcleo y de Ag, Pd y Pt en la capa externa, con una composición cercana a la relación equimolar 1:1:1:1. En amarillo se representa el Au, en verde Ag, en cian Pd y en rojo Pt.

En la Figura 53 se presenta la distribución elemental de los NCs de Au@AgPdPt. Se puede observar que el Au está confinado en el centro de los NCs, correspondiente al núcleo, mientras que los otros elementos, Ag, Pd y Pt, se encuentran equidistribuidos en la corteza, sin evidencia de segregación en esta capa.

3.1.4.2 Mapeo EDX de NCs de Au@AgPdPt@IrRhRu

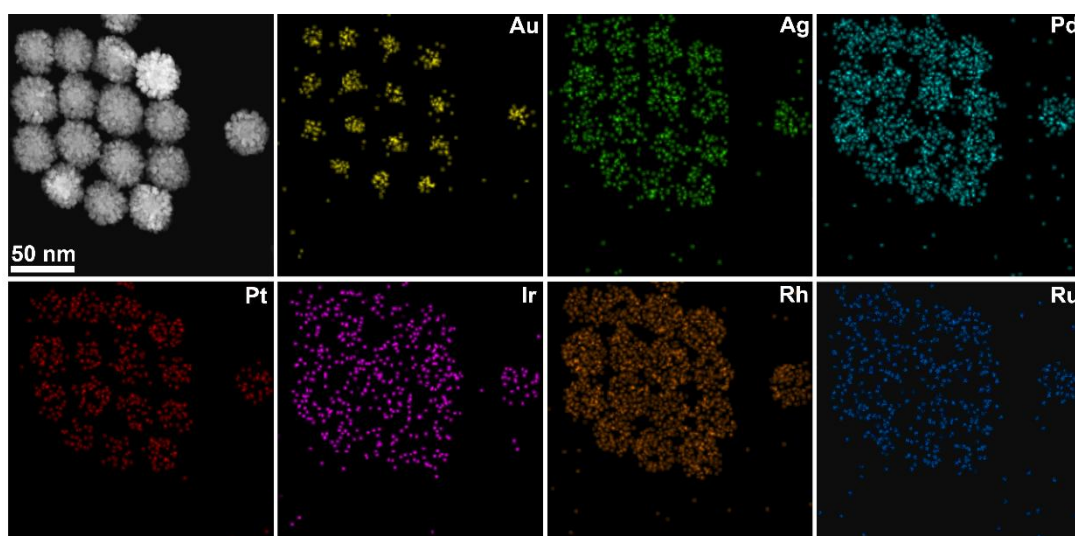


Figura 54: Mapeo elemental de los NCs de Au@AgPdPt@IrRhRu. En amarillo se representa el Au, en verde Ag, en cian Pd, en rojo Pt, en magenta Ir, en naranja Rh y en azul Ru

En la Figura 54 se observa la distribución elemental de los NCs núcleo@corteza@corteza de Au@AgPdPt@IrRhRu, donde el Au está confinado en el núcleo y los demás elementos (Ag, Pd, Pt, Ir, Rh y Ru) se encuentran distribuidos en los NCs sin evidencia de segregación en las capas externas. Esta imagen también muestra una unión de las cortezas durante la síntesis, por lo que la nomenclatura más adecuada para estos NCs sería Au@AgPdPtIrRhRu otra explicación posible es que la resolución del EDS no permita diferenciar ambas cortezas. Este fenómeno podría deberse a que, a la temperatura de síntesis de la segunda corteza (175 °C), los átomos tienen suficiente movilidad para permitir la difusión entre las capas y alearse.

