



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

Instituto de Investigaciones Metalúrgicas

**“Estudio de Materiales Nanoestructurados para su
Aplicación en una Celda de Combustible del tipo PEM”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA
Y CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:

M. en C. Rodrigo Alonso Esparza Muñoz

ASESOR:

Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo

ASESOR EXTERNO:

Dr. Ramiro Pérez Campos

MORELIA, MICH., ENERO DEL 2007.



ÍNDICE

ÍNDICE.	<i>i</i>
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.	1
CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	6
2.1 Las Celdas de Combustible	6
2.1.1 Operación de una Celda de Combustible.	7
2.1.2 Tipos de Celdas de Combustible.	8
2.1.2.1 Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC).	8
2.1.2.2 Celda de Combustible de Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC).	9
2.1.2.3 Celda de Combustible de Carbonato Fundido (MCFC).	9
2.1.2.4 Celda de Combustible de Oxido Sólido (SOFC).	10
2.1.2.5 Celda de Combustibles Alcalinas (AFC).	10
2.1.3 Celdas de Combustible de Baja Temperatura.	11
2.2 Propiedades de las Nanopartículas.	13
2.2.1 Propiedades Físicas y Químicas.	13
2.2.2 Características Cristalográficas.	14
2.2.3 Mecanismos de formación de las MTPs.	16
2.2.3.1 Formación base-nucleación.	16
2.2.3.2 Formación mediante crecimiento.	18
2.3 Caracterización estructural de las Nanopartículas.	18
2.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión.	18
2.3.2 Procesamiento digital de imágenes.	20
2.3.3 Simulación Molecular.	20

2.3.3.1	Generación de modelos.	22
2.3.3.2	Cálculo de imágenes de HREM.	23
2.3.3.2.1	El método multicapas.	25
2.3.4	Teoría del Funcional de la Densidad.	27
2.3.4.1	Descripción de la Teoría.	27
2.3.4.2	Deducción de la DFT.	28
2.3.4.3	Aproximaciones.	31
2.3.4.4	Las funciones de Fukui.	32
CAPÍTULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.		35
3.1	Preparación de las soluciones coloidales.	35
3.1.1	Síntesis de nanopartículas monometálicas de Pt y Au.	35
3.1.2	Síntesis de nanopartículas bimetálicas de PtAu y PtRu.	36
3.1.3	Síntesis de nanopartículas de Au con diferente concentración de agente reductor.	37
3.2	Técnicas de caracterización nanoestructural.	38
3.2.1	Microscopía Electrónica de Transmisión.	38
3.2.2	Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM).	39
3.2.3	Análisis de imágenes.	41
3.2.4	Simulación de Imágenes de HREM.	41
3.3	Simulación Molecular.	43
3.4	Impregnación de las nanopartículas en la membrana polimérica.	45
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.		47
4.1	Tamaño promedio y distribución de tamaños de partícula obtenidos de las diferentes soluciones coloidales.	47
4.1.1	Composiciones de Pt.	47
4.1.2	Composiciones de Au.	51
4.1.3	Composiciones bimetálicas de PtAu y PtRu.	54
4.1.4	Efecto de la variación del agente reductor (NaBH ₄).	57

4.2 Estructura de las nanopartículas por HREM.	63
4.2.1 Composiciones monometálicas de Pt.	63
4.2.2 Composiciones monometálicas de Au.	75
4.2.3 Composiciones bimetálicas de PtAu.	85
4.2.4 Efecto de la variación del agente reductor (NaBH ₄) en la estructura de las nanopartículas de Au.	88
4.2.4.1 Composiciones con 0.014 mmol de HAuCl ₄ .	89
4.2.4.2 Composiciones con 0.066 mmol de HAuCl ₄ .	92
4.3 Cálculo de la Función de Transferencia de Contraste.	99
4.4 Cálculos de imágenes de HREM a partir de modelos.	103
4.4.1 Nanopartículas fcc.	103
4.4.1.1 Octaedro truncado.	103
4.4.1.2 Tetrakaidecaedro.	104
4.4.1.3 Cubo octaedro.	104
4.4.2 Nanopartículas decaedrales.	109
4.4.2.1 Decaedro de Ino.	109
4.4.2.2 Decaedro de Marks.	109
4.4.3 Comparación entre elementos simulados y experimentales.	113
4.5 Cálculos de Simulación Molecular.	116
4.6 Caracterización mediante curvas I-V de los ensambles Electrodo/Membrana.	127
 CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.	 135
 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	 140
 APÉNDICE I. Microscopía Electrónica de Transmisión.	 156
I.1 Formación de las imágenes.	156
I.2 Mecanismos de contraste.	160
I.3 Los puntos blancos y negros en la imagen,	

	¿cuáles representan a los átomos?	162
I.4	Campo claro, campo oscuro e imágenes de alta resolución.	164
APÉNDICE II. Procesamiento digital de imágenes.		166
II.1	La Transformada de Fourier.	166
II.2	Análisis de Fourier de imágenes de HRTEM.	169

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN.

Las necesidades energéticas globales han ido creciendo constantemente a lo largo de los últimos años. Los sectores más importantes, son el transporte y la industria, casi de manera equiparable. Otros sectores como el doméstico y el comercial han ido incrementando su consumo y lo seguirán haciendo junto con los anteriores. En la actualidad el incremento en la demanda de energía ha sido solucionado con un incremento en el consumo de hidrocarburos, lo que ha ocasionado problemas bastante serios al medio ambiente: lluvia ácida, deterioro de la calidad del aire y cambios climáticos, son algunos de los problemas que han surgido del consumo indiscriminado del petróleo y sus derivados. Además de los problemas de contaminación se debe considerar que los hidrocarburos constituyen una fuente de energía no renovable, por lo que es necesario el desarrollo a corto y mediano plazo de fuentes de energía alternativas que satisfagan la creciente demanda energética global, a la vez que contribuyan a la conservación del medio ambiente.

Actualmente hay un gran esfuerzo encaminado a la utilización de las Celdas de Combustible (Fuel Cells) como una fuente de energía de alta eficiencia y bajos niveles de contaminación. Se han desarrollado diferentes tipos de FC en función de la carga que alimentan y del tipo de combustible que se utilizan (Alcalinas, Metanol Directo, Óxido Sólido, entre otras). Una de las opciones más prometedoras especialmente en aplicaciones portátiles son los sistemas de

generación basados en Celdas de Combustible de Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC). Los mayores esfuerzos en la investigación y desarrollo de las PEMFC están dirigidos a la reducción de los costos de sus componentes, especialmente catalizadores, membranas y platos bipolares, siendo un gran desafío para muchos investigadores, la obtención de este dispositivo con el menor costo posible manteniendo su alta eficiencia.

Gran parte de la investigación realizada en el área de la PEMFC se ha llevado a cabo mediante estudios por separado de los procesos que ocurren en la celda, y uno de esos estudios está enfocado en analizar el comportamiento de los diferentes electrocatalizadores utilizados. Algunas de las aleaciones que tienen atractivo interés desde el punto de vista catalítico son las formadas entre los grupos VIII y IB de la tabla periódica, así como combinaciones de elementos de cada grupo. El gran interés en el desarrollo de este tipo de catalizadores ha impulsado la investigación de nanopartículas monometálicas y bimetálicas.

Las nanoestructuras, como su nombre lo dice, son estructuras del orden de nanómetros (10^{-9} m) que por sus dimensiones es fácil deducir que poseen un número muy reducido de átomos (entre 1 y 1,000,000), por lo que comúnmente son mas relacionadas con las macromoléculas. Las nanopartículas poseen una estructura simétrica bien definida en un rango finito pero con un comportamiento tan singular que no pueden ser relacionadas con los materiales sólidos cristalinos, ni con un estado atómico tampoco, aun y cuando sus condiciones geométricas permiten tratarlas y analizarlas de manera semejante a los cristales. Las nanopartículas son consideradas como un nuevo estado de la materia cuyas propiedades dependen tanto de la composición química, como del tamaño y forma de las mismas.

En el mundo científico, los nanomateriales constituyen un área de investigación de mucho interés cuyos objetivos principales son el estudio y control de la materia a escala nanométrica utilizando las herramientas de la física,

química, biología y la ciencia de materiales. El siglo XXI se vislumbra como el de la nanotecnología, es decir, la manipulación, control y diseño de materiales en la escala de nanómetros para hacer cosas cada vez más pequeñas cuya aplicación podría ser en los sectores: informática, electrónica, física, química, biología o medicina. Por ejemplo, la nanotecnología ya ha empezado a unir elementos biológicos y mecánicos creando pequeños motores del tamaño de un virus, con lo que en el futuro estos nanomotores podrían trabajar en el interior de una célula humana.

Los procesos de reducción alcoholica son bien conocidos y son rutas químicas muy usadas para la síntesis de partículas metálicas con un tamaño nanométrico. Estas técnicas han sido ampliamente usadas para la preparación de clusters de metales nobles (p. ej. Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ru, Os, Ir, Re, etc.), metales de transición ligeros (p. ej. Co, Ni, Cu, etc.), y metales reducibles fácilmente (p. ej. Pb, Sn, Cd, W, Hg). Una variedad de estructuras core-shell y clusters aleados pueden ser también obtenidos por estas técnicas. El uso de polímeros hidrofílicos como estabilizadores (p. ej. gelatine, poly(vinylalcohol), poly(acrylic acid), poly(methyl vinyl ether), poly(vinyl pyrrolidone), etc.), son altamente efectivos, debido a las intensivas repulsiones de corto alcance que estos polímeros son capaces de producir. Además, el uso de un polímero estabilizador es conveniente debido a que nos permite aislar y almacenar clusters en una forma estable, simplemente por co-precipitación con líquidos no-solventes (p. ej., acetona, THF). El compuesto resultante es un material hidrofílico que puede ser disuelto en una variedad de líquidos polares. Los alcoholes son buenos solventes para el PVP debido a su naturaleza polar y a su bajo peso molecular.

Aunado al desarrollo y síntesis de materiales nanoestructurados, se requieren esfuerzos muy importantes para su caracterización, sobretudo por las necesidades de resolución y precisión que son fundamentales en la escala de estas estructuras. La microscopía electrónica de alta resolución (HREM), se ha convertido en los últimos años en la herramienta más importante para el análisis

estructural de las nanopartículas, primordialmente por la resolución que brinda, de hasta 0.7 Å para los aparatos más modernos con lo que es posible observar una imagen a manera de proyección de las columnas de átomos alineadas en el mismo sentido del haz de electrones incidente. Sin embargo, es importante remarcar que la interpretación de las imágenes en un microscopio electrónico de alta resolución es muy complicada, de manera que sólo algunos especialistas se aventuran a caracterizar la estructura de una nanopartícula basados en su imagen solamente.

Por otra parte, la simulación molecular ha venido a ser en los últimos años una herramienta de acercamiento sumamente importante entre las teorías y los resultados experimentales, llegando a ser la base para un entendimiento más completo de los materiales. De manera que es posible emplear conjuntamente la simulación de modelos y de sus correspondientes datos analíticos, incluyendo las imágenes de HREM, para su confrontación y soporte a las investigaciones de un material específico, en este caso de las nanopartículas.

Objetivos Particulares.

Los objetivos que se han planteado para el desarrollo de este trabajo aunado lo anterior, son los siguientes:

- Preparar materiales nanométricos basados en Pt para la reducción de oxígeno en una celda de combustible de intercambio protónico.
- Caracterizar los materiales nanométricos por técnicas microestructurales y simular las diferentes estructuras por métodos teóricos.
- Estudiar la influencia del proceso de síntesis en las estructuras de los materiales preparados.

- Realizar y caracterizar los ensambles electrodo-membrana (MEA).
- Correlacionar las propiedades estructurales de los materiales desarrollados con los resultados obtenidos de su desempeño en una celda de combustible.

Objetivo General.

El objetivo general que se pretende lograr es desarrollar y caracterizar materiales nanoestructurados que permitan aumentar la eficiencia y utilización de los ensambles electrodo-membrana en una celda de combustible de intercambio protónico.

CAPÍTULO II

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

2.1 LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE.

La idea original del uso de las celdas combustible se remonta a 160 años aproximadamente por Sir William Grove^[1], el cual, es citado como la primera persona que pensó en producir una corriente por el proceso inverso de la electrolisis del agua. Sin embargo, fue hasta 50 años después que el término “fuel cell (celda de combustible)” fue reconocido por Charles Langer y Ludwing Mond^[2], quienes trataron de inventar la primera celda de combustible viable cargando como combustible carbón gaseoso. La tecnología quedó inactiva en la mayoría del siglo XX debido a los grandes avances de la ingeniería en el uso de motores de combustión interna. No fue hasta 1959, que prácticamente las celdas de combustible tuvieron las primeras demostraciones^[3]. La NASA rápidamente tomó interés en esta tecnología para las misiones Apolo^[1] y desde entonces ha sido un renacimiento en la investigación y desarrollo de este campo. Actualmente, hay en el orden de cientos de celdas de combustible en operación en el mundo^[4], ciudades como Los Ángeles, Chicago y Nueva York, tienen transitando vehículos operados por celdas de combustible^[5], y empresas como Honda y Toyota planean comercializar carros con esta tecnología en los próximos años^[6].

2.1.1 OPERACIÓN DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE.

Una celda de combustible es un convertidor de energía electroquímica la cual es creada por una corriente eléctrica^[7]. Por el uso de la electroquímica, las celdas de combustible son comparadas con las baterías. En una celda de combustible se crea corriente directa por la ionización de un combustible y el movimiento de los iones a través de un circuito^[8]. Los tres principales componentes son el ánodo (pieza con carga negativa), cátodo (pieza con carga positiva) y el electrolito (medio de transferencia de iones)^[9]. El combustible, normalmente hidrógeno, es ionizado en el ánodo por un catalizador (sustancia que cambia la velocidad de reacción, pero sin cambio en la composición química). El electrolito permite el flujo de electrones o iones positivos a través de él, la diferencia en carga entre los platos (ánodo y cátodo) fuerza una corriente directa en la conexión.

La figura 2.1 muestra el diseño más común de las celdas de combustible, la Celda de Combustible de Membrana Polimérica o de Intercambio Protónico (PEMFC). El hidrógeno y el oxígeno son los combustibles más usados debido a su abundancia^[4]. La corriente en una celda de combustible depende de los químicos usados y de los componentes de la celda. Así, una celda podría producir solamente poca corriente, por lo que muchas celdas de combustible estarán conectadas en serie, lo que se le llama stack (empaquetamiento)^[10]. La corriente total producida sería igual a la suma de todas las corrientes de las celdas individuales.

Es muy importante que el ánodo y cátodo sean porosos y conductores o el proceso puede no efectuarse^[11]. El ánodo esta usualmente compuesto por platino (Pt), porque la unión de éste con el hidrógeno forma PtH, y el hidrógeno es rápidamente desalojado.

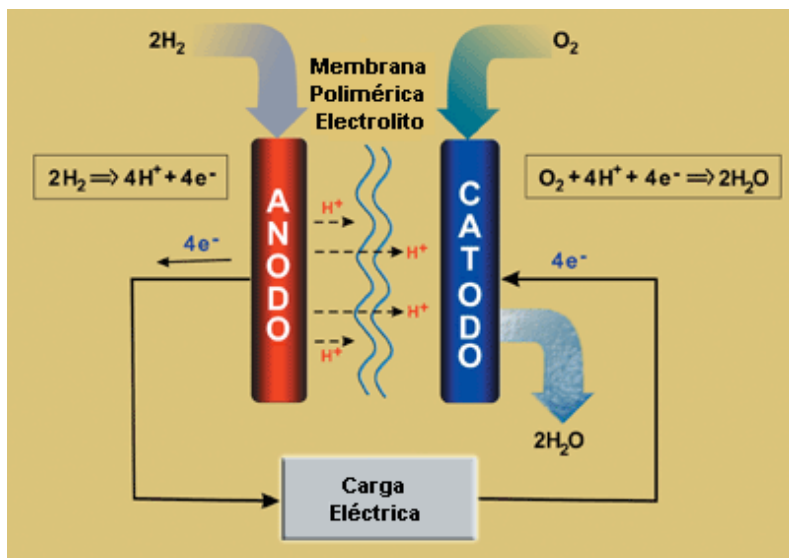


Figura 2.1. Representación del principio de operación de una celda de combustible^[10].

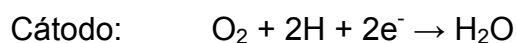
2.1.2 TIPOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE.

Los diferentes tipos de celdas de combustibles son generalmente clasificadas de acuerdo al electrolito que usan. Describiremos a continuación una lista de las principales celdas de combustible bajo investigación y desarrollo.

2.1.2.1 Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (PAFC)^[6].

Este tipo de celda de combustible es la disponible comercialmente para la generación de energía eléctrica. Es comúnmente usada en hospitales, enfermerías, fábricas, tratamientos de agua, o cualquier otro establecimiento que requiere de corriente constante o el apoyo para la generación.

Las PAFC operan de acuerdo al diagrama de la celda de combustible antes mencionado, excepto que el electrolito es ácido fosfórico. Los protones están libres para viajar a través del ácido mientras que los electrones acumulados en el ánodo crean una corriente. La reacción típica es como se muestra:



Como el ácido fosfórico es pobre conductor a bajas temperaturas, estas celdas necesitan para operar temperaturas del orden de 150 a 200° C. Las PAFC son capaces de producir arriba de 200 kW y modelos de 11MW se están empezando a probar. Estimaciones sobre la eficiencia de estas celdas de combustible oscilan entre un 40 a 50% solas y 70 a 85% cuando el agua caliente de los gases de combustión es usada como cogeneración.

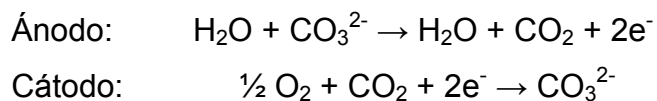
2.1.2.2 Celda de Combustible de Membrana Intercambiadora de Protones (PEMFC)^[8].

Las PEMFC son muy similares a las PAFC. Las reacciones químicas son idénticas y las PEMFC usan Pt como catalizador para producir el hidrógeno como lo hace las PAFC, pero el electrolito es un polímero orgánico sólido. En ambos lados del polímero se lleva a cabo el intercambio protónico. El polímero es un plástico delgado que es permeable a los iones de hidrógeno. Estas celdas de combustible necesitan solamente para su funcionamiento una temperatura de aproximadamente 80° C, son más pequeñas, tienen eficiencias similares a las PAFC y tienen pocos problemas con la corrosión por el electrolito sólido. Sin embargo, es muy sensitiva a las impurezas como la PAFC^[12] y puede solamente producir alrededor de 50 kW por hora. El Departamento de Energía de los Estados Unidos (US-DOE) cree que estas celdas son las candidatas para usarse en vehículos ligeros o para reemplazar las baterías convencionales^[7].

2.1.2.3 Celda de Combustible de Carbonato Fundido (MCFC)^[8].

Estas celdas de combustible todavía son muy experimentales, pero podrían ser usadas para la distribución de electricidad en Europa o Japón. Las MCFC usan soluciones líquidas de carbonatos, compuestos de carbono, oxígeno y alcalinos

como litio, sodio o potasio como electrolito. Las reacciones típicas de estas celdas de combustible son:



El electrolito requiere temperaturas del orden de 650° C para la conducción apropiada, la cual es difícil de mantener y operar, pero ofrece la ventaja de no requerir catalizadores caros, así entonces, la temperatura ayuda a la ionización del hidrógeno y a combinar los iones de hidrógeno con el oxígeno. Estas celdas operan con una eficiencia normalmente del 60% y pueden llegar a 85% usando técnicas de cogeneración. Las capacidades de generación de energía de las MCFC varían de 10 kW a 2 MW. Por sus altas temperaturas, todos los tipos de combustibles pueden ser usados, tales como: hidrógeno, monóxido de carbono, gas natural, propano y carbono gasificado. La única desventaja de utilizar esta celda de combustible es que, altas temperaturas incrementan la velocidad de corrosión y el deterioro de los componentes^[11].

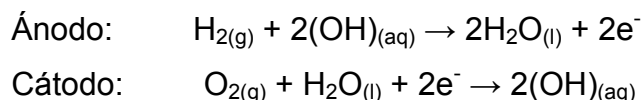
2.1.2.4 Celda de Combustible de Oxido Sólido (SOFC)^[6].

Las SOFC son llamadas así porque utilizan cerámicos óxidos sólidos como electrolito. El cerámico más comúnmente utilizado es el óxido de zirconio. La temperatura interna sube alrededor de 1000° C y su eficiencia oscila en 60%. La capacidad de generación de energía de las SOFC puede alcanzar desarrollar 100 kW. Una forma de las SOFC que es tubular es cercana a la comercialización en Europa y Japón, donde algunos prototipos están listos para producir energía^[13].

2.1.2.5 Celda de Combustibles Alcalinas (AFC)^[6].

Estas celdas fueron usadas originalmente a bordo de las misiones Apolo (NASA) para proveer electricidad y agua^[14]. Sin embargo, no fueron

comercializadas porque requerían de materiales muy costosos y por ser sensibles a impurezas, aunque originalmente fueron capaces de funcionar efectivamente en el espacio, sin embargo, recientemente se he intentado hacerlas menos caras y más eficientes para su uso terrestre^[15]. El electrolito que utilizan es generalmente el hidróxido de potasio (KOH), o hidróxidos alcalinos. La típica reacción que se lleva a cabo, se muestra a continuación:



Las AFC operan a relativamente bajas temperaturas, entre 150 a 200° C. La eficiencia que alcanzan con cogeneración es de 70%, pero solamente producen entre unos cuantos cientos de watts a 5 kW de energía.

2.1.3 CELDAS DE COMBUSTIBLE DE BAJA TEMPERATURA.

La celda de combustible elegida para un amplio rango de aplicaciones portátiles, estacionarias y de transporte es la celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC). Esto es debido principalmente a su alta densidad de potencia y su baja temperatura de operación^[16]. Hasta hoy, las PEMFC operan a temperaturas típicas de 80° C aunque hay el deseo de mover la temperatura a 150° C, esto para minimizar el efecto de la degradación del ánodo por monóxido de carbono (CO)^[17-18]. La celda unitaria básica en un stack de las PEMFC es como se muestra en la figura 2.2. El ensamble electrodo-membrana (MEA) es el componente clave donde el hidrógeno y el aire reaccionan electroquímicamente para generar la potencia eléctrica^[1,19,20]. Los MEA's son localizados típicamente entre un par de placas de flujo para formar una celda simple. Las placas de flujo están diseñadas para distribuir los gases reactantes que cruzan la cara del MEA y también son colectores de la corriente eléctrica. Suficientes celdas unitarias son conectadas eléctricamente para generar la potencia de salida deseada. Dependiendo de la aplicación, un sistema de PEMFC

puede contener de diez a algunos cientos de MEA's para producir de unos cuantos watts a algunos cientos de kilowatts de potencia.

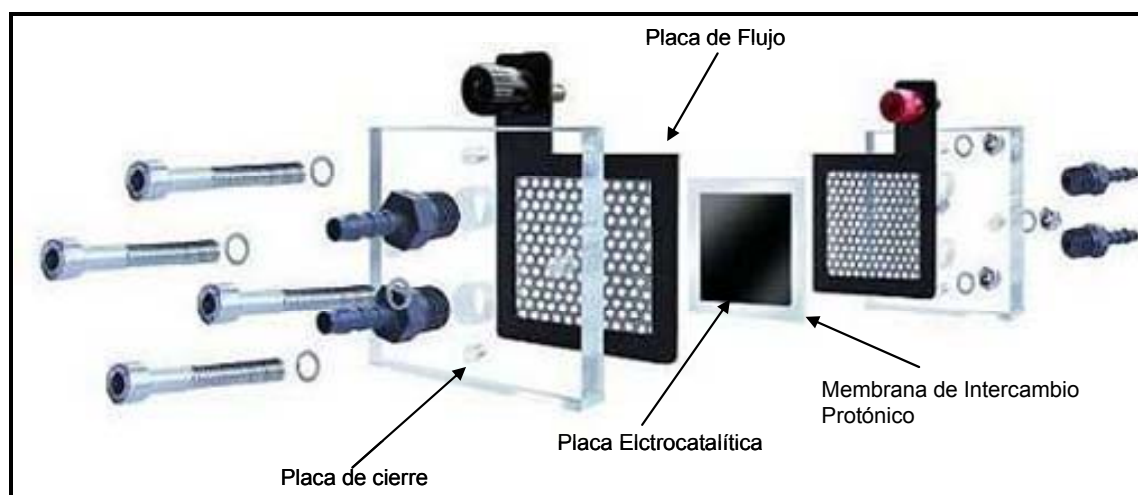


Figura 2.2. La celda unidad base de una PEMFC^[21].

El MEA es una de las cinco estructuras contenidas en el centro de la membrana electrolítica, la cual, separa la estructura de los electrodos para prevenir mezcla de gases reactantes y la formación de un corto eléctrico. Cada electrodo consiste de un substrato divisor de gas con el electrocatalizador base platino (Pt) localizado entre la membrana y el substrato. El electrocatalizador puede ser depositado sobre el difusor de gas o sobre la membrana electrolítica usando técnicas tales como deposición por spray o sumersión por gravedad^[21].

Las placas electrocatalíticas son típicamente de 5 a 20 μm de espesor, con el MEA completo de 400 a 500 μm normalmente. Las placas de los MEA son normalmente unidas prensado en caliente el catalizador del substrato y la membrana o, en el caso de membranas con catalizador, por compresión de difusión de gas durante el ensamble^[22].

El desarrollo del más activo electrocatalizador para la reducción del oxígeno es el Pt, quien ha sido materia de extensas investigaciones en las últimas décadas^[23-28]. En los años 80's, la UTC desarrolló un aleación base Pt como

electrocatalizador soportado en carbono negro usando reducción carbotérmica^[15]. En las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC), las aleaciones de Pt desarrolladas por la UTC mostraron un alto rendimiento cinético que las análogas de Pt puro. La ganancia en el rendimiento fue del orden de $28 \text{ mV } 10^{-1}$ en una región lineal de la gráfica de Tafel. Así, la pendiente de Tafel fue de 90 mV a una temperatura de operación de 180° C, la ganancia corresponde al doble en la actividad catalítica para la reducción del oxígeno y un 2% de incremento en la eficiencia eléctrica para la celda de combustible. El sistema más estable para la PAFC se encontró que es la aleación PtCr soportada sobre carbono negro^[21].

2.2 PROPIEDADES DE LAS NANOPARTÍCULAS.

2.2.1 Propiedades Físicas y Químicas.

Las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas están determinadas no solamente por la porción de átomos en la superficie^[29], sino también por su orientación cristalográfica^[30]. Lo anterior se encuentra dependiente del tamaño y más confiablemente de su forma ó morfología. Una gran cantidad de trabajos de investigación han sido realizados sobre los efectos del tamaño de la partícula en sus propiedades^[31]. Un ejemplo típico, es que la temperatura de fusión de las nanopartículas depende fuertemente del tamaño del cristal y es subsecuentemente más bajo que la temperatura de fusión de todo el material^[32]. El punto de fusión de partículas de Au con un tamaño de 2.5 nm es aproximadamente 40% menor que el Au en barra o lingote (con cristales micrométricos). Comportamientos similares han sido observados para clusters (agrupamiento pequeño de átomos) de Na y nanocristales de CdS^[33]. Otra interesante propiedad es el efecto del límite cuántico en metales de tamaño pequeño de cristal y semiconductores^[34]. El cambio de los niveles de energía de los electrones como una función del tamaño de la partícula da un aumento en la emisión de fotones con longitudes de ondas extraordinarias, potencialmente usadas para optoelectrónica.

La forma de la partícula está relacionada con la superficie cristalográfica que presenta. Por ejemplo, las superficies cristalográficas de las partículas metálicas $\{111\}$, $\{100\}$ y posiblemente $\{110\}$ de la estructura cúbica centrada en las caras, son diferentes no solamente en la densidad atómica de la superficie sino también, en la estructura electrónica, enlace y en las reactividades químicas^[29]. La energía de activación de las caras $\{110\}$ del Au, ha sido encontrada significativamente más baja que las caras $\{100\}$ y $\{111\}$, resultando la sublimación de átomos de Au desde la superficie a temperaturas bajas (220 °C), mucho más baja que el punto de fusión del Au de 1063 °C^[35]. Las nanopartículas tetraedrales de Pt caracterizadas principalmente por las caras $\{111\}$, han sido encontradas más estables que las nanopartículas cúbicas $\{100\}$, simplemente por la diferencia en las energías superficiales^[36]. Cálculos de dinámica molecular revelan que el proceso de fusión de clusters de Au es puntualizado por las transformaciones estructurales sólido a sólido de estructuras óptimas de baja temperatura (tales como octaedros truncados y decaedros truncados) a estructuras icosaedrales, las cuales se cree es el precursor termodinámico intrínseco para la transición de la fusión^[37].

2.2.2 Características Cristalográficas.

Las características de los materiales que favorecen a la formación de nanopartículas de maclado múltiple (MTP's) son: (a) estructuras cúbicas centradas en las caras^[38] (fcc) o diamante cúbico^[39] (dc), (b) maclas de baja energía de enlace^[40], y (c) una energía superficial anisotrópica^[41] con, por ejemplo, $\sigma\{111\} < \sigma\{100\}$, donde $\{111\}$ y $\{100\}$ son los índices de la superficie de más baja energía de cristales cúbicos. Sin embargo, cualquier otro cristal permitiendo maclados cíclicos con ángulos entre maclas de $2\pi/5$ también es posible^[42], si la energía de enlace de la macla no es extremadamente grande. Las peculiaridades estructurales de tales partículas comprenden las siguientes características: (i) están compuestas de subunidades de igual dimensión de forma tetraedral, (ii) las subunidades se unen entre las caras adyacentes (planos de la macla), (iii) las

subunidades encierran un ángulo de aproximadamente $2\pi/5$, y (iv) el tetraedro involucrado comparte un eje o cinco ejes en común de simetría. La forma y composición de las partículas formadas según el esquema anterior son: (i) el decaedro (bipirámide pentagonal), que consiste de 5 tetraedros con 1 eje cinco de simetría, unido por 10 caras triangulares, y (ii) el icosaedro, que consiste de 20 tetraedros que comparten 6 ejes cinco de simetría y un punto en común en el centro, unido por 20 caras triangulares. La forma del decaedro (grupo puntual de simetría D_{5h}) y el icosaedro (grupo puntual de simetría I_h) son mostradas esquemáticamente en la figura 2.3. Como las subunidades tetraedrales de redes regulares fcc o dc no pueden formar una estructura que complete totalmente el espacio^[43], hay un ángulo remanente (resultando en una abertura de 7.35° para el decaedro), la cual no es considerada en los esquemas. Estrictamente hablando, el eje cinco de simetría en tales materiales es solamente un pseudo-eje cinco de simetría, a no ser que halla algunos ajustes en la red^[44].

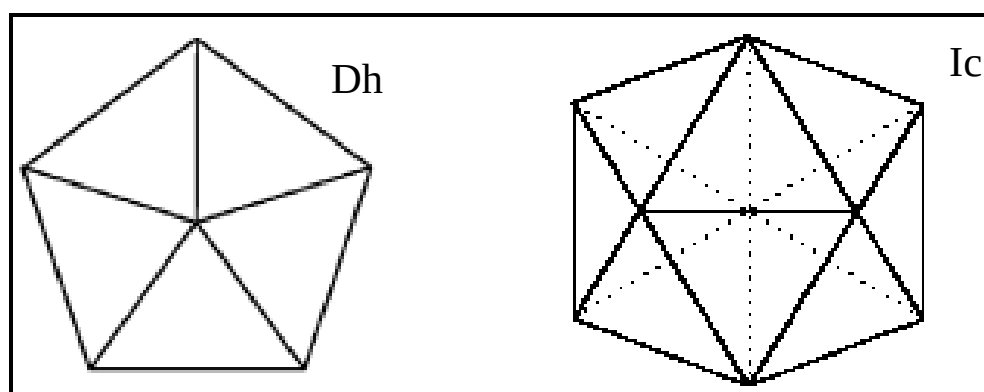


Figura 2.3. Forma de las MTP's: (Dh) decaedro y (Ic) icosaedro.

Para partículas cristalinas simples (cristales cúbicos), que constituyen la mayoría de los materiales considerados aquí, la forma común de crecimiento es de un cubo octaedro^[45] que está unido por caras triangulares octaedrales ó $\{111\}$, y caras cúbicas cuadradas ó $\{100\}$. Este sólido semiregular o de Arquímedes es dibujado en un modelo de esferas rígidas en la figura 2.4. Las MTPs como el icosaedro (sólido de Platón), también mostrado en la figura, está unido por caras triangulares iguales o $\{111\}$ solamente. La cara octaedral es energéticamente

preferida para cristales fcc y dc por la energía superficial anisotrópica de la mayoría de estos materiales, acorde a lo mencionado anteriormente en el punto (iii) de la formación de las MTPs. Esto es como las MTPs minimizan su energía superficial aproximándose a una forma esférica, la cual es más alcanzada con el icosaedro^[46].

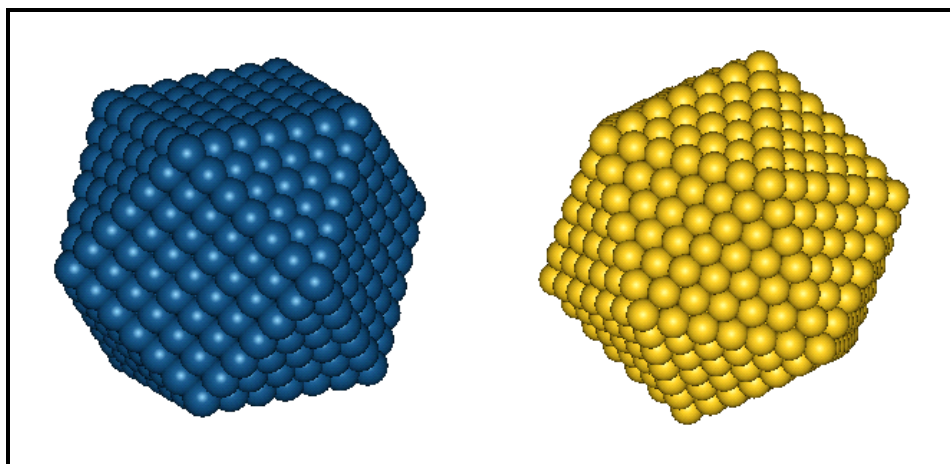


Figura 2.4. Modelos de esferas rígidas para el cubo octaedro y el icosaedro.

2.2.3 Mecanismos de formación de las MTPs.

2.2.3.1 Formación base-nucleación.

La formación de las MTPs y estructuras macladas de eje cinco es un importante problema, ya que el entendimiento del mecanismo apropiado puede ayudar a controlar las condiciones para la formación preferente o la prevención de tales estructuras. La gran variedad de materiales y procesos involucrados no pueden ser atribuidos a solamente un mecanismo de formación. En general, podemos distinguir (i) mecanismo base-nucleación y (ii) formación mediante crecimiento de las maclas en eje cinco. La nucleación (i), o empaquetamiento no cristalográfico de átomos, es completada capa por capa creciendo en la trayectoria en la que los arreglos no cristalográficos se transforman en maclas quíntuples. La formación mediante crecimiento (ii) puede proceder por operaciones de maclado

cíclico debido a (a) pérdida de empaquetamiento de átomos (crecimiento del maclado) o (b) desigualdad de redes (deformación del maclado).

Las partículas MTP's son observadas en la etapa de nucleación de películas delgadas creciendo sobre sustratos vía deposición física o química de vapor^[47], como también en agregación de gases inertes^[48], crecimiento por fusión^[49], crecimiento por solución^[50], electrodeposición^[51] y cristalización de fases sólidas^[52]. Algunas veces la naturaleza no cristalográfica de los núcleos formados es enfatizada por el nombre "*paracrystalline nuclei*"^[51]. La formación preferente de estructuras cerradas con arreglo icosaedro en la cubierta de la partícula es demostrada por la observación de los números mágicos en el espectro de masas de clusters de metales de transición^[53-55]. Los clusters metálicos fcc obedecen al diseño del icosaedro de Mackay, el cual ha sido mostrado en imágenes simuladas para clusters de Pd de 561 átomos^[56]. La primera etapa de la evolución de tales clusters, empieza de un núcleo aislado, manteniendo la forma capa a capa creciendo en contenidos de 13, 55, 147, 309, 561,.... átomos como esquemáticamente se muestra en la figura 2.5. Similarmente, decaedros pentagonales pueden desarrollarse de núcleos de forma decaedro cuya secuencia de crecimiento contiene 7, 23, 54, 105, 181,... átomos. Durante el crecimiento los átomos empaquetados no cristalográficamente son transformados en arreglos maclados de eje cinco ordenando subunidades cuyo tamaño tan pequeño permite la compensación angular^[57].

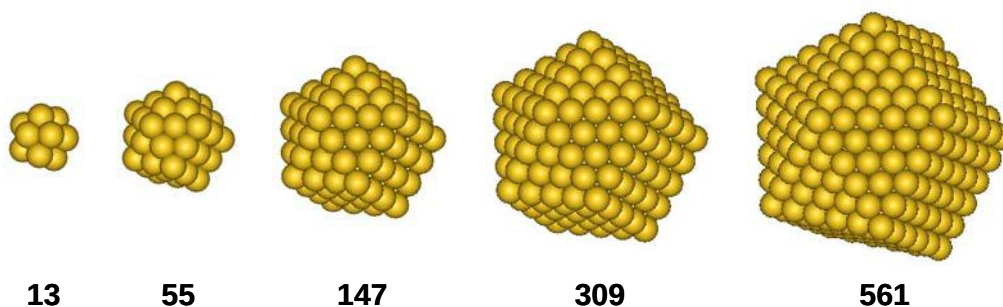


Figura 2.5. Primeras etapas en la formación de clusters fcc evolucionando a la forma icosaedro.