3.1.4.3 Mapeo EDX de NCs de AuAgPdPtIrRhRu tras el proceso de irradiación

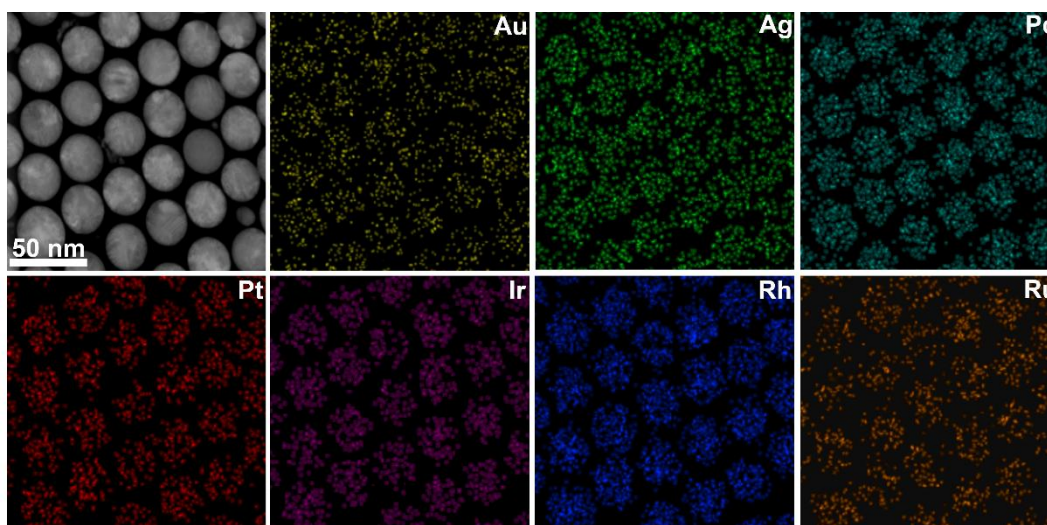


Figura 55: Mapeo elemental de NCs de AuAgPdPtIrRhRu.

En la Figura 55 se observa la distribución elemental de los NCs de AuAgPdPtIrRhRu tras la irradiación con láser de ns. Se puede apreciar que todos los elementos están equidistribuidos en la partícula, sin evidencia de segregación en ninguna zona. Esto indica que la irradiación láser produjo la aleación de todos los metales en los NCs, logrando mezclar elementos que, a priori, son inmiscibles.

3.1.4.4 Mapeos EDX de NCs de Au@AgPdPt@Ir

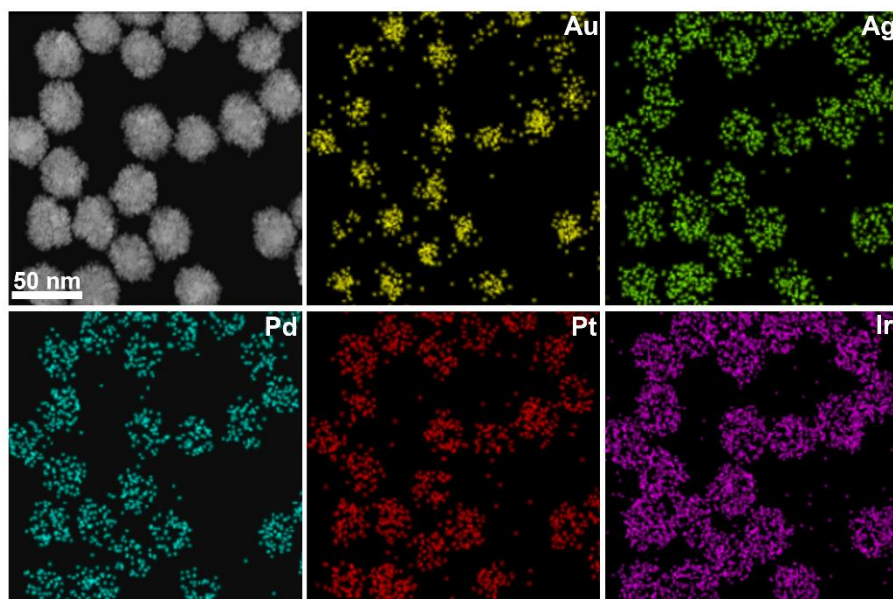


Figura 56: Mapeo elemental de NCs de Au@AgPdPt@Ir, donde la relación entre los núcleos de Au y el precursor en la síntesis es 1:1.