2.2.3.2 Formación mediante crecimiento.

Si no hubo nucleación durante el inicio, las MTP's pueden formarse durante el crecimiento por el repetido maclado cíclico. El principal origen del crecimiento de maclado, es la pérdida de empaquetamiento de átomos en las caras de baja velocidad de crecimiento para producir las configuraciones bordeadas, las cuales activan la aceleración de crecimiento a lo largo de la frontera de la macla^[58]. En la etapa de crecimiento de la partícula, el maclado múltiple puede proceder por la formación de maclas primarias, secundarias y terciarias. Este proceso se establece no solamente para la formación decaedra, sino también para la icosaedra por el sucesivo empaquetamiento de tetraedros^[59]. Este proceso fue primeramente observado durante las investigaciones *in situ* de crecimiento epitaxial de Au en MgO^[60] y posteriormente confirmado en un estudio *ex situ* del crecimiento de Au en AgBr^[61]. En todos los casos, la formación de uniones con triple macla es una etapa decisiva a favor del maclado con eje cinco.

2.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS NANOPARTÍCULAS.

2.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Un moderno TEM está compuesto de un sistema de iluminación, una plataforma del espécimen, un sistema de lentes objetivas, un sistema de magnificación, un sistema de registro de datos y, un sistema de análisis químico^[62]. El cañón de electrones es el corazón del sistema de iluminación, el cual típicamente utiliza una fuente de emisión termiónica de LaB₆ o una fuente de emisión de campo (W). El cañón de LaB₆ da una alta corriente de iluminación, pero la densidad de corriente y la coherencia del haz no son tan altas como la fuente de emisión de campo^[63]. La fuente de emisión de campo es la única para realizar imágenes altamente coherentes de la red, holografía electrónica y microanálisis con alta resolución espacial^[64]. El sistema de iluminación también incluye las lentes condensadoras que son de vital importancia para formar un spot

electrónico fino. La plataforma del espécimen es la llave para llevar a cabo un análisis estructural, porque ésta puede ser usada para realizar observaciones *in situ* de fenómenos inducidos por calentamiento, campo eléctrico o esfuerzos mecánicos, dando la posibilidad de caracterizar las propiedades físicas de nanoestructuras individuales. Las lentes objetivas son el corazón del TEM, las cuales determinan el límite de resolución de la imagen. El sistema de magnificación consiste de lentes intermedias y proyectoras, dando éstas una magnificación arriba de 1.9 millones de aumentos. El microscopio de emisión de campo instalado en el IIM-UMSNH provee una resolución punto a punto cercana a 2.3 Å, siendo ésta específica para el tratamiento de imágenes en alta resolución y por lo tanto de estructuras a nivel de tamaño “nano”. El sistema de registro de datos sirve para digitalizar con el uso de un dispositivo de carga acoplado (CCD), permitiendo el procesamiento de los datos. Finalmente, el sistema de análisis químico: Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-x (EDS) y Espectroscopia Electrónica de Pérdida de Energía (EELS), pueden ser usadas complementariamente para cualificar la composición química de las nanoestructuras, es decir, conocer la composición elemental aproximada de las mismas. EDS se basa en el conteo de los rayos-x emitidos de la región del espécimen iluminada por el haz como una función de la energía del fotón, y es probablemente la técnica de microanálisis más precisa en TEM. EELS analiza la distribución de intensidades de los electrones transmitidos como una función de sus pérdidas de energía. Esto provee no solamente la información química del espécimen, sino también su estructura electrónica. Una aplicación complementaria de la difracción, imágenes y, las técnicas de espectroscopia disponible en un TEM es probablemente que se obtiene una mayor precisión y determinación confiable de la estructura del cristal (ver Anexo I). Sin embargo, mientras más pequeña sea la entidad a analizar, su determinación elemental se vuelve más imprecisa, dada la cantidad de dispersión inelástica generada y como consecuencia la cantidad de radiación secundaria formada^[65].

2.3.2 Procesamiento digital de imágenes.

El procesamiento digital de imágenes, es una disciplina que desarrolla las bases teóricas y algorítmicas mediante las cuales pueda extraerse información del mundo real, de manera automática a partir de una imagen observada, de un conjunto de imágenes o de una secuencia^[66]. Tal información pudiera relacionarse con el reconocimiento de objetos genéricos, descripciones tridimensionales del mismo, posición y orientación del objeto o la medición de cualquier propiedad espacial tal como la distancia entre dos puntos bien definidos o la sección transversal del objeto, precisamente lo que sucede en una imagen típica de alta resolución obtenida en un TEM.

El espectro de aplicaciones es bastante amplio e incluye desde las aplicaciones industriales, imágenes aéreas y médicas^[67]. El uso de la computación en diferentes dominios, ha permitido sofisticar la naturaleza del procesamiento de las imágenes, con el propósito de extraer al máximo, cualquier información disponible en las mismas que pueda ser de utilidad como herramienta. El estudio de técnicas avanzadas de procesamiento digital de imágenes representa un prerequisite importante a objeto de desarrollar cualquier investigación en el área de las nanoestructuras, significativa para entender la nanoestructura formada (ver Anexo II).

2.3.3 Simulación Molecular.

El desarrollo de herramientas de simulación va desde la mecánica cuántica para el comportamiento de electrones y núcleos, hasta el diseño de sistemas macroscópicos, pasando por la dinámica molecular que analiza los grupos de átomos, la mesoescala de los grupos de sistemas y el análisis elemento finito para simulación de redes^[68]. De la misma forma los cálculos son catalogados en función del tiempo característico o de la distancia de interacción cubierta como se presenta en la figura 2.6^[69].

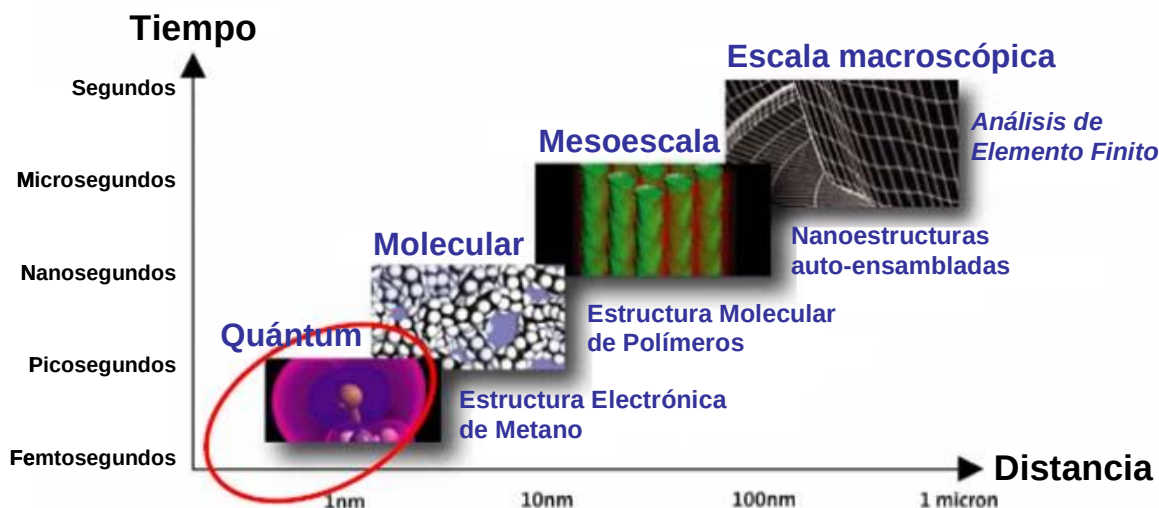


Figura 2.6. Gráfica de métodos de simulación en función de la escala o la distancia de aplicación. Desde la mecánica cuántica y molecular de electrones y átomos, hasta la simulación de piezas para el diseño de ingeniería.

La simulación se compone de tres etapas que son, primero, la generación de un modelo, segundo, la validación o modificación por vías de sustento teórico y finalmente, la confrontación con datos experimentales. Invariablemente estos pasos se deben llevar a cabo, aún cuando sea posible cambiar el orden, ya sea si se busca sustentar un modelo analítico o se busca predecir un fenómeno o configuración novedosa.

El análisis de esta sección presenta los tres elementos de la simulación para el caso de moléculas y sistemas atómicos mismos que, como se observará en los próximos capítulos, son empleados tanto para sustentar y analizar resultados experimentales, como para llegar a predecir un sistema totalmente inédito. Se parte de los principios de generación de modelos, se analizan los principios de cálculo teórico y se plantean las bases de la corroboración por HREM, adaptándose al problema de las nanoestructuras que se ataca en este trabajo.

2.3.3.1 Generación de modelos.

La generación de modelos de nanoestructuras se puede llevar a cabo por dos vías, la primera, es una propuesta basada en el ordenamiento, es decir a partir del arreglo geométrico característico como en el caso del oro que forma tetraedros y la repetición de ellos conforma estructuras cúbicas, decaedrales e icosaedrales. La repetición finita de estos permite generar un arreglo de átomos como propuesta de modelo^[70].

A manera de ejemplo, en la figura 2.7 se presenta el caso más simple de la generación de una estructura de oro, donde basándose en la distancia interatómica característica del material, para el oro de 2.039 Å, se genera un cubo (figura 2.7a), del cual se retiran átomos como se observa en la figura 2.7b, para formar triángulos equiláteros en la formación de las caras {111} en tanto se forma un cuadrado perfecto rotado 45° respecto de la base del cubo en las caras {001}. Una vista del cubo-octaedro generado de Au₁₄₇ en la dirección [001] se presenta en la figura 2.7c.

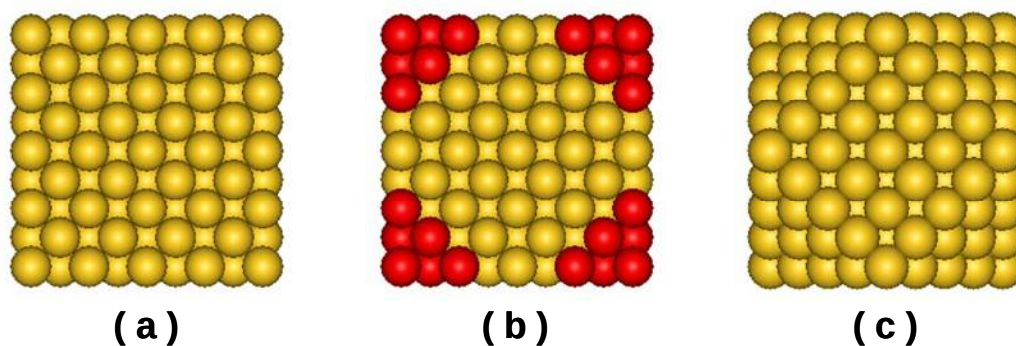


Figura 2.7. Secuencia de generación de un modelo de cubo-octaedro obtenido por geometría. (a)Cubo de $n \times n \times n$ átomos de Au, (b) Cubo con átomos marcados para truncar la estructura y (c) Vista del cubo-octaedro de Au en la dirección [001]

La segunda vía para producir un modelo de nanoestructura es mediante la propuesta de un grupo de posiciones aleatorias del elemento, y bajo un cálculo

energético buscar la configuración de mayor energía, siendo mayor el gasto de tiempo de cómputo por la cantidad de movimientos requeridos. Un sistema simple de cálculo se basa en ir modificando la posición de los átomos y basados en su nueva posición calcular la energía potencial del sistema completo, si esta es menor a la anterior se registra, sino se vuelve a la anterior y se efectúa otro cambio de manera iterativa hasta encontrar una configuración que no pueda ser mejorada en cuanto a la energía^[71].

Para la interpretación de las micrografías con resolución atómica es necesario crear un modelo del correspondiente cristal y simular primero todas las interacciones con los electrones y obtener la función de onda surgida del cristal. La siguiente etapa es calcular la imagen de esta función de onda y comparar el resultado con la micrografía experimental. Si la simulación no corresponde a la imagen experimental, es necesario cambiar el modelo y repetir la simulación hasta que una similitud razonable se alcance.

Este método es bastante pesado, en particular si no conocemos los valores exactos de los parámetros experimentales, como el desenfoque o el espesor del espécimen. Para este caso es necesario calcular series de simulación para diferentes rangos de parámetros.

2.3.3.2 Cálculo de imágenes de HREM.

El cálculo de las imágenes de HREM puede ser usado para:

- entender el contraste de las micrografías experimentales.
- examinar si la resolución de un microscopio en particular será alta para resolver un problema (por ejemplo para distinguir entre dos o más modelos propuestos para un defecto en la estructura).

- calcular las imágenes para comparación con las micrografías experimentales, para determinar las condiciones experimentales bajo las cuales la imagen fue tomada.

En el cálculo de las imágenes de HREM se involucran 4 etapas críticas:

1. el modelo del cristal o estructura.
2. la propagación de la onda del electrón incidente a través del cristal.
3. la transferencia de la onda dispersada por el sistema óptico del microscopio electrónico.
4. la comparación cuantitativa con las micrografías experimentales.

La propagación de la onda incidente a través del cristal es ahora deducida cuando suponemos que tenemos dispersión elástica. Esta se basa usualmente en la aproximación de Bethe^[72] (o aproximación *Bloch wave*) o en la aproximación multicapa (*multislice*) primeramente promovida por Cowley y Moodie^[73]. Estos métodos serán descritos brevemente:

Método de Bethe (*Bloch wave*):

- es aplicable a cuantificaciones pequeñas de celdas unitarias perfectas.
- muy rápido y exacto cuando el cristal perfecto es tomado en direcciones de baja simetría.
- se ajusta bien para el cálculo de patrones de difracción de electrones de haz convergente (CBED) en cualquier dirección.

Mientras que el método multicapas (*multislice*) se adecua mejor a:

- cristales perfectos e imperfectos con cuantificaciones grandes de celdas unitarias.
- para calcular patrones CBED de alta simetría.

La transferencia de la onda dispersada por el sistema óptico del microscopio electrónico es bastante compleja cuando los efectos de coherencia son tomados en cuenta (tamaño finito de la fuente de electrones y la dispersión de la energía de los electrones emitidos).

2.3.3.2.1 El método multicapas.

La idea fundamental del método multicapas de Cowley y Moodie radica en considerar la muestra (que puede ser cristalina, amorfa, cuasicristalina o una molécula) compuesta de un cierto número N de capas de ancho Δz . Las capas se apilan a lo largo de la dirección z que es la dirección en la que incide el haz electrónico y también es la dirección del eje óptico del microscopio (figura 2.8).

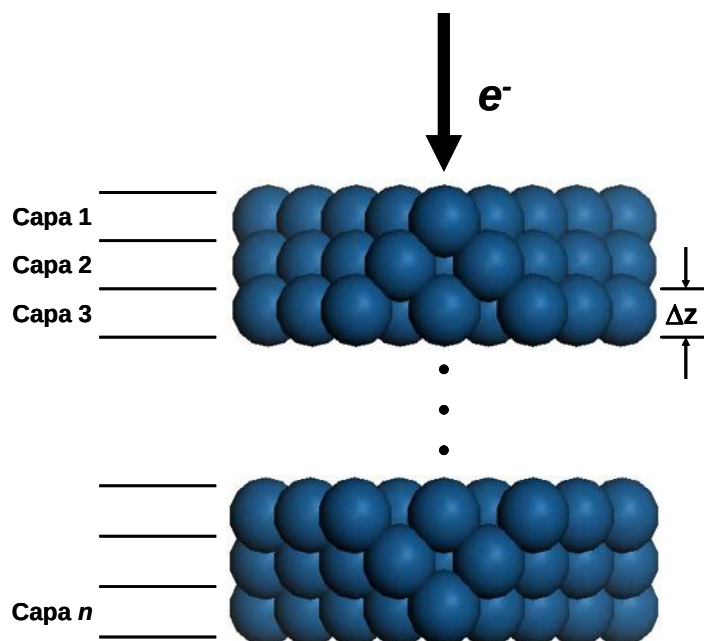


Figura 2.8. La partícula se inserta en un cubo con una cara perpendicular al haz de electrones y se calcula el potencial proyectado a partir de cada una de las capas.

A cada capa se le aplican las ideas esbozadas en las secciones anteriores. Si la amplitud que incide en la primera capa es $\phi_0(x,y)$, entonces después de

propagarse una distancia Δz se convertirá en $\phi_0 * P\Delta z(x,y)$ y saldrá de la capa convertida en $e^{-i\sigma V_p^1(x,y,z)} (\phi_0 * P\Delta z(x,y))$. A su vez esta amplitud es la que entra a la segunda capa y deberá propagarse de nuevo por una distancia Δz y posteriormente ser modificada por la función de transparencia $e^{-i\sigma V_p^2(x,y,z)}$ y así sucesivamente. Así, para calcular el efecto de muchas capas hay que evaluar recursivamente

$$\phi_n = e^{-i\sigma V_p^n(x,y,z)} (\phi_{n-1} * P\Delta z(x,y)) \quad (2.1)$$

en donde la función de transmisión de la n -ésima capa (Tn) es

$$Tn = e^{-i\sigma V_p^n(x,y,z)} \quad (2.2)$$

siendo $V_p^n(x,y,z)$ el potencial proyectado de la n -ésima capa.

Se puede demostrar que a medida que el número de capas crece (y, por lo tanto, el espesor de las capas decrece) la solución obtenida por este método converge a la solución exacta de la ecuación de Schrödinger para nuestro problema.

La ecuación 2.1 es la base de los cálculos multicapas que presentaremos mas adelante. El último término en la ecuación anterior representa doble dispersión, y la teoría resultante es dinámica.

Cuando se desea considerar que la onda incidente en la primera capa tiene una cierta inclinación (tilt) se usa

$$\phi_0(x,y) = \exp(2\pi i(u_0x + v_0y)) \quad (2.3)$$

2.3.4 Teoría del Funcional de la Densidad.

2.3.4.1 Descripción de la Teoría.

La teoría del funcional de la densidad (DFT) es una de las aproximaciones más populares y exitosas de la mecánica cuántica en la materia^[74]. Ahora en nuestros días es aplicada rutinariamente, por ejemplo, para calcular la energía de unión entre moléculas en química y la estructura de banda de sólidos en física^[75]. La DFT ha estudiado los conceptos de superconductividad, efectos relativísticos en elementos pesados y en núcleos atómicos, líquidos clásicos, propiedades magnéticas de aleaciones, entre otros.

Los métodos tradicionales en estructura electrónica, como la teoría de Hartree-Fock, están basados en funciones de ondas polieletrónicas complicadas. El principal objetivo de la DFT es reemplazar la función de onda polieletrónica por la densidad electrónica como una cantidad básica. Mientras que la función de onda polieletrónica es dependiente de $3N$ variables, tres variables espaciales por cada N electrones, la densidad solo es una función de tres variables por lo que es un conjunto más simple.