En la Figura 56 se observa la distribución elemental de los NCs de Au@AgPdPt@Ir cuando se colocaron concentraciones iguales (1:1) de semillas y precursor de Ir. Se observa al Au confinado en el centro de los NCs, el núcleo, y los otros elementos, Ag, Pd, Pt e Ir, equidistribuidos en el NC. No se observa segregación en la corteza, pero esta imagen también evidencia que las dos cortezas se combinan al momento de la síntesis, con lo cual la manera correcta de llamar a los NCs sería Au@AgPdPtIr. Esto puede ser producto de que, a la temperatura de la síntesis de la segunda corteza, 175 °C, los átomos tienen la movilidad suficiente como para que se produzca la difusión. Además, como la concentración de Ir agregada era mucho mayor, se puede ver en el mapeo que el Ir está muy presente esto se comprobó con los resultados de EDS (Tabla 12).

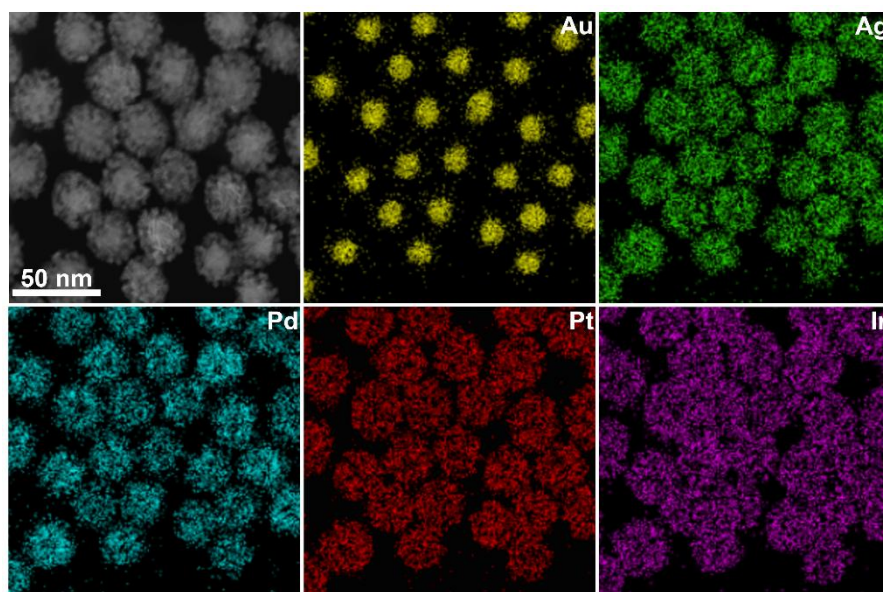


Figura 57: Mapeo elemental de NCs de Au@AgPdPt@Ir, donde la relación entre los núcleos de Au y el precursor en la síntesis es 4:1.

En la Figura 57 se observa la distribución elemental de los NCs de Au@AgPdPt@Ir, sintetizadas con una concentración de semillas cuatro veces mayor (4:1) que la del precursor de Ir. El Au permanece confinado en el centro de los NCs, formando el núcleo, mientras que los otros elementos (Ag, Pd, Pt e Ir) están equidistribuidos en la corteza, sin evidencia de segregación. Esta imagen también evidencia que las dos cortezas se combinan durante la síntesis, por lo que la denominación correcta de los NCs sería Au@AgPdPtIr. Este fenómeno puede atribuirse a la movilidad atómica suficiente a la temperatura de síntesis de la segunda corteza (175 °C), que favorece la difusión. En este caso, al encontrarse en concentraciones cercanas a las equimolares, no se han evidenciado segregaciones ni diferencias significativas en la distribución elemental.

4 Conclusiones

Para concluir, en este trabajo se abordó la síntesis de NCs de HEAs mediante un método de dos pasos, combinando la síntesis coloidal de crecimiento asistido por semillas con la irradiación mediante pulsos láser ultracortos. La aplicación de técnicas de síntesis coloidal permitió no solo el control del crecimiento de los nanocristales, sino también la transferencia de medio sin agregación, mediante el empleo de ligandos específicos que facilitaron este proceso y garantizaron la estabilidad coloidal de las suspensiones obtenidas.