La culminación de la DFT está con el método de Kohn-Sham^[76]. En el marco de la KS-DFT, el problema de electrones en policuerpos interactuando en un potencial estático externo es reducido a un problema tratable de electrones no interactuando moviéndose en un potencial efectivo. El potencial efectivo incluye el potencial externo y los efectos de interacciones de Coulomb entre los electrones, por ejemplo, las interacciones de intercambio y correlación. Modelar las últimas dos interacciones se convierte en la dificultad dentro de la KS-DFT. La aproximación más simple utilizable es la de densidades locales (LDA), la cual se basa en el intercambio exacto de energía para un gas de electrones uniforme, la cual puede ser obtenida del modelo de Thomas-Fermi, y de los ajustes a la energía de correlación.

La DFT desde los 70's ha sido muy popular para cálculos en física del estado sólido. En muchos de los casos la DFT con la LDA da resultados muy satisfactorios para cálculos en estado sólido en comparación con los datos experimentales, a un costo computacional relativamente bajo cuando la comparamos con otros métodos de mecánica cuántica^[77]. Sin embargo, esta fue considerada exacta hasta los 90's para cálculos en química cuántica, cuando las aproximaciones usadas en la teoría fueron perfeccionadas para un modelo más completo de interacciones de intercambio y correlación. La DFT es ahora un método para cálculos de estructura electrónica en ambos campos. A pesar de las mejoras en la DFT, hay aún dificultades en el uso para describir adecuadamente las interacciones intermoleculares, especialmente las fuerzas de Van der Waals (dispersión), o en cálculos del ancho de banda en semiconductores^[78].

2.3.4.2 Deducción de la DFT^[79].

Como es costumbre en cálculos de estructura electrónica de policuerpos, los núcleos de las moléculas tratadas o clusters son vistos como fijos (aproximación de Born-Oppenheimer^[80]), generando un potencial estático externo V en el cual los electrones están moviéndose. Un estado estático estacionario es entonces descrito por una función de onda $\Psi(\bar{r}_1, \dots, \bar{r}_N)$ que satisface la ecuación de Schrödinger polieletrónica:

$$H\Psi = [T + V + U]\Psi = \left[\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\bar{r}_i) + \sum_{i < j} U(\bar{r}_i, \bar{r}_j) \right] \Psi = E\Psi \quad (2.4)$$

donde $\hbar$ es $h/2\pi$ (h es la constante de Planck), m es la masa del electrón, N es el número de electrones y U es la interacción electrón-electrón. Los operadores T y U son llamados operadores universales porque son los mismos para cualquier sistema, mientras que V es dependiente del sistema ya sea universal o no. Como se puede apreciar, la diferencia actual entre el problema de una simple partícula y el problema más complicado de multipartículas solo se presenta en la interacción

del término U . Ahora, hay muchos métodos sofisticados para resolver la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, el problema con esos métodos es el esfuerzo enorme computacional, el cual hace virtualmente imposible aplicarlos eficientemente para sistemas complejos.

La DFT proporciona una manera sistemática de diseñar el problema, la variable clave es la densidad de la partícula $\rho(\vec{r})$ la cual se encuentra dada por:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.5)$$

Hohenberg y Kohn probaron en 1964^[81] que la relación arriba expresada puede ser reversible, es decir, para una densidad de estado dada $\rho(\vec{r})$, es posible, en principio, calcular la función de onda correspondiente $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$. En otras palabras, Ψ_0 es un funcional único de ρ_0 , es decir,

$$\Psi_0 = \Psi_0[\rho_0] \quad (2.6)$$

y consecuentemente todos los observables de estado O son también funcionales de ρ_0

$$\langle O \rangle[\rho_0] = \langle \Psi_0[\rho_0] | O | \Psi_0[\rho_0] \rangle \quad (2.7)$$

De manera que la energía del estado E_0 es también un funcional de ρ_0 ,

$$E_0 = E[\rho_0] = \langle \Psi_0[\rho_0] | T + V + U | \Psi_0[\rho_0] \rangle \quad (2.8)$$

donde la contribución del potencial externo $\langle \Psi_0[\rho_0] | V | \Psi_0[\rho_0] \rangle$ puede ser descrito explícitamente en términos de la densidad

$$V[\rho] = \int V(\bar{r})\rho(\bar{r})d^3r \quad (2.9)$$

Los funcionales $T[\rho]$ y $U[\rho]$ son llamados funcionales universales mientras que $V[\rho]$ es obviamente no universal, porque este depende del sistema bajo estudio. Tomando un sistema específico, es decir, V conocida, entonces el funcional se minimiza a:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + \int V(\bar{r})\rho(\bar{r})d^3r \quad (2.10)$$

El problema de minimizar el funcional de la energía $E[\rho]$ puede ser resuelto aplicando el método Lagrangian, lo cual fue hecho por Kohn y Sham en 1965^[76]. Por este medio, se aplica el hecho de que el funcional en la ecuación mencionada puede ser escrito como un funcional ficticio de la densidad para un sistema no interactuando,

$$E_s[\rho] = \langle \Psi_s[\rho] | T_s + V_s | \Psi_s[\rho] \rangle \quad (2.11)$$

donde T_s indica la energía cinética no interactuada y V_s es un potencial externo efectivo en el cual las partículas están moviéndose. Obviamente, $\rho_s(r) \equiv \rho(r)$ si V_s es:

$$V_s = V + U + (T_s - T) \quad (2.12)$$

Asimismo, uno puede resolver las ecuaciones de Kohn-Sham de un sistema auxiliar como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\bar{r}) \right] \phi_i(\bar{r}) = \epsilon_i \phi_i(\bar{r}) \quad (2.13)$$

el cual resuelve los orbitales ϕ_i que reproducen la densidad $\rho(\bar{r})$ del sistema original de policuerpos,

$$\rho(r) \equiv \rho_s(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2.14)$$

El potencial efectivo V_s puede ser escrito con mayor detalle como:

$$V_s = V + \int \frac{e^2 \rho_s(r')}{|r - r'|} d^3r' + V_{xc}[\rho_s(r)] \quad (2.15)$$

donde la segunda expresión formula el llamado término Hartree describiendo la repulsión electrón-electrón de Coulomb, mientras que el último término V_{xc} es llamado el potencial de correlación. Aquí, V_{xc} incluye todas las interacciones de polipartículas. Así, el término Hartree y V_{xc} dependen de $\rho(r)$ los cuales dependen de ϕ_i , el cual depende en turno de V_s , el problema de resolver las ecuaciones de Kohn-Sham es que tienen que ser tratadas de una manera auto consistente. Usualmente se empieza con una suposición inicial para $\rho(r)$, entonces se calcula el correspondiente V_s y se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham para ϕ_i . Posteriormente se calcula una nueva densidad y se empieza de nuevo. Este procedimiento se repite hasta que converja.

2.3.4.3 Aproximaciones^[82].

El mayor problema con la DFT es que los funcionales exactos para el intercambio y correlación no son conocidos excepto para el gas de electrones libre. Sin embargo, existen aproximaciones que nos permiten el cálculo adecuado de ciertas cantidades físicas. En el área de la física la aproximación más usada es la de densidad local (LDA), donde el funcional depende solamente de la densidad en las coordenadas donde el funcional es evaluado:

$$E_{XC}[\rho] = \int \epsilon_{XC}(\rho) d^3r \quad (2.16)$$

La aproximación local del spin-densidad (LSDA) es una generalización adecuada de la LDA la cual incluye el spin del electrón:

$$E_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \epsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d^3r \quad (2.17)$$

La aproximación del gradiente generalizado (GGA) es aún local pero también toma en cuenta el gradiente de la densidad a la misma coordenada:

$$E_{XC}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \epsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}) d^3r \quad (2.18)$$

Usando la GGA se han tenido resultados excelentes, efectuados en problemas de geometrías moleculares además de energías de estado. Han sido llevadas a cabo muchas mejoras a la DFT desarrollando mejores representaciones de los funcionales.

2.3.4.4 Las funciones de Fukui.

La Función de Fukui es uno de los conceptos más importantes en la teoría de la reactividad química^[83]. Por las posiciones precisas del núcleo, ésta describe la densidad de electrones de una molécula dada debido a la química de oxidación/reducción. El concepto de la función de Fukui fue extendido a sistemas reactivos, dando una descripción real de una reacción química.

La función de Fukui (FF) de Parr y Yang esta dada por:

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (2.19)$$

la cual describe los cambios locales en la densidad de electrones del sistema $\rho(r)$, debido a la perturbación en el número global de electrones N . La derivada parcial de la ecuación 2.19 es calculada por el límite constante del potencial externo $v(r)$; por ejemplo, las posiciones del núcleo son fijas. Se debe señalar que la FF es normalizada a la unidad $(\int f(r)dr = (\partial/\partial N)(\int \rho(r)dr) = \partial N/\partial N = 1)$. La FF refleja el carácter de los reactantes, los cuales son capaces de aceptar/donar electrones de/para un sistema externo macroscópico, por lo que es muy atractiva para los investigadores como un razonamiento de la reactividad.

La FF es modelada en un espacio cartesiano de tres dimensiones por medio del método de diferencias finitas. Con esta aproximación, Parr y Yang derivaron las siguientes expresiones:

$$f^e(r) = \rho_{N^0}(r) - \rho_{N^0-1}(r) \quad (2.20a)$$

$$f^n(r) = \rho_{N^0+1}(r) - \rho_{N^0}(r) \quad (2.20b)$$

$$f^r(r) = [f^n(r) + f^e(r)]/2 = [\rho_{N^0+1}(r) - \rho_{N^0-1}(r)]/2 \quad (2.20c)$$

Aquí, los exponentes de la FF corresponden a los campos electrofílicos (e), nucleofílicos (n) y radicales (r), respectivamente. Los subíndices de ρ especifican el número de electrones en el sistema; N^0 denota un sistema neutral. Las ecuaciones 2.20a-c han sido reducidas a una solución de átomos en moléculas (AIM) por Yang y Mortier:

$$f^e = q_{N^0-1} - q_{N^0} \quad (2.21a)$$

$$f^n = q_{N^0} - q_{N^0+1} \quad (2.21b)$$

$$f^r = (f^n + f^e)/2 = (q_{N^0-1} - q_{N^0+1})/2 \quad (2.21c)$$

donde el vector q agrupa las cargas AIM. Las aplicaciones de las ecuaciones 2.20 y 2.21 han sido reportadas en la literatura para diagnosticar los sitios de reacción

preferencial en campos nucleofílicos, electrofílicos y radicales. Recientemente Gazquez y Mendez propusieron que la interacción entre dos especies químicas puede ocurrir a través de los átomos teniendo aproximadamente valores iguales de las FF's. Este concepto ha sido satisfactoriamente aplicado para problemas de selectividad.

En el orbital del spin $[\varphi_i(r)]$, la densidad de electrones es dada por:
 $\rho(r) = \sum_i \sum_{\sigma} n_i |\varphi_i(x)|^2$. Así, se puede obtener expresiones alternativas para las FF's electrofílicas y nucleofílicas:

$$f^e(r) = |\varphi_{HOMO}(r)|^2 + \sum_{\sigma} \sum_i n_i \partial |\varphi_i(x)|^2 / \partial N \quad (2.22a)$$

$$f^n(r) = |\varphi_{LUMO}(r)|^2 + \sum_{\sigma} \sum_i n_i \partial |\varphi_i(x)|^2 / \partial N \quad (2.22b)$$

En este caso, n_i es un número de ocupación, σ es la coordenada del spin, y $\bar{x} = \{\bar{r}, \sigma\}$. Omitiendo la relación del orbital debido a la adición o remoción de un electrón (el segundo componente en las ecuaciones 2.22a y b), uno puede relacionar las FF's con las densidades de los orbitales de frontera:
 $f^e(r) \approx \rho_{HOMO}(r) = |\varphi_{HOMO}(r)|^2$ y $f^n(r) \approx \rho_{LUMO}(r) = |\varphi_{LUMO}(r)|^2$. Esto indica que el orbital de frontera [HOMO (orbital molecular más alto ocupado), LUMO (orbital molecular más bajo desocupado)] juega un papel importante en las reacciones de transferencia de carga.

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

3.1 Preparación de las soluciones coloidales.

Las soluciones coloidales de nanopartículas monometálicas de Pt y Au, así como las bimetálicas PtAu y PtRu, fueron sintetizadas modificando las condiciones experimentales del método de reflujo de soluciones alcohólicas^[84,85], para hacerlo más práctico y versátil.

3.1.1 Síntesis de nanopartículas monometálicas de Pt y Au.

Para la preparación de las dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Au ó Pt se utilizó al NaBH_4 como agente para reducir a los iones metálicos^[86]. Además, este proceso se realizó a temperatura ambiente. Para ello se prepararon por separado soluciones de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ó H_2PtCl_6 disolviendo los correspondientes cristales en metanol, el cual participa únicamente como diluyente coloidal. Primero, a 50 ml de una solución de Polivinilpirrolidona (PVP) (150 mg en 50 ml de metanol) fue adicionada 50 ml de solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ó H_2PtCl_6 (ver composiciones en Tabla 3.1) y se puso en agitación. Posteriormente, una solución de NaBH_4 fue adicionada a la solución resultante a temperatura ambiente. Una dispersión coloidal homogénea, estable y de color rojo intenso para el caso del Au y café oscuro para el Pt se forma después de la adición de la

solución de NaBH_4 , como consecuencia de la precipitación de partículas a escala nanométrica.

Tabla 3.1. Composiciones de sales metálicas utilizadas en la preparación de las diferentes nanopartículas monometálicas.

Composición	H_2PtCl_6 (mmol)	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (mmol)	NaBH_4 (ml)	PVP (mg)
Pt	0.033	-	6.0	150
	0.044			
	0.120			
Au	-	0.033		
		0.044		
		0.099		
		0.11		
		0.12		

3.1.2 Síntesis de nanopartículas bimetálicas de PtAu y PtRu.

Para preparar los sistemas bimetálicos PtAu y PtRu, las soluciones de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, H_2PtCl_6 y RuCl_3 fueron mezcladas en varias razones molares, como se muestra en la Tabla 3.2. Una solución de metanol conteniendo 150 mg de PVP fue adicionada a la solución mezclada para dar una solución de 100 ml manteniendo constante una concentración de metales totales de 0.033 mmol en 50 ml y puesto bajo agitación. Entonces una solución acuosa de NaBH_4 se adicionó gota a gota a la solución final a temperatura ambiente. Una dispersión coloidal homogénea se forma después de la adición de la solución de NaBH_4 . Los cambios de color de las soluciones iniciales de amarillo claro a café revelaron la formación

de partículas metálicas, por ejemplo, este color se vuelve mas claro con la disminución de la razón Au/Pt.

Tabla 3.2. Composiciones de sales metálicas utilizadas en la preparación de las diferentes nanopartículas bimetálicas.

Composición	H ₂ PtCl ₆ (mmol)	HAuCl ₄ ·3H ₂ O (mmol)	RuCl ₃ (mmol)	NaBH ₄ (ml)	PVP (mg)
PtAu (1:1)	0.0165	0.0165	-	6.0	150
PtAu (1:3)	0.00825	0.02475			
PtRu (1:1)	0.0165	-	0.0165		

3.1.3 Síntesis de nanopartículas de Au con diferente concentración de agente reductor.

Para la preparación de las dispersiones coloidales de nanopartículas monometálicas de Au con diferentes concentraciones de agente reductor, se utilizó al NaBH₄ para reducir a los iones metálicos. Para ello se prepararon por separado soluciones de H₂AuCl₄·3H₂O disolviendo los correspondientes cristales en metanol, el cual participa únicamente como diluyente coloidal. Primero, a 50 ml de una solución de Polivinilpirrolidona (PVP) (150 mg en 50 ml de metanol) fue adicionada 50 ml de solución de H₂AuCl₄·3H₂O (ver composiciones en Tabla 3.3) y puesta en agitación. Entonces, una solución de NaBH₄ fue adicionada a la solución resultante a temperatura ambiente. Una dispersión coloidal homogénea, estable y de color rojo intenso fue inmediatamente formada después de la adición de la solución de NaBH₄, producto de la formación de partículas a escala nanométrica.

Tabla 3.3. Composiciones de sales metálicas utilizadas en la preparación de las nanopartículas de Au con diferentes concentraciones de agente reductor.

Composición	HAuCl ₄ ·3H ₂ O (mmol)	NaBH ₄ (ml)	PVP (mg)
Au 0.014	0.014	2.6	150
		3.2	
		7.3	
Au 0.066	0.066	4.1	
		4.5	
		7.8	

3.2 Técnicas de caracterización nanoestructural.

3.2.1 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Las observaciones de las muestras se llevaron a cabo en el microscopio electrónico de transmisión Philips modelo Tecnai F20 con un voltaje de operación de 200 kV en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH y en el microscopio electrónico de transmisión Philips modelo Tecnai F30 con un voltaje de operación de 300 kV en el Instituto Mexicano del Petróleo. La técnica de campo claro fue empleada para determinar la distribución del tamaño de las partículas. Para la observación de imágenes, esta técnica presenta ciertas características específicas. Así pues, el contraste se produce seleccionando el haz de electrones central, usando una apertura para separarlo de los demás haces producidos^[87].

En comparación con otros materiales, las muestras en polvo son las más fáciles de preparar. La ventaja más grande es que el espesor de la partícula normalmente es bastante delgado para que los electrones pasen a través del

material, por lo que no es necesario un adelgazamiento previo del mismo. Hay parámetros importantes durante la síntesis de las nanopartículas que influyen en los resultados durante su observación y en su aplicación en una celda de combustible. Por un lado, debemos asegurar una buena dispersión de las mismas evitando su aglomeración. Y por otro lado, es interesante obtener membranas de las rejillas, tan delgadas como sea posible. La figura 3.1 muestra un esquema de la preparación de las nanopartículas en las rejillas para su observación por TEM. En nuestro caso, utilizamos una gota de las soluciones coloidales tomada por medio de un capilar, posteriormente la depositamos sobre una rejilla de Cu de malla 300 (figura 3.1a), la cual tiene una película o membrana delgada de carbón amorfo que hace la función del soporte de los polvos y a la vez es conductora de electrones para mejorar el contraste de las imágenes (figura 3.1b). En la figura 3.1c, vemos la región elegida para su observación por MET de una malla en particular y finalmente, la figura 3.1d es la región es una pequeña parte de la malla elegido donde podemos apreciar la distribución, tamaño y morfología de las diferentes nanopartículas obtenidas.

3.2.2 Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM).

La única técnica de caracterización estructural que ha proporcionado la información más valiosa de la cristalografía de las nanoestructuras es la Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM), la cual basa su éxito en la resolución espacial alcanzada (R), que actualmente alcanza 0.7 Å para equipos modernos.