Se sintetizaron exitosamente nanopartículas con arquitecturas complejas, incluyendo estructuras núcleo@corteza y núcleo@corteza@corteza, basadas en núcleos de oro y recubrimientos con metales como plata, paladio, platino, iridio, rodio y rutenio. Estas estructuras fueron caracterizadas detalladamente mediante TEM y EDX, confirmando la formación de partículas con una distribución elemental y de tamaños muy homogénea, y adherencia variable de los recubrimientos metálicos según las condiciones de síntesis y la temperatura empleada. Además, se empleó espectroscopía UV-vis-NIR para monitorear las propiedades ópticas de las nanopartículas, verificando los desplazamientos de las bandas asociadas al LSPR durante cada etapa de recubrimiento, así como los cambios inducidos por la irradiación.

Por otro lado, se estudió el efecto de la irradiación con láseres de nanosegundos sobre la morfología, composición superficial y propiedades ópticas de los nanocristales. Los resultados obtenidos demostraron que este tratamiento induce una aleación efectiva de los metales constituyentes, generando un cambio en la coloración observable por espectroscopía UV-vis-NIR, asociado tanto a la fusión superficial como a la redistribución elemental. Asimismo, la irradiación permitió obtener nanopartículas con superficies más lisas y una morfología esférica casi perfecta en ciertos casos, aunque las energías de pulso elevadas o los tiempos de irradiación prolongados produjeron la fragmentación parcial de las partículas. La caracterización post-irradiación incluyó TEM y EDX para analizar los cambios morfológicos y composicionales en cada sistema.

Como proyecciones a futuro, se propone optimizar las condiciones de síntesis para mejorar la adherencia de metales como rodio y rutenio, y explorar métodos que eviten la autonucleación, tales como la adición lenta de precursores mediante el uso del método de 'syringe pump'. Esta estrategia permitiría obtener nanopartículas multimetálicas de diversos tamaños, manteniendo una alta homogeneidad y evitando la formación de núcleos secundarios no deseados. Asimismo, se quedará como trabajo a futuro realizar irradiaciones con iones en el acelerador TANDAR (Argentina) para evaluar la estabilidad estructural y composicional de estos materiales bajo condiciones extremas de radiación, lo cual aportaría información valiosa sobre su potencial aplicabilidad en ambientes de alta radiación.

Finalmente, si bien no fue posible realizar las irradiaciones con nanopartículas estabilizadas en matrices poliméricas en la Universidad Autónoma debido a dificultades en la estabilización efectiva de los nanocristales en dichos sistemas, esta línea de investigación queda abierta para futuras exploraciones, con vistas a expandir la versatilidad y aplicabilidad de estas nanopartículas multimetálicas en el diseño de materiales funcionales avanzados.

En síntesis, este trabajo establece una base sólida para el desarrollo de nanopartículas multimetálicas con control preciso de su composición y morfología, y abre nuevas perspectivas para la investigación de sus propiedades bajo condiciones extremas de irradiación, ofreciendo un gran potencial para su aplicación como catalizadores y como materiales funcionales en diversos campos de la ciencia y la tecnología de materiales.

Referencias

- (1) Tsai, M.-H.; Yeh, J.-W. High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Materials Research Letters* 2014, 2 (3), 107–123. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.
- (2) Díaz-Núñez, P.; Thomä, S. L. J.; González-Rubio, G.; Borrell-Grueiro, O.; Höller, R. P. M.; Chanana, M.; Garoz, D.; Bañares, L.; Junquera, E.; Guerrero-Martínez, A.; Rivera, A.; Peña-Rodríguez, O. Rod–Sphere Cluster Irradiation with Femtosecond Laser Pulses: Cut and Paste at the Nanoscale. *Nanophotonics* 2021, 10 (12), 3153–3159. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2021-0240>.
- (3) Gao, Michael, et al. "High-Entropy Alloys (HEA): Fundamentals and Applications.", vol. 8,no. 2, Feb. 2018. <https://doi.org/10.3390/met8020108>.
- (4) Fieser, D.; Lan, Y.; Gulino, A.; Compagnini, G.; Aaron, D.; Mench, M.; Bridges, D.; Shortt, H.; Liaw, P.; Hu, A. Synthesis and Unique Behaviors of High-Purity HEA Nanoparticles Using Femtosecond Laser Ablation. *Nanomaterials* 2024, 14 (6), 554. <https://doi.org/10.3390/nano14060554>.
- (5) Waag, F., Li, Y., Zieff, A. R., Bertin, E., Kamp, M., Duppel, V., Marzun, G., Kienle, L., Barcikowski, S., & Gökce, B. (in press). Kinetically-controlled laser-synthesis of colloidal high-entropy alloy nanoparticles. *Advanced Science*. <https://doi.org/10.1002/advs.202301441>
- (6) Dada, M.; Popoola, P.; Mathe, N. Recent Advances of High Entropy Alloys for Aerospace Applications: A Review. *WJE* 2023, 20 (1), 43–74. <https://doi.org/10.1108/wje-01-2021-0040>.
- (7) Bridges, D.; Fieser, D.; Santiago, J. J.; Hu, A. Novel Frontiers in High-Entropy Alloys. *Metals* 2023, 13 (7), 1193. <https://doi.org/10.3390/met13071193>.
- (8) Gao, M. C., Yeh, J.-W., Liaw, P. K., Zhang, Y., High-Entropy Alloys; Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>.
- (9) González-Rubio, G.; Díaz-Núñez, P.; Albrecht, W.; Manzaneda-González, V.; Bañares, L.; Rivera, A.; Liz-Marzán, L. M.; Peña-Rodríguez, O.; Bals, S.; Guerrero-Martínez, A. Controlled Alloying of Au@Ag Core–Shell Nanorods Induced by Femtosecond Laser Irradiation. *Advanced Optical Materials* 2021, 9 (10), 2002134. <https://doi.org/10.1002/adom.202002134>.
- (10) Xia, Y.; Gilroy, K. D.; Peng, H.; Xia, X. Seed-Mediated Growth of Colloidal Metal Nanocrystals. *Angew Chem Int Ed* 2017, 56 (1), 60–95. <https://doi.org/10.1002/anie.201604731>.
- (11) Triviño-Sánchez, S.; Xu, R.; González-Izquierdo, J.; Bañares, L.; Cano, I.; Pérez-Juste, J.; Guerrero-Martínez, A.; González-Rubio, G. Colloidal Gold-Palladium-Platinum Alloy Nanospheres with Tunable Compositions and Defined Numbers of Atoms. *Nanoscale* 2025, 17 (14), 8577–8587. <https://doi.org/10.1039/D4NR04898A>.

- (12) González-Rubio, G.; Kumar, V.; Llombart, P.; Díaz-Núñez, P.; Bladt, E.; Altantzis, T.; Bals, S.; Peña-Rodríguez, O.; Noya, E. G.; MacDowell, L. G.; Guerrero-Martínez, A.; Liz-Marzán, L. M. Disconnecting Symmetry Breaking from Seeded Growth for the Reproducible Synthesis of High Quality Gold Nanorods. *ACS Nano* 2019, 13 (4), 4424–4435. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b09658>.
- (13) Hanske, C.; González-Rubio, G.; Hamon, C.; Formentín, P.; Modin, E.; Chuvilin, A.; Guerrero-Martínez, A.; Marsal, L. F.; Liz-Marzán, L. M. Large-Scale Plasmonic Pyramidal Supercrystals via Templated Self-Assembly of Monodisperse Gold Nanospheres. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121 (20), 10899–10906. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12161>.
- (14) Shard, A. G.; Schofield, R. C.; Minelli, C. Ultraviolet–Visible Spectrophotometry. In *Characterization of Nanoparticles*; Elsevier, 2020; pp 185–196. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00012-2>.
- (15) Chen, H.; Alexander, D. T. L.; Hébert, C. Leveraging Machine Learning for Advanced Nanoscale X-Ray Analysis: Unmixing Multicomponent Signals and Enhancing Chemical Quantification. *Nano Lett.* 2024, 24 (33), 10177–10185. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c02446>.
- (16) Thompson, A. C.; Attwood, D. T.; Howells, M. R.; Kortright, J. B.; Robinson, A. L.; Underwood, J. H.; Kim, K.-J.; Kirz, J.; Lindau, I.; Pianetta, P.; Winick, H.; Williams, G. P.; Scofield, J. H. *X-Ray Data Booklet*.