La R de un microscopio electrónico la podemos expresar como función de la longitud de onda de los electrones (λ) y las aberraciones de las lentes electromagnéticas, especialmente la aberración esférica (C_s)^[87].

$$R = 0.66C_s^{1/4} \lambda^{3/4} \quad (3.1)$$

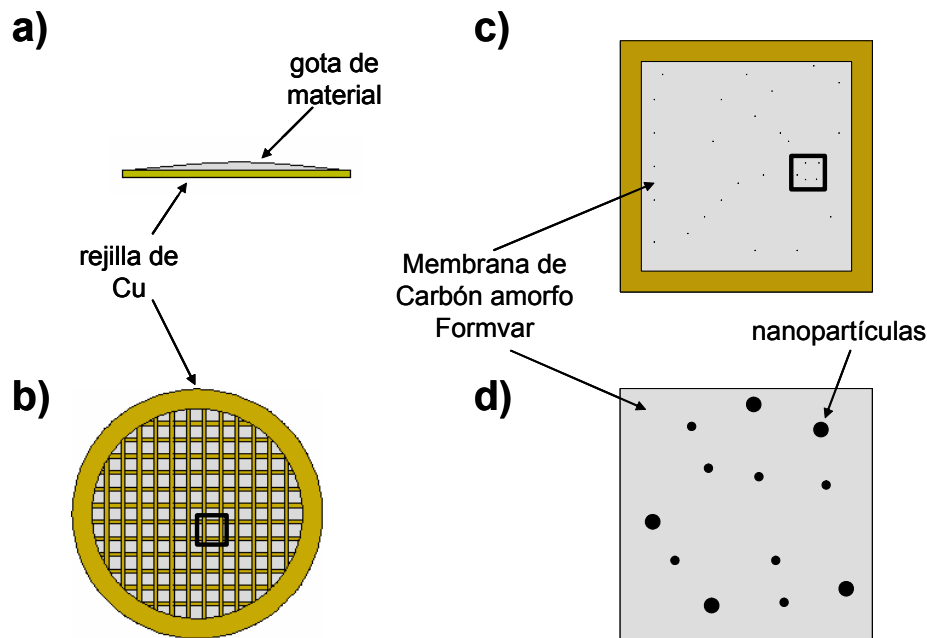


Figura 3.1. a) Una gota conteniendo la solución coloidal depositada en la rejilla de Cu, b) fijación del material en el soporte de carbón amorfo, c) un detalle hipotético observado por TEM dentro de una malla y d) nanopartículas observadas suspendidas dentro de la membrana.

Conforme aumenta la energía de los electrones, la longitud de onda disminuye y la posibilidad de alcanzar resolución atómica aumenta. Además, el efecto de la aberración cromática disminuye al aumentar el voltaje de aceleración (varía como kV^{-1}). Sin embargo, el problema con el aumento de energía de los electrones es el daño que causa a las muestras. En nuestro caso, el microscopio que opera con 200 kV (IIM-UMSNH), tiene una resolución espacial de 2.4 Å y una aberración esférica de 1.2 mm. Mientras que, el microscopio que opera con un voltaje de 300 kV (IMP), la resolución espacial es de 2.0 Å y la aberración esférica es 1.0 mm.

Cuando la muestra es observada, se deben considerar otros parámetros tales como espesor y la naturaleza del material. Este hecho muestra que las imágenes de resolución atómica no pueden ser interpretadas por simple inspección. La interpretación debe de hacerse mediante el uso de simulación de

imágenes por computadora para lograr una optimización efectiva de las condiciones experimentales de la imagen. Para efectuar tal procedimiento se requiere del conocimiento de parámetros tanto de la muestra como de la operación del microscopio. Este último punto depende del microscopio utilizado, pues está en relación directa con el coeficiente de aberración esférica y del voltaje utilizado.

3.2.3 Análisis de imágenes.

Las imágenes obtenidas de HREM fueron procesadas mediante el software CRISP versión 1.5. Las imágenes primeramente son digitalizadas usando una cámara CCD (la cual ya tiene el microscopio electrónico), ya en forma digital se obtiene la Transformada Rápida de Fourier (FFT). Posteriormente a la FFT se le aplican diferentes “máscaras” para filtrar algunas frecuencias espaciales como el ruido. Finalmente se adquiere la Transformada Inversa de Fourier (IFT) para obtener la imagen procesada.

Una propiedad importante de la FFT de una imagen de alta resolución, es que la distancia relativa entre planos cristalográficos, corresponde a la distancia entre puntos en el espacio recíproco. Este hecho nos permite indexar la FFT como si fuera un patrón de difracción y así obtener información acerca de la estructura cristalina de la muestra. Esta técnica es sumamente útil para identificar partículas complejas monomacladas y múltiplemente macladas, así como otros defectos planares de las mismas, por ejemplo, dislocaciones parciales o fallas de apilamineto^[88].

3.2.4 Simulación de Imágenes de HREM.

Para la simulación de las imágenes de HREM se utilizó el programa SimulaTEM versión 1.2^[89], que es una herramienta sencilla para la simulación rutinaria que requiere todo laboratorio de microscopía. SimulaTEM fue diseñado

pensando en simplificar y hacer más natural la interacción del usuario con la simulación; el centro de esta propuesta es una ventana interactiva que presenta gráficamente el estado actual del microscopio en todo momento; cuando algún parámetro es alterado, la información gráfica se adapta inmediatamente a la nueva situación.

La ventana interactiva esta compuesta de varias subventanas que contienen:

- Una matriz sintética (imagen de los átomos como esferas sombreadas) de la estructura como se vería en la dirección del eje óptico de acuerdo con la orientación que tiene en ese momento.
- Otra matriz semejante pero con un punto de vista perpendicular al eje óptico en la que se muestran los limites de las rebanadas del método multicapas y un ícono que informa si el haz electrónico esta inclinado (small tilt).
- Una gráfica representativa de la función de transferencia de la óptica del microscopio que incluye un indicador del ancho de la apertura.
- Una matriz pequeña de la imagen de la muestra.
- Una matriz pequeña del patrón de difracción de la muestra.

Estas últimas dos matrices se generan de tal manera que sean una representación en miniatura de las matrices grandes que se obtendrán cuando se ordene al programa hacer el cálculo multicapas con los parámetros actuales de la simulación. Tienen una gran utilidad en la obtención de la situación correcta que el investigador busca al manipular los parámetros del microscopio, pero la precisión que poseen está muy limitada dado que su tamaño es pequeño y las condiciones para su obtención son difíciles.

La interactividad del SimulaTEM se complementa con la automatización de algunos parámetros de la simulación: el desenfoque del microscopio se puede ajustar automáticamente (si así se desea) al valor de Scherzer $\Delta f^{[87]}$.

$$\Delta f = -1.2\sqrt{C_s\lambda} \quad (3.2)$$

El resultado final de la simulación fue obtener la imagen y el patrón de difracción de la muestra con buena precisión; el programa posee la capacidad de almacenar las matrices en archivos de formatos gráficos conocidos con el fin de que se pueda guardar, imprimir o procesar las imágenes posteriormente.

Es esencial para una buena simulación del microscopio electrónico tener opciones para girar la muestra en tres dimensiones; la versión más sencilla podría consistir en implementar el giro de la partícula sobre un eje arbitrario en ángulos incrementales, esto permitiría girar la muestra a grandes ángulos o pequeños incrementos repetitivos al hacer la búsqueda de orientaciones particulares de la misma; es de gran utilidad complementar este método de giro con la opción de regresar la partícula a la orientación inicial que tenía al ser leída del archivo.

Si suponemos que la muestra tiene una orientación original tal que sus ejes cristalográficos coinciden con los ejes definidos para la simulación, podemos crear una herramienta de gran utilidad, que consista en girar la partícula de tal manera que alguno de sus ejes cristalográficos coincida con el eje óptico del microscopio; en lugar de dar un eje de giro y un ángulo, debemos definir un eje cristalográfico de la muestra y el programa puede calcular la transformación que lleve la orientación definida al eje óptico.

3.3 Simulación Molecular.

Para calcular las propiedades electrónicas de los clusters, utilizamos el programa MS Modeling^[90], el cual permite crear y estudiar fácilmente los modelos de las estructuras moleculares, combinando la mecánica cuántica, la mecánica molecular, el modelado a mesoescala, la simulación analítica instrumental, y correcciones estáticas, en un ambiente relativamente sencillo de usar.

La configuración de mínima energía de los clusters fue calculada usando el programa DMol³ de MS Modeling^[91], el cual permite calcular la estructura electrónica y energética de moléculas, sólidos y superficies usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Esta herramienta nos da la habilidad de estudiar un amplio rango de sistemas incluyendo moléculas orgánicas e inorgánicas, cristales moleculares, sólidos covalentes o metálicos, ó superficies infinitas de un material. Con DMol³ podemos predecir la estructura, energías de reacción, barreras de reacción, propiedades termodinámicas y espectros vibracionales. En nuestro caso utilizamos la aproximación de gradiente generalizado (GGA), donde el funcional no solamente depende de la densidad en las coordenadas donde éste es evaluado, sino también, toma en cuenta el gradiente de la densidad a la misma coordenada. El funcional utilizado para el cálculo de la GGA fue el de Perdew-Wang (PW91)^[92] con una tolerancia de campo de 1×10^{-6} a. u.

Se calcularon diferentes configuraciones (13, 19, 38 y 55 átomos) con las geometrías: cubo-octaedral, distribuciones elementales (core-shell y soluciones sólidas) y decaedral. La optimización de la geometría fue llevada a cabo por el cálculo de la energía de un simple punto para obtener el potencial electrostático, el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO), así como las funciones de Fukui.

Se realizaron además, simulaciones de dinámica molecular para conocer el mecanismo de transformación de las partículas. Esta técnica permite tomar en cuenta el efecto de las interacciones entre las partículas tanto las estáticas como las debidas al movimiento que las excita. Un grupo de moléculas rodeadas de campos de fuerzas determinados por cálculos y observaciones experimentales se ubican en una determinada posición (estado inicial) y el sistema se abandona hasta que la energía libre alcanza el valor mínimo (método de relajación). Los cálculos se realizan aplicando las leyes del movimiento de Newton (se trata de un método determinístico). Para esto, la simulación se realizó con el programa Materials Explorer 2.0^[93]. Se utilizó un ensamble constante *NTV*, donde *N* es el

número de átomos en el sistema (en este caso 923 átomos), T es la temperatura (298 K) y V es el volumen de la celda. La tolerancia del experimento fue de 1×10^5 pasos.

3.4 Impregnación de las nanopartículas en la membrana polimérica.

Se construyeron los ensambles electrodo/membrana/electrodo usando la técnica de hot pressing para observar su desempeño en una celda experimental tipo PEM. Se estudió el desempeño de la celda mediante las curvas de polarización (I-V) con los ensambles contruidos de membranas impregnadas con nanopartículas de Au y Pt (con sus respectivas composiciones).

Las membranas fueron activadas inicialmente por el siguiente método:

1. Purificación de la membrana en H_2O_2 al 3% a 85 °C durante 30 minutos.
2. Lavado de la membrana en H_2O desionizada a 100 °C durante 30 minutos (este paso se efectuó dos veces).
3. Activación en H_2SO_4 1 M a 85°C durante 48 hr.
4. Se repite el paso 2.
5. Almacenar en H_2O desionizada a temperatura ambiente.

Las membranas de Nafion® 115 fueron impregnadas con nanopartículas de Au y Pt utilizando las soluciones coloidales propuestas. Mediante este método es posible controlar la cantidad de material depositado variando el tiempo de inmersión de la membrana en la solución coloidal, en este caso las membranas se mantuvieron dentro de la solución coloidal por un tiempo de 1 hora. Dichas membranas fueron activadas por 48 horas en H_2SO_4 1M. Se utilizó un ensamble con doble capa difusora en el ánodo (tela y papel de carbón) y una capa en el cátodo (tela). Posteriormente, el ensamble se colocó entre dos placas de aluminio a 150 °C y se prensó a 100 kg/cm². El flujo de los gases reactantes (H_2 y O_2) fue de 30 cm³/min para ambos.

El ensamble fue caracterizado en un sistema de ensayos de celdas de combustible (ElectroChem). Se midieron la conductividad protónica con el método de los 4 electrodos de la membrana impregnada y se compararon con los valores obtenidos para la membrana comercial.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Para poder estudiar las propiedades de las nanopartículas sintetizadas, primeramente se hace un análisis de la relación que guarda la composición agregada de sales metálicas a la solución coloidal, con el tamaño de la partícula. Posteriormente, se realiza un estudio exhaustivo de la morfología de las diferentes nanopartículas sintetizadas, como de las diferentes orientaciones cristalográficas. Para realizar esto es indispensable el uso de la Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), puesto que es una de las técnicas de caracterización que nos permite obtener importante información acerca de las nanopartículas, en este caso se tiene mayor exactitud del tamaño y la morfología de las nanopartículas, que es fundamental en este trabajo.

4.1 Tamaño promedio y distribución de tamaños de partícula obtenidos de las diferentes soluciones coloidales.

4.1.1 Composiciones de Pt.

Con el fin de examinar el tamaño de las partículas se analizaron una serie de imágenes de MET de las diferentes muestras a bajas magnificaciones, se examinó la distribución de las partículas en la membrana de carbón amorfo efectuando la medición del tamaño de partícula en una cantidad lo suficientemente considerable. En la figura 4.1, se presenta una serie de imágenes de MET en

campo claro de las diferentes composiciones de Pt (0.033, 0.044 y 0.12 mmol de H_2PtCl_6) con su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula. La figura 4.1a muestra la imagen de MET correspondiente a la composición Pt 0.033. El tamaño promedio de partícula obtenido para esta composición es de 2.51 nm, además, se nota que las partículas se encuentran medianamente distribuidas en la superficie o membrana, sin dejar de mencionar que se encuentran ciertos aglomerados (señalados con flechas). Es conocido que el área superficial de un material se incrementa a medida que el tamaño de partícula se reduce^[97], por lo que la presencia de estos aglomerados puede atribuirse a la gran afinidad que tienen estas partículas cuando se encuentran separadas una de otra, una distancia lo suficientemente pequeña para que exista un efecto túnel entre ellas^[98]. Una característica particular de esta muestra es que el rango de distribución de partícula es relativamente pequeño, es decir, el tamaño de las partículas oscila entre 1 y 4 nm aproximadamente. Cabe mencionar que el parámetro de distribución es importante ya que mientras mas uniforme sea, podemos asociar propiedades catalíticas específicas del material para cada tamaño obtenido y desde luego, con el análisis de su estructura^[99].

La figura 4.1b corresponde a la composición Pt 0.044 con su respectivo histograma. En esta muestra el tamaño promedio de partícula es más grande en comparación con la muestra anterior, 4.93 nm, esto debe estar relacionado con el aumento en la concentración de sales metálicas de H_2PtCl_6 ^[100], puesto que el agente reductor permanece constante (6 ml NaBH_4). Se puede apreciar que existe una amplia distribución de tamaños de partícula, en este caso se tienen partículas con un tamaño que oscila entre 1 y 13 nm. No se aprecia una aglomeración de las mismas, sin embargo, se puede observar que varias de ellas presentan el fenómeno de coalescencia (señaladas con flechas), que es la unión de 2 o más partículas, provocando la formación de grandes precipitados. Además de lo anterior, existe una buena dispersión de las mismas en la superficie.

Una elección apropiada del tipo de agente reductor y la concentración del mismo es importante para controlar el tamaño de la partícula, debido a que la velocidad de reducción de $[\text{H}_2\text{PtCl}_6]$ a Pt^0 , es afectada por éste. En general, un incremento en la concentración de agente reductor incrementa la velocidad de reducción de iones metálicos, conduciendo a la formación de partículas metálicas más pequeñas^[101]. En nuestro caso, un incremento en la cantidad de iones metálicos permaneciendo constante el agente reductor nos conduce a la formación de partículas grandes, puesto que la velocidad de reducción se disminuye.

La figura 4.1c muestra la imagen del espécimen Pt 0.12 y su respectivo histograma. Aquí observamos que el tamaño promedio de partícula calculado es de 5.67 nm. Ahora es claro que, al aumentar la concentración de sales metálicas, aumenta el tamaño de partícula, además, se aprecia de la imagen de MET, una gran distribución de tamaños relacionado con la coalescencia de ciertas partículas. Dichas partículas se unen para formar largas cadenas o en algunos casos nanorodillos^[102]. Se observa que el incremento en el tamaño promedio de partícula aquí obtenido no es tan significativo en comparación con la anterior concentración de sales metálicas (4.93 nm), sin embargo, se puede apreciar, mayor aglomeración y coalescencia de las mismas. Además, se observaron partículas más grandes del orden de 17 nm, lo cual se debe a la coalescencia de una considerable cantidad de pequeñas partículas. Este último fenómeno es debido a la gran cantidad de sales metálicas en la solución coloidal y al poco agente reductor empleado^[103].

Trabajos anteriores han propuesto la síntesis de partículas de Pt por métodos químicos similares, logrando la aglomeración de precipitados del orden de 15-20 nm^[104], y grandes cadenas de partículas del orden micrométrico^[105], por lo que con el método propuesto se obtienen partículas de un rango de tamaño más pequeño y mejor dispersas en la superficie. El tamaño, forma y distribución de las partículas, son factores determinantes para las propiedades de los

electrocatalizadores^[106], puesto que a menores tamaños de partícula y mejor distribución en la superficie de las mismas, se favorece la actividad catalítica con una menor cantidad de material depositado^[107].

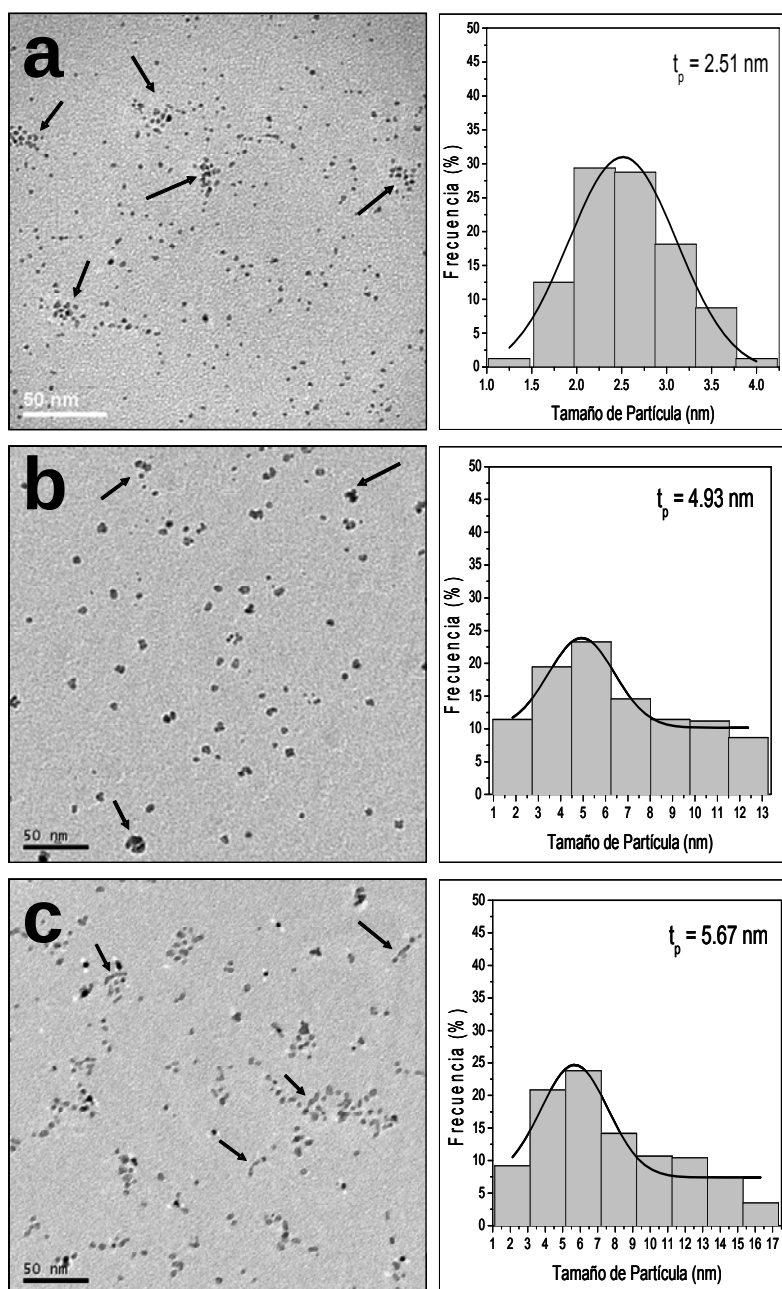


Figura 4.1. Imágenes de MET de las diferentes composiciones de Pt con su distribución de tamaño de partícula, a) 0.033 mmol, b) 0.044mmol y c) 0.12 mmol.

Resumiendo, se tiene que con el aumento en la concentración de sales metálicas, el tamaño de partícula tiende a crecer, además, la distribución de tamaños de partícula decrece a menor concentración. Por lo que esto sugiere que el tamaño de partícula, durante la síntesis del proceso, pueda controlarse con mayor precisión cuando se tienen bajas concentraciones de sales metálicas.

4.1.2 Composiciones de Au.

El interés en la síntesis de las partículas de Au radica en que son las partículas metálicas más estables y presentan fascinantes aspectos en su comportamiento individual tales como, la relación electrónica con respecto al tamaño, sus propiedades magnéticas, ópticas (efecto del tamaño cuántico), y sus aplicaciones incluyendo la ciencia de materiales, catálisis y biología^[108].

En la figura 4.2, se ilustra una serie de imágenes de MET en campo claro de las composiciones de Au 0.033, 0.044, 0.099, 0.11 y 0.12 mmol de HAuCl_4 así como su respectivo histograma de distribución de tamaño de partícula. En la figura 4.2a se presenta la imagen de la composición Au 0.033, ésta corresponde a la primera de esa serie de composiciones de Au. En esta muestra observamos las partículas bien distribuidas y no localizamos aglomeración. Además, esta muestra presenta un rango de tamaños muy estrecho, aproximadamente de 1 a 3 nm. Como apreciamos, el tamaño promedio de partícula fue de 1.78 nm, más pequeño que en el caso del Pt 0.033 (≈ 2.5 nm).

Trabajos anteriores han reportado la preparación de partículas de Au por reducción química en una solución de dodecil sulfato de sodio (SDS) con la adición de pireno ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$), logrando obtener partículas con un tamaño promedio de 3.7 nm y con muy poca distribución de partículas en la superficie^[109], en nuestro caso, utilizando el PVP como agente estabilizador, logramos obtener partículas de Au con un tamaño promedio de 1.78 nm, siendo entonces nuestra propuesta relativamente sencilla y con resultados más satisfactorios.

La figura 4.2b corresponde a composición 0.044 mmol de Au y su histograma. El tamaño promedio para esta concentración de sales fue de 3.07 nm mayor que el anterior. En esta muestra las partículas se encuentran bien distribuidas en la superficie y además, existe una estrecha variación en el tamaño de partícula, que va desde 1 hasta 5 nm.

La figura 4.2c corresponde a la composición Au 0.099. El tamaño promedio de partícula para esta muestra fue de 5.02 nm. En ésta, podemos apreciar que encontramos una gran diversidad de tamaños de partículas que van desde 1 nm hasta los 15 nm. Lo que es importante mencionar es que las partículas se encuentran bien distribuidas en la superficie y no se aprecia una notable aglomeración ni coalescencia de las mismas.

La imagen 4.2d corresponde a la composición Au 0.11. El tamaño promedio de partícula fue de 10.34 nm. En esta imagen se puede apreciar que existe una poca cantidad de partículas y como consecuencia una gran distribución y aglomeración.

En la composición Au 0.12 (figura 4.2e) se aprecia que el tamaño promedio fue de 11.96 nm y existe un gran rango de tamaños de partícula. Las partículas tienen diferentes morfologías, puesto que se aprecian formas esféricas, cúbicas y triangulares. En esta muestra las partículas tienden a aglomerarse por lo que la dispersión de éstas no es muy buena. La forma cúbica de las partículas de Au es formada a pesar de la presencia del PVP, el cual actúa como material protector. Se cree que la presencia del polímero en la solución coloidal tiene principalmente dos funciones, la primera, es parar el crecimiento de las partículas induciendo un rango estrecho de distribución y, segundo, prevenir que las partículas formen coalescencia, así dando a la solución coloidal alto grado de monodispersidad. Es importante controlar el tamaño de las partículas de Au como ha sido demostrado y discutido en términos de modelos termodinámicos^[110,111].

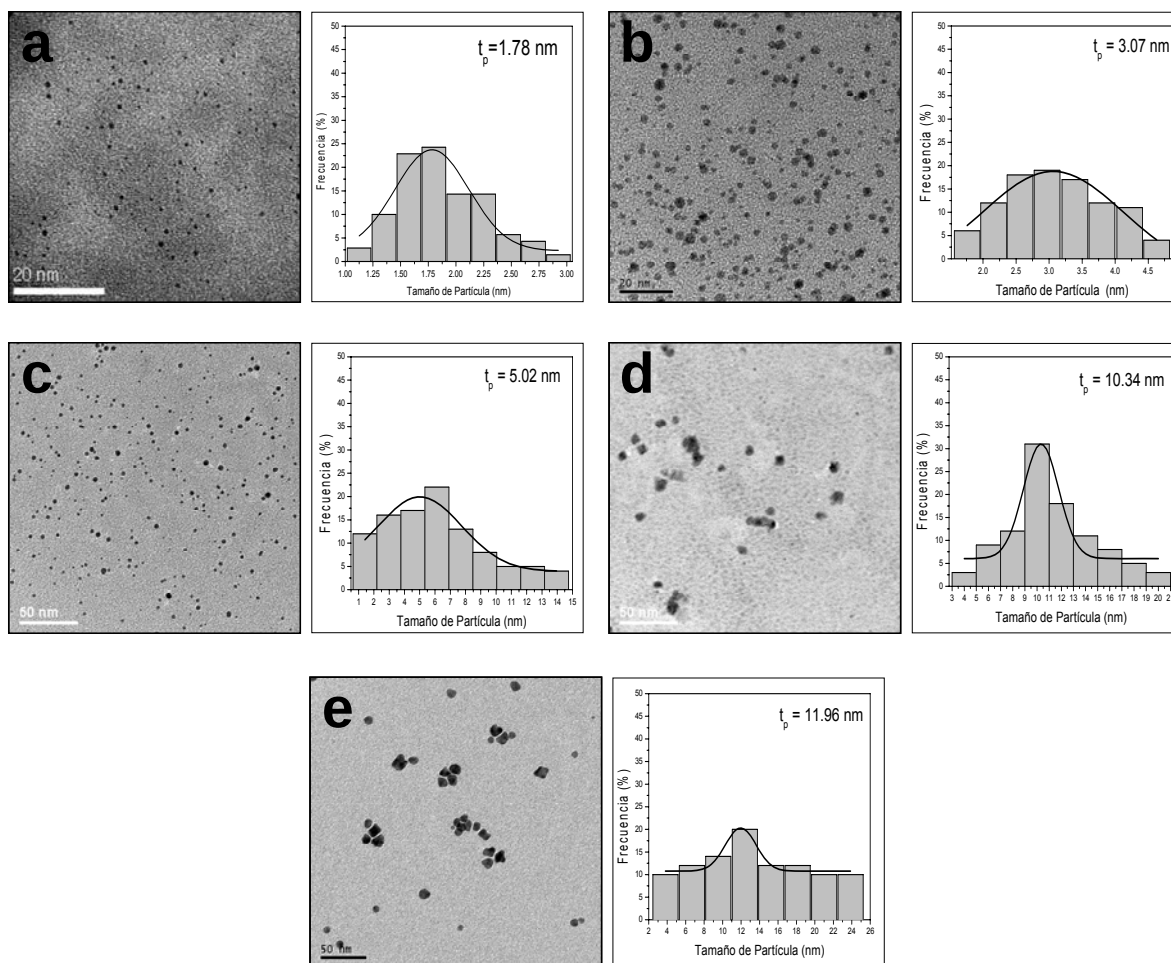


Figura 4.2. Imágenes de campo claro MET de las composiciones de Au.
a) 0.033 mmol, b) 0.044 mmol, c) 0.099 mmol, d) 0.11 mmol y e) 0.12 mmol.

El mecanismo de crecimiento de las partículas monodispersas, por ejemplo, el crecimiento por difusión, fue discutido por Riess^[110]. Ha sido reportado también un modelo termodinámico^[111], el cual toma en cuenta la distribución del tamaño de partícula de las soluciones coloidales de Au en relación con la variación del material de la sal metálica. Sin embargo, el mecanismo de nucleación y crecimiento de las nanopartículas con una forma controlada no ha sido aún reportado^[112].

Para realizar un análisis de la relación que guarda el tamaño de partícula, con relación a la composición, se tomaron los tamaños promedios de cada una de

las composiciones, esto representándose en la figura 4.3. De ésta logramos apreciar que cuando se incrementa la concentración de sales metálicas, el tamaño de partícula también se incrementa y que además, el rango de tamaños de partícula sufre el mismo comportamiento.

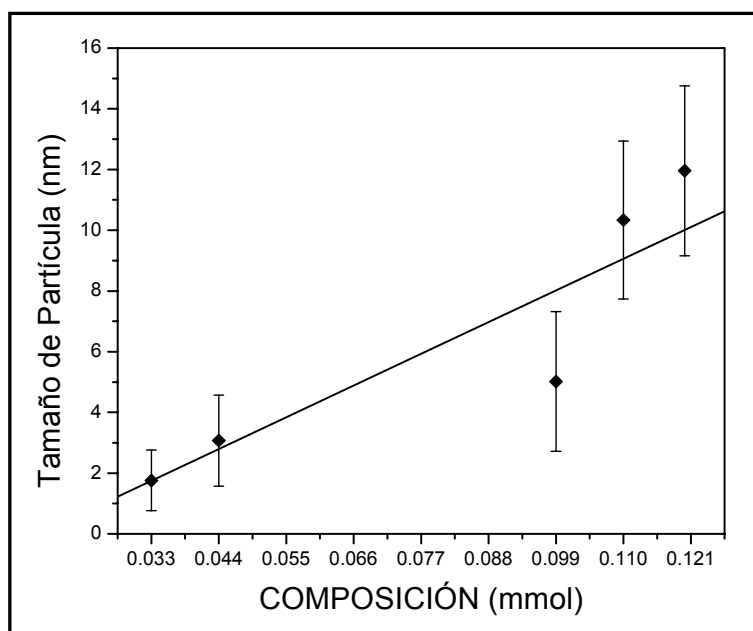


Figura 4.3. Efecto de la composición en el tamaño de partícula para el Au.

4.1.3 Composiciones bimetálicas de PtAu y PtRu.

Además de las partículas monometálicas, en este trabajo también se estudiaron algunas composiciones bimetálicas tales como PtAu (1:1), PtAu (1:3) y PtRu (1:1) en relaciones molares. La figura 4.4 muestra una serie de imágenes de MET de las muestras bimetálicas con una concentración total de sales metálicas de 0.033 mmol. La figura 4.4a corresponde a la composición PtAu (1:1), en esta muestra podemos apreciar que existe una gran variedad de tamaños de partícula, el tamaño promedio fue de 2.06 nm. En la figura 4.4b correspondiente a la composición PtAu (1:3), se aprecia una pobre población de partículas, además, éstas se encuentran formando ciertos grupos o islas, el tamaño promedio de partícula fue de 1.81 nm. Finalmente, la figura 4.4c corresponde a la composición

PtRu (1:1), la cual presenta partículas muy finas y bien distribuidas; el tamaño promedio obtenido fue de 2.12 nm.

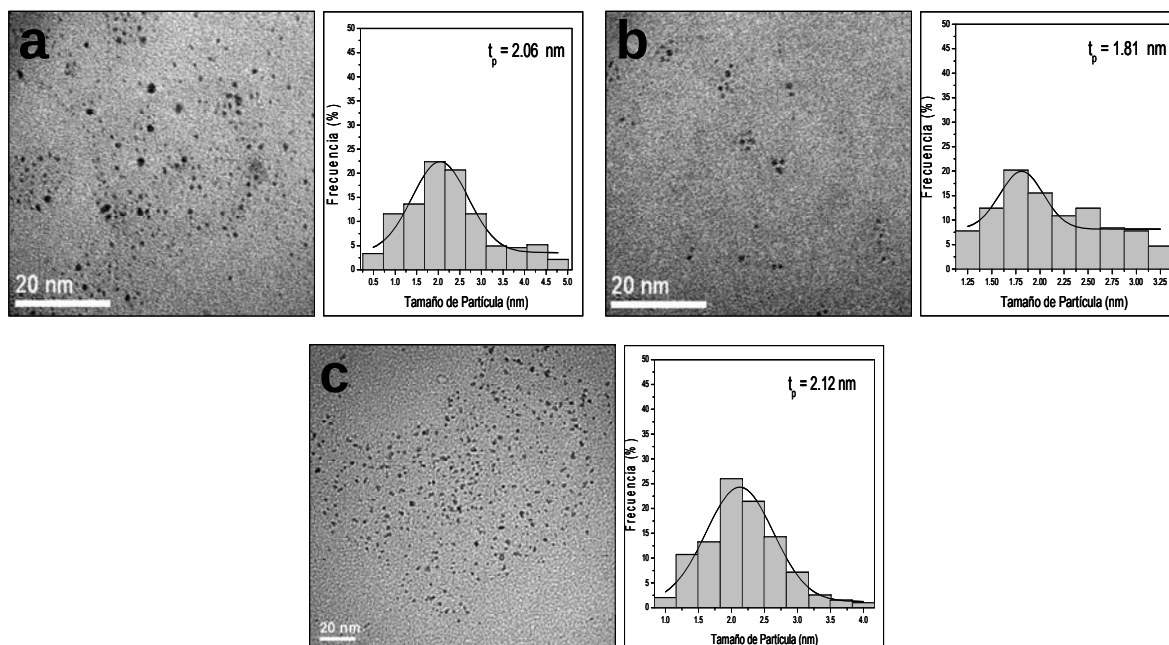


Figura 4.4. Imágenes de MET de las diferentes composiciones bimetalicas con una concentración de 0.033 mmol: a) PtAu (1:1), b) PtAu (1:3) y c) PtRu (1:1).

El interés en la síntesis de nanopartículas bimetalicas es debido a la modificación de sus propiedades, lo cual se debe no solo a los efectos de tamaño, sino también como resultado de la combinación de los diferentes metales, ya sea como aleación o como estructuras core-shell, modificando las propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas de las entidades monometalicas^[113]. Recordando que una estructura core-shell es aquella en la que los átomos del elemento más activo catalíticamente se encuentran rodeando el centro de la nanopartícula^[36], se prefieren que ambos elementos sean afines metalúrgicamente, como es el caso del bimetalico Pt-Au. Desde el punto de vista catalítico, las partículas bimetalicas son investigadas con esmero tendiendo a mejorar su actividad catalítica y crear nuevas propiedades tales que los catalizadores monometalicos no poseen^[114]. Como en anteriores trabajos desarrollados, en éste la preparación de las partículas monometalicas y bimetalicas ha sido en soluciones acuosas con la

presencia de un estabilizador usando agentes reductores químicos, debido a que la mayoría de los precursores, normalmente sales metálicas, tienen buena solubilidad en soluciones acuosas^[115-117].

En la figura 4.5 vemos el efecto del tamaño de partícula con relación a las diferentes composiciones monometálicas y bimetálicas. Como se mencionó anteriormente, el Au presenta el tamaño de partícula más pequeño en contraste con el Pt. Las muestras bimetálicas tanto de PtAu como PtRu en sus diferentes relaciones molares, se encuentran dentro del rango de tamaño de partícula entre el Pt y Au. Para el caso exclusivo de las muestras bimetálicas; cuando tenemos mayor concentración molar de Pt, el tamaño de partícula aumenta, caso contrario, cuando tenemos menor concentración molar de Pt, el tamaño de partícula disminuye. Es interesante hacer notar que a medida que aumenta la concentración de Au en las partículas bimetálicas, el tamaño de partícula se ve reducido, lo cual parece consistente con los tamaños de partícula individuales entre estos dos elementos.

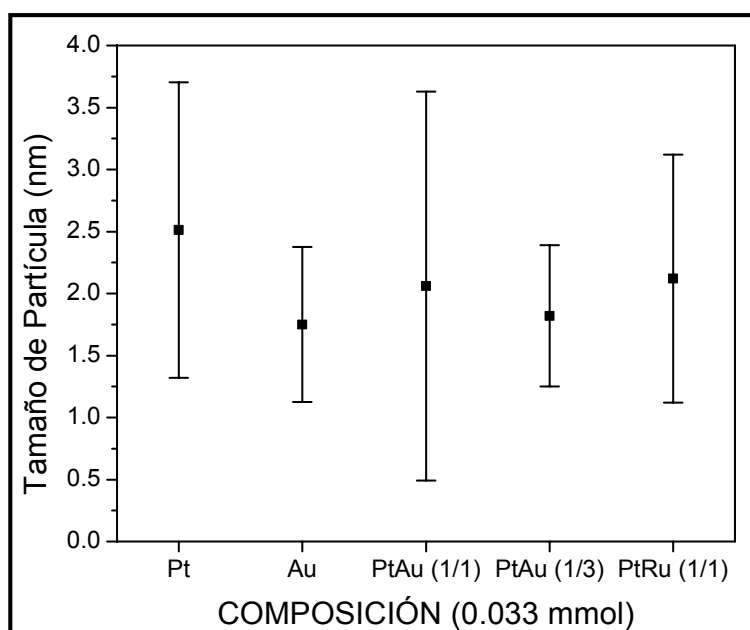


Figura 4.5. Efecto de la composición en el tamaño de partícula para todas las composiciones bimetálicas.

4.1.4 Efecto de la variación del agente reductor (NaBH_4).

Con la finalidad de contar con un tamaño de partícula controlado, además de su estructura, partiremos de que la morfología de las partículas metálicas puede ser afectada variando el tipo de agente reductor, la cantidad de sal metálica y el pH de la solución^[118]. Para esto, se prepararon dos composiciones de sales metálicas de HAuCl_4 (0.014 y 0.066 mmol) con diferentes concentraciones de agente reductor NaBH_4 . Las composiciones se basan en que la primera es aproximadamente la mitad de la composición utilizada anteriormente (0.033 mmol) y la segunda el doble.

En la figura 4.6a se muestra la imagen de MET de la composición 0.014 mmol de HAuCl_4 y 3.2 ml de NaBH_4 . El tamaño promedio de partícula fue de 6.98 nm, además, se observa que la morfología de las partículas es semi-esférica. No se aprecia la formación de grandes aglomerados como en los casos anteriores, pero las partículas se encuentran principalmente en un rango de 5 a 9 nm.

Cuando aumentamos la concentración del agente reductor, a 7.1 ml (figura 4.6b) para la misma composición (0.014 mmol) el tamaño de partícula disminuye, esto debido a que se incrementa la velocidad de nucleación de las mismas^[103], así mismo observamos que el tamaño promedio de partícula fue de 3.94 nm, encontrándose éstas en un rango de tamaño de 2.5 a 5.5 nm.

Estos resultados sugieren que, con el aumento de la concentración de agente reductor NaBH_4 , el tamaño de las partículas disminuye y consecuentemente su distribución. En la figura 4.6c se muestra una imagen de MET de la composición Au 0.014 con 7.5 ml de NaBH_4 , donde el tamaño promedio de partícula fue de 3.13 nm, lo que hace más evidente las conclusiones anteriores. Es interesante recalcar que en esta muestra más del 40% de las partículas se encuentran en ese tamaño medio de partícula. Las partículas se observaron bien distribuidas en la superficie y no se aprecian aglomerados. Aunque algunas

partículas se aprecian de mayor tamaño, es importante notar que la distribución de tamaños de partícula es más estrecha comparada con los dos casos anteriores.

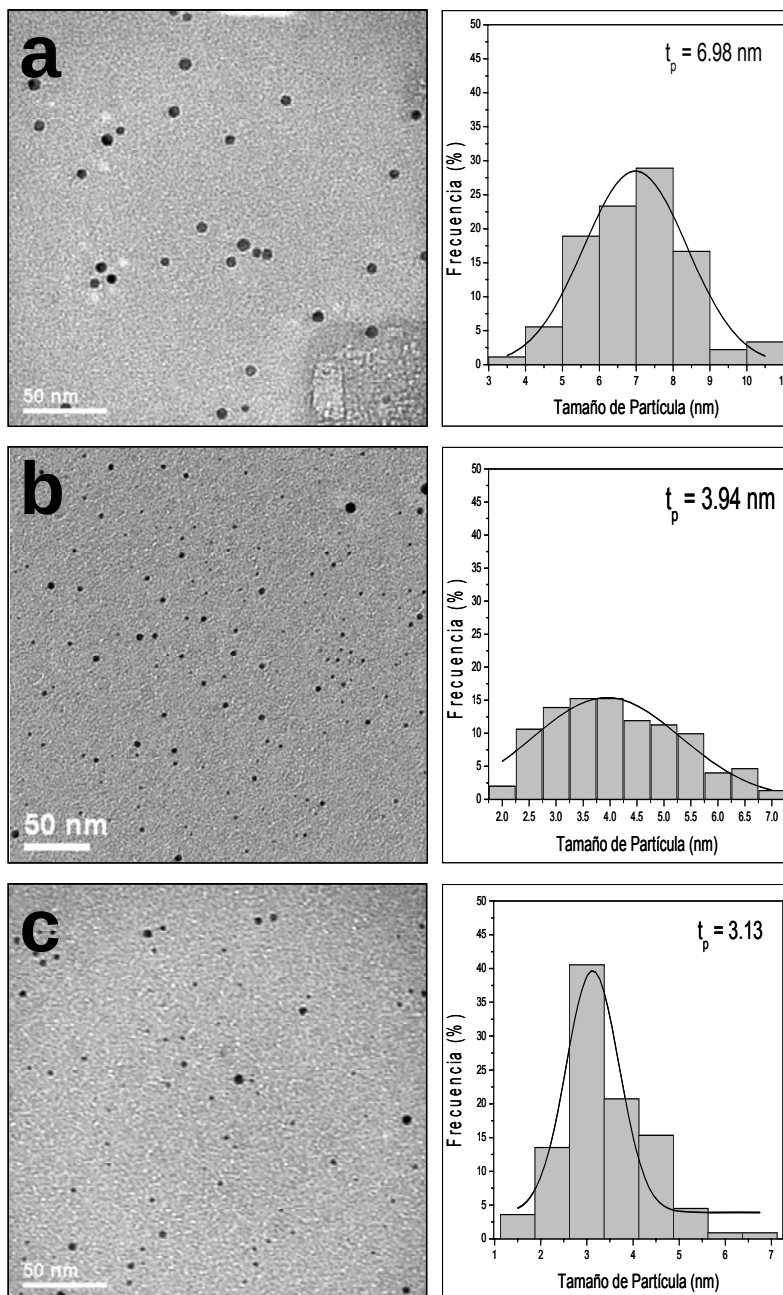


Figura 4.6. Imágenes de MET de la composición Au 0.014 con las tres adiciones de agente reductor, a) 3.2 ml, b) 7.1ml y c) 7.5 ml.

La figura 4.7 muestra los tamaños promedios de las tres composiciones mencionadas. Es clara la tendencia al disminuir el tamaño de partícula cuando agregamos mayor cantidad de agente reductor, además, el tamaño de las partículas es más constante, esto quiere decir que, se tiene una mayor cantidad con un rango más cercano al tamaño promedio. El interés en contar con una diversidad de tamaños de partículas radica en que se puede controlar los parámetros para tener el tamaño de partícula que se desee pero además, controlar las estructuras de las mismas, siendo este un factor importante para sus propiedades.

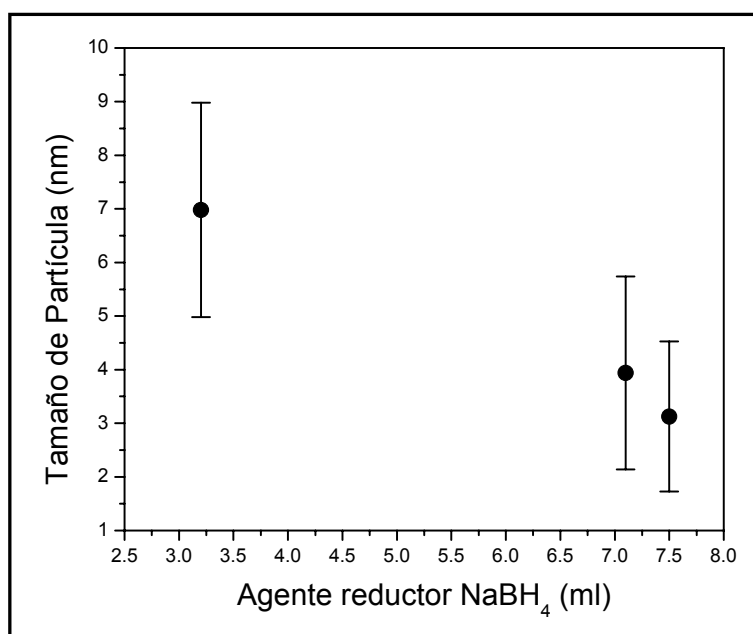


Figura 4.7. Efecto de la composición en el tamaño de partícula para el Au 0.014.

Otra de las composiciones estudiadas es la correspondiente a 0.066 mmol de HAuCl₄. En esta composición utilizamos tres composiciones diferentes de agente reductor NaBH₄. La figura 4.8a muestra una imagen de MET con 4.1 ml de NaBH₄. El tamaño promedio de partícula para esta composición fue 9.29 nm y las partículas se encontraron en un rango de 7 a 13 nm. En su totalidad la morfología es esférica y no se aprecian aglomerados.

La figura 4.8b corresponde a 4.5 ml de agente reductor adicionado. El tamaño promedio de partícula de esta composición fue 5.65 nm, siendo menor que en el caso anterior (9.29 nm). En esta composición encontramos que las partículas tienen una diversidad de tamaños puesto que oscilan entre 3 y 10 nm, pero tenemos una cantidad considerable de partículas que tienen un valor cercano al tamaño promedio (arriba del 30%).

La figura 4.8c corresponde a una imagen con 7.8 ml de agente reductor. En esta composición, el tamaño promedio de partícula fue 3.07 nm. Se puede notar que el tamaño de partícula disminuye con respecto a los casos anteriores, además, las partículas se encuentran bien distribuidas y no se aprecian aglomerados. No se observa diversidad de tamaños de partículas puesto que la mayoría de éstas se encuentran en un rango muy estrecho de tamaños de 2.5 a 4 nm.

Es importante mencionar que la morfología de las partículas se rige tanto por las propiedades del polímero utilizado como agente protector, como de la sal metálica y el agente reductor. Entre más alta sea la densidad del polímero, es más la probabilidad de encontrar partículas esféricas en la solución^[119]. El tipo de agente reductor es otro factor. En este trabajo se observa que a mayor cantidad de NaBH₄ se obtienen pequeñas partículas de Au en la solución coloidal (3.07 nm). Cuando menor es la cantidad de NaBH₄ adicionada en la solución, la nucleación es lenta, resultando en partículas con un tamaño de 9.29 nm y una morfología esférica^[103]. Estos resultados coinciden con los obtenidos para nanopartículas de Au, Pd y Pt formadas en poliestireno-*b*-poli(4-vinilpiridina) (PS-*b*-P4VP)^[120], en donde la morfología de la partícula depende fuertemente del tipo de agente reductor. Un agente reductor lento produce partículas con una morfología tipo “cherry” (cereza) con partículas grandes y una poca distribución^[121]. Un agente reductor rápido produce una morfología llamada tipo “raspberry” (frambuesa), conteniendo pequeñas partículas en la solución^[122]. La última morfología es la más apta para aplicaciones catalíticas.

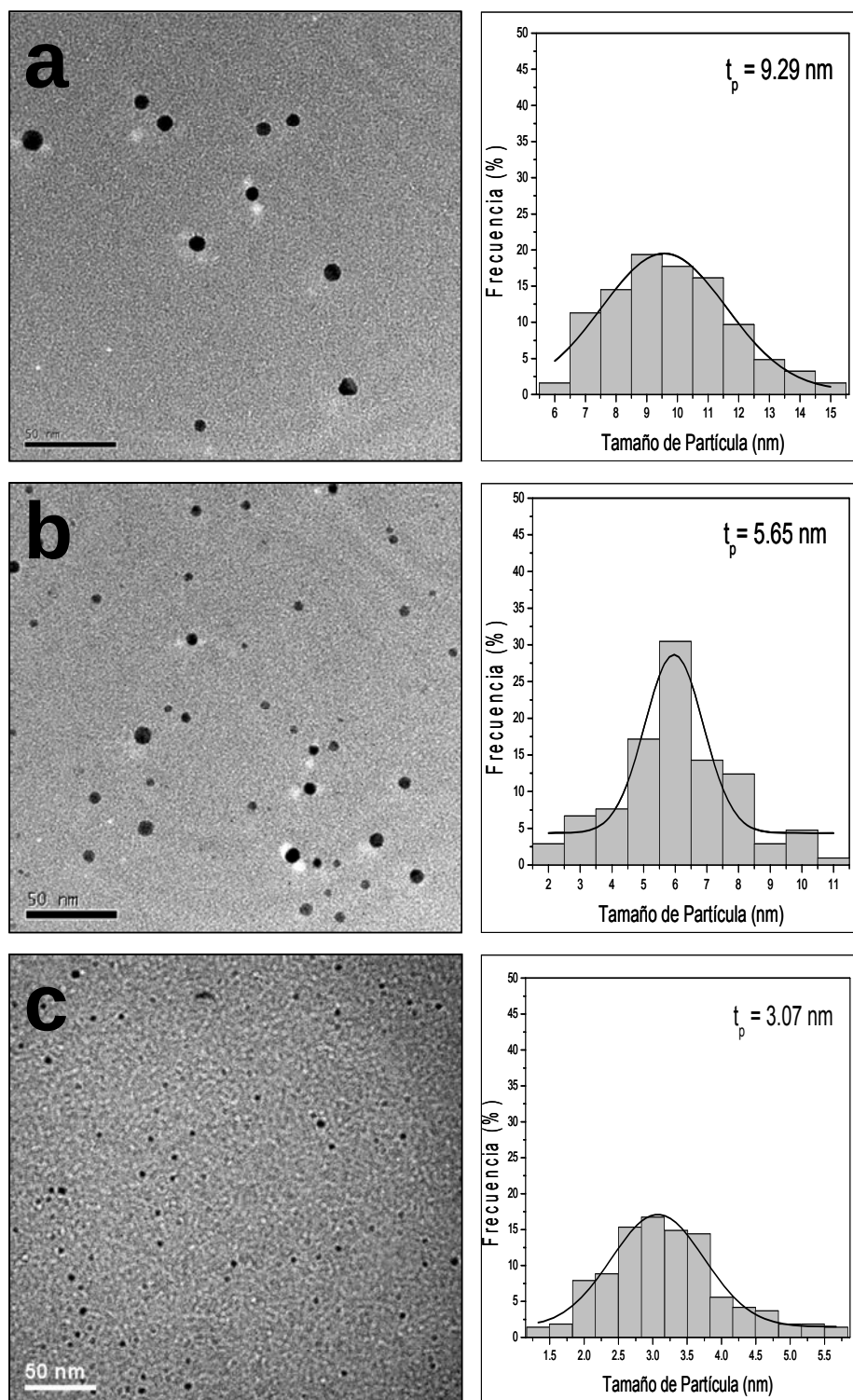


Figura 4.8. Imágenes de MET de la composición Au 0.066 con las tres adiciones de agente reductor, a) 4.1 ml, b) 4.5 ml y c) 7.8 ml.

La figura 4.9 muestra el resumen de los tamaños promedio de partícula de las tres composiciones mencionadas. Como es de esperarse, con el aumento en la concentración del agente reductor, el tamaño promedio de partícula disminuye, al igual que el caso anterior (0.014 mmol de HAuCl_4).

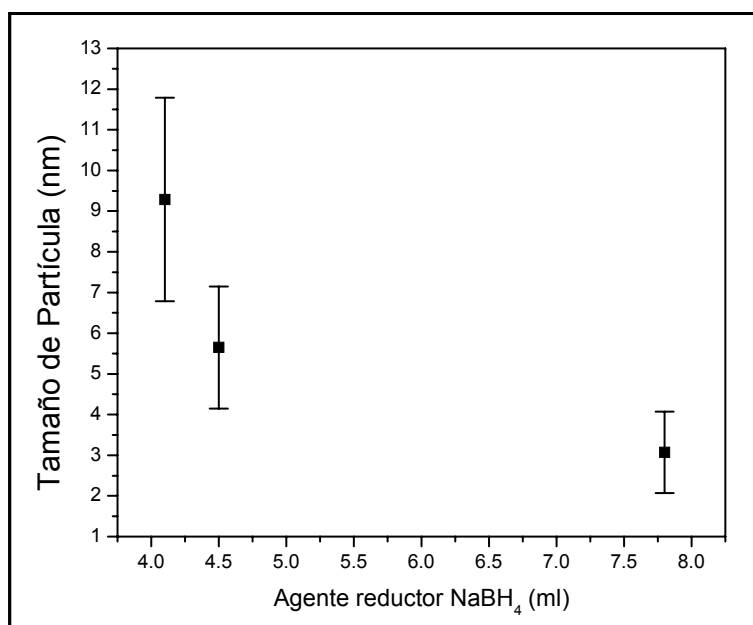


Figura 4.9. Efecto de la composición en el tamaño de partícula para el Au 0.066.

La figura 4.10 resume los datos obtenidos de las dos composiciones de HAuCl_4 (0.014 y 0.066 mmol) con diferentes concentraciones de agente reductor NaBH_4 . En ambos casos el tamaño de la partícula disminuyó cuando se incrementó la cantidad de agente reductor. Es claro observar que, en el caso de mayor concentración de Au en la solución coloidal, la cinética de reducción del tamaño de partícula se incrementa. Además, se aprecia una característica muy importante en relación al tamaño de partícula, podemos tener el mismo tamaño con diferentes composiciones de HAuCl_4 (0.014 y 0.066 mmol) pero variando la concentración de agente reductor (7.5 y 7.8 ml respectivamente), sin embargo, las estructuras de ambas podrían ser diferentes, como se analizará en las siguientes secciones.

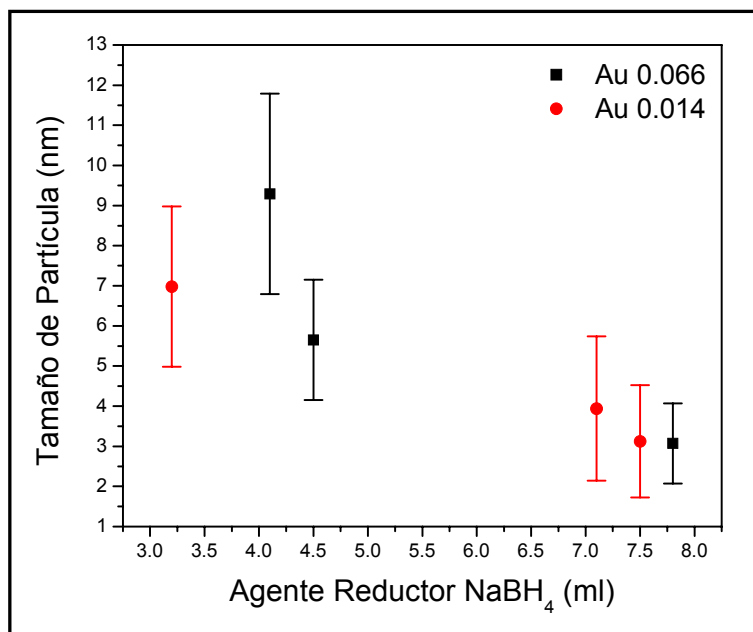


Figura 4.10. Efecto de la composición en el tamaño de partícula para Au 0.014 y Au 0.066.

4.2 Estructura de las nanopartículas por HREM.

4.2.1 Composiciones monometálicas de Pt.

Dos etapas de la cristalografía deben ser consideradas en el estudio de las nanopartículas; la primera, su arreglo en 2 o 3 dimensiones, discutido anteriormente con la distribución de las partículas en la superficie, y la segunda, su estructura, que es una de las características más importantes de su estudio. Las nanopartículas preparadas en este trabajo muestran una combinación de las dos etapas de la cristalografía. Analizar la parte cristalográfica de las nanopartículas es necesario porque las propiedades de éstas dependen no solamente de su tamaño o distribución, sino también, de su estructura y morfología. Las características del material, la cantidad adicionada de éste, el tipo de agente reductor y otros parámetros, son responsables de la estructura de la nanopartícula. Para esto, la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HREM) es indispensable para examinar en detalle las diferentes estructuras y morfologías de las nanopartículas.

El primer reporte de la síntesis de nanopartículas de Pt con diferente morfología apareció en 1996^[123]. Recientemente, ha crecido el interés para obtener diferentes morfologías tales como: tetraedros^[124], cúbicas^[125], nanoalambres^[126], tetrapods^[127], etc. Una versión modificada del método de reducción de hidrógeno usando PVP y la sal precursora hexacloroplatinato (H_2PtCl_6) ha sido desarrollado para preparar nanopartículas de Pt tetraedrales además de nanopartículas de Pt cúbicas revestidas con oxalato^[123,124]. Pocos son los estudios en la literatura que han relacionado una forma específica de las nanopartículas para su uso en reacciones catalíticas, por eso el interés en este trabajo de analizar la morfología y estructura de las diferentes nanopartículas producidas por reducción química y dispersas en PVP.

La figura 4.11 corresponde a una imagen de HREM de una nanopartícula de Pt para la composición 0.033 mmol de H_2PtCl_6 . La partícula tiene un tamaño aproximado de 3 nm. Se observa de la imagen una resolución lineal, la cual, vemos más claramente en la imagen filtrada adjunta. La medición de la distancia interplanar fue de 1.95 Å, la cual corresponde al plano (200) del Pt $d_{200} = 1.96$ Å (JCPDS-ICDD 65-2868^[128]) y dicha partícula se encuentra orientada en la dirección [123]. Este tipo de partícula es considerada dentro del grupo de las fcc (Cubo-octaedro, Octaedro truncado, etc.) y para el caso de las partículas de Pt, la mayoría de las estructuras corresponden a este grupo.

En la figura 4.12 se observa una nanopartícula alargada de la misma composición de Pt (0.033 mmol) orientada en la dirección [123]. Esta partícula es el resultado de la coalición de dos nanopartículas. Lo interesante de este fenómeno es que ambas tienen la misma orientación cristalográfica, por lo que el plano donde se unen es afín. La medición de la distancia interplanar fue de 1.964 Å que corresponde al plano (200) del Pt $d_{200} = 1.96$ Å.

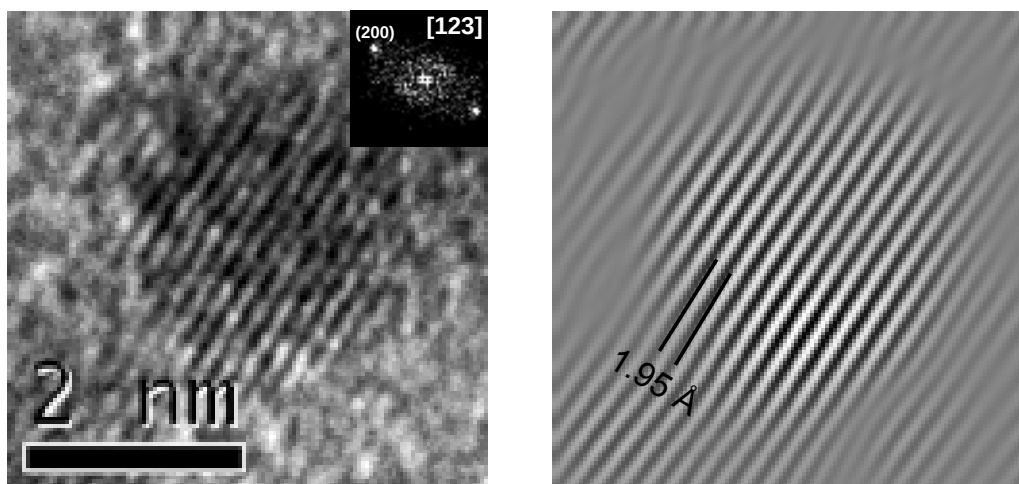


Figura 4.11. Imagen de HREM de una nanopartícula de Pt 0.033, el recuadro muestra la FFT y adjunto su imagen filtrada.

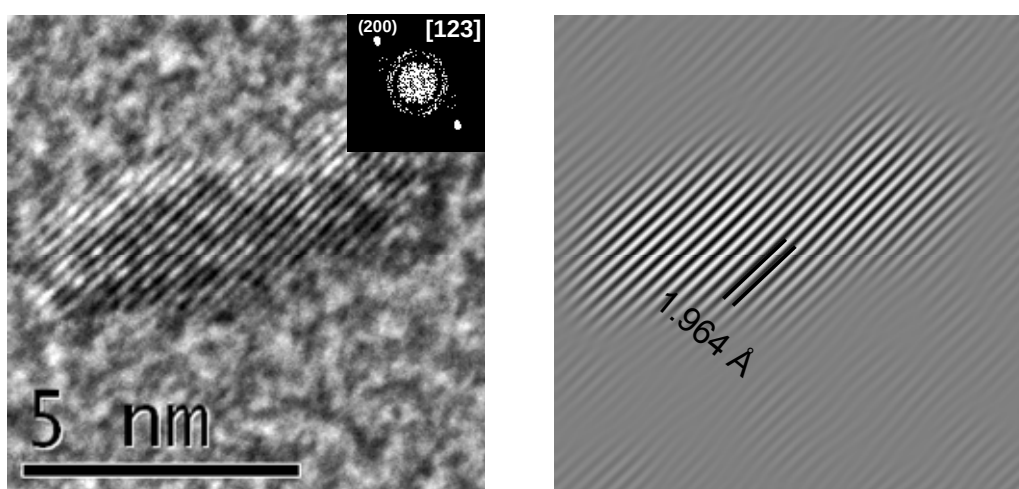


Figura 4.12. Imagen de HREM de una nanopartícula coalicionada de Pt 0.033. Se aprecia que la orientación [123] de ambas partículas coalicionadas es idéntica.

La figura 4.13 corresponde a una imagen de HREM, en donde se aprecia resolución atómica de una nanopartícula de Pt 0.033 orientada en la dirección [011]. La medición de las distancias interplanares fue de 2.29 Å y 1.968 Å, estos se acercan a las distancias $d_{111} = 2.265$ Å y $d_{200} = 1.96$ Å del Pt. En la imagen filtrada por medio de filtros de Fourier, se observa una diferencia en contraste entre la superficie y el centro de la partícula. Éste contraste es debido a su morfología, esto quiere decir, que existen diferencias en espesor, por lo que la

misma tiende a ser cóncava. Esta morfología es característica de partículas que tratan de coalicionarse, más adelante se trata este caso con más detalle.

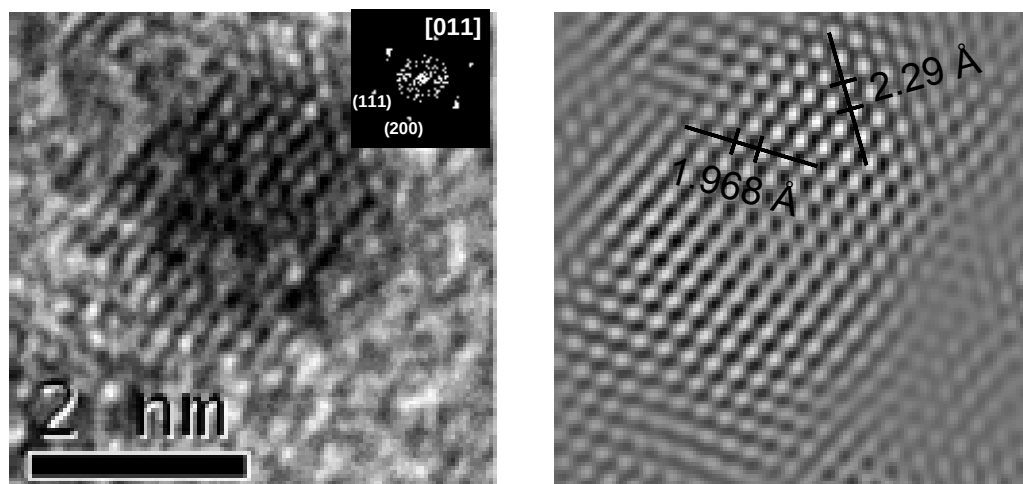


Figura 4.13. Imagen de HREM de una nanopartícula de Pt 0.033 con resolución atómica. Es importante observar las diferencias en contraste entre el centro y la periferia de la misma.

La figura 4.14 muestra una serie de imágenes de HREM de diferentes nanopartículas de la composición de Pt 0.033 mmol. Las nanopartículas de Pt se observaron principalmente orientadas en las direcciones [123] y [011] (figuras 4.14a, b y c) donde la resolución lineal y puntual está bien definida^[129]. Cabe mencionar que en esta muestra no se apreciaron nanopartículas con maclado simple o múltiple, más bien las nanopartículas presentaron una deformación en su estructura debido a la velocidad de nucleación y crecimiento. La figura 4.14d muestra una imagen de una partícula de similar estructura, sin embargo, en este caso la resolución de la estructura tiene pobre contraste y es difícil identificar su orientación, esto también es ilustrado en su respectiva FFT^[129,130].

En la figura 4.15 corresponde a una nanopartícula de Pt de la composición 0.044 mmol. El tamaño aproximado de la nanopartícula es de 3 nm. Esta partícula se encuentra orientada en la dirección [123] y la medición de la distancia interplanar fue de 2.26 Å que corresponde a la $d_{111} = 2.265$ Å del Pt. En esta

muestra la mayoría de las partículas fueron del tipo fcc, y el tamaño de la partícula no influyó en la morfología de las mismas, esto significa que, partículas de mayor tamaño también fueron del tipo fcc.

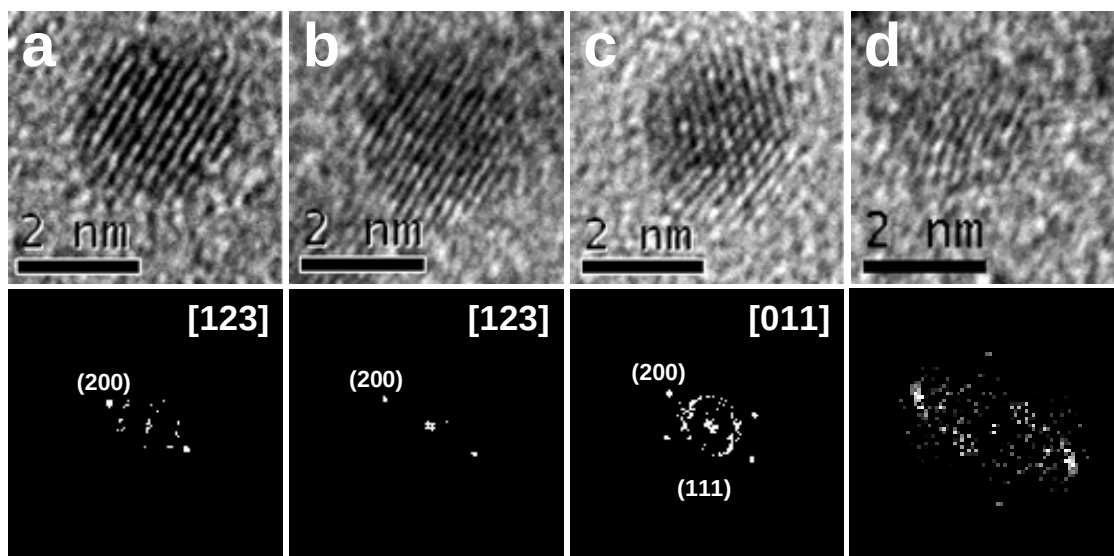


Figura 4.14. Imágenes de HREM de nanopartículas monometálicas de Pt 0.033.

a) y b) partículas fcc [123], c) partículas fcc [011] y d) partícula fcc deformada.

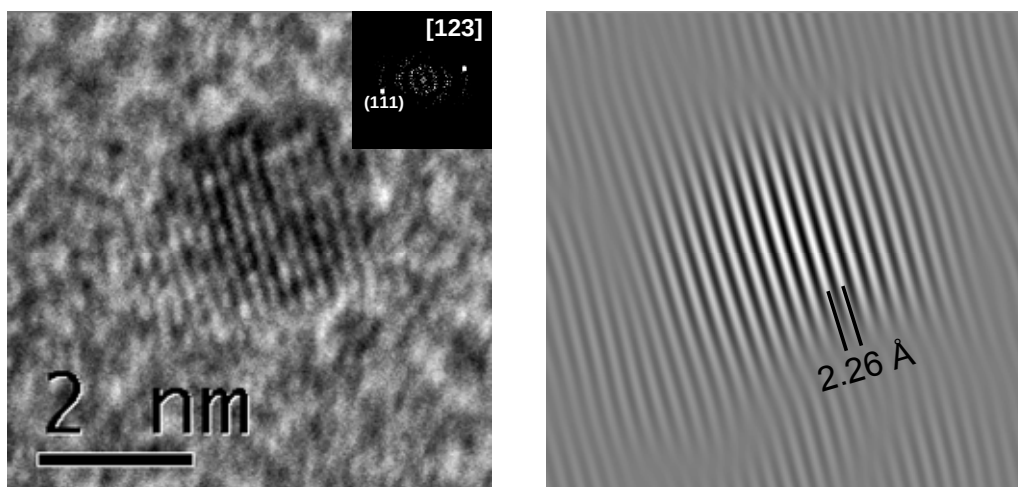


Figura 4.15. Imagen de HREM de una nanopartícula fcc de Pt 0.044, se adjunta su imagen filtrada.

La figura 4.16 muestra una serie de imágenes de la muestra de Pt 0.044. En figura 4.16a y b se muestran dos nanopartículas de Pt orientadas en la dirección [123], sin embargo, la figura 4.16c muestra una nanopartícula fcc multi-deformada, la cual podemos corroborar claramente en la FFT de la imagen, donde el alargamiento de los spots de la FFT nos indica el defecto del maclado del material.

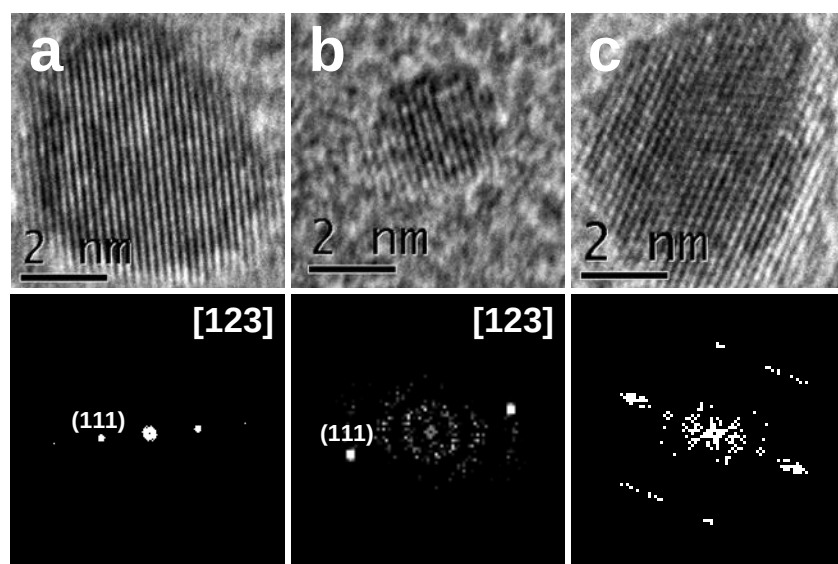


Figura 4.16. Imágenes de HREM de nanopartículas monometálicas de Pt 0.044. a) y b) partículas fcc [123] y c) fccd (con maclado múltiple). El alargamiento de los puntos en la FFT es clásico observarlo en imágenes de patrones SAD.

La figura 4.17 muestra una imagen de una nanopartícula de Pt de la composición 0.12. En dicha figura se observa una resolución puntual y simetría en forma de hexágonos. La FFT de la imagen indica que se trata de una nanopartícula orientada en la dirección [011] la cual presenta un defecto indicado en una de sus caras. La medición de las distancias interplanares corresponden a las distancias $d_{111} = 2.268 \text{ \AA}$ y $d_{200} = 1.957 \text{ \AA}$, además, la medición de los ángulos entre los planos fue 54.74° y 70.53° , característicos de estructuras cúbicas orientadas en la dirección [011]. El defecto puede asociarse con el empaquetamiento de la partícula, aunque éste se aproxima a una frontera de maclado.

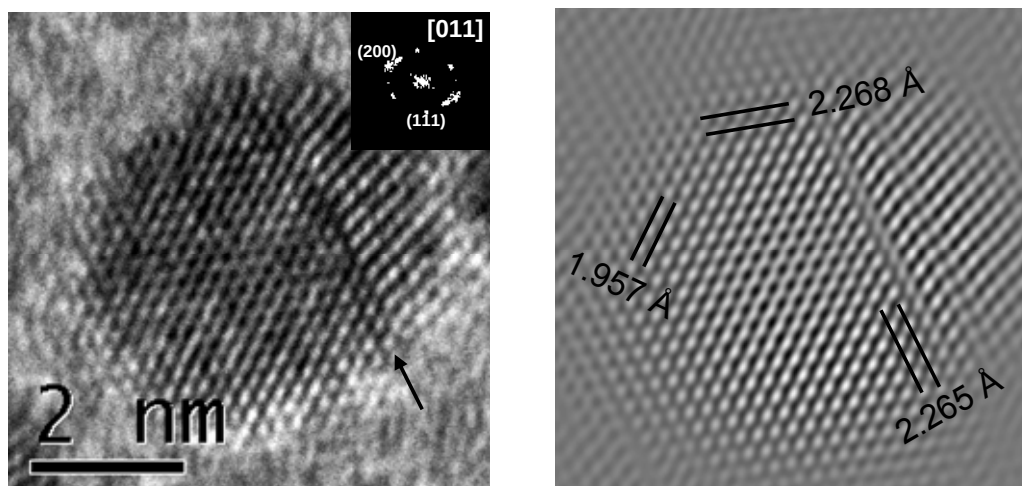


Figura 4.17. Imagen de HREM de una nanopartícula de Pt 0.12 con la posible presencia de una doble frontera de maclado.

En la figura 4.18 se presentan una serie de imágenes de HREM características de la interacción o coalición de dos partículas de Pt de la composición arriba mencionada. La figura 4.18a muestra la configuración inicial de esas dos partículas que presentan aproximadamente el mismo tamaño (≈ 6 nm), la distancia de separación entre ambas es menor a 1 nm. Ha sido reportado que separaciones entre partículas vecinas menores a 1 nm inician un proceso de coalescencia que origina la formación de una simple partícula^[131]. Este proceso es causado por el ensamble de un puente atómico, el cual, conecta a las dos partículas en una configuración dumbbell (figura 4.18b). El puente se expande lateralmente mientras que su longitud inicial permanece fija a la separación de las dos partículas. Subsecuentemente, el incremento del ancho del puente atómico es acompañado por la disminución en la longitud del dumbbell (figura 4.18c) hasta que el ancho del puente llega a ser comparable con el diámetro de las nanopartículas. Finalmente, el dumbbell se transforma en una partícula grande que asume una forma compacta.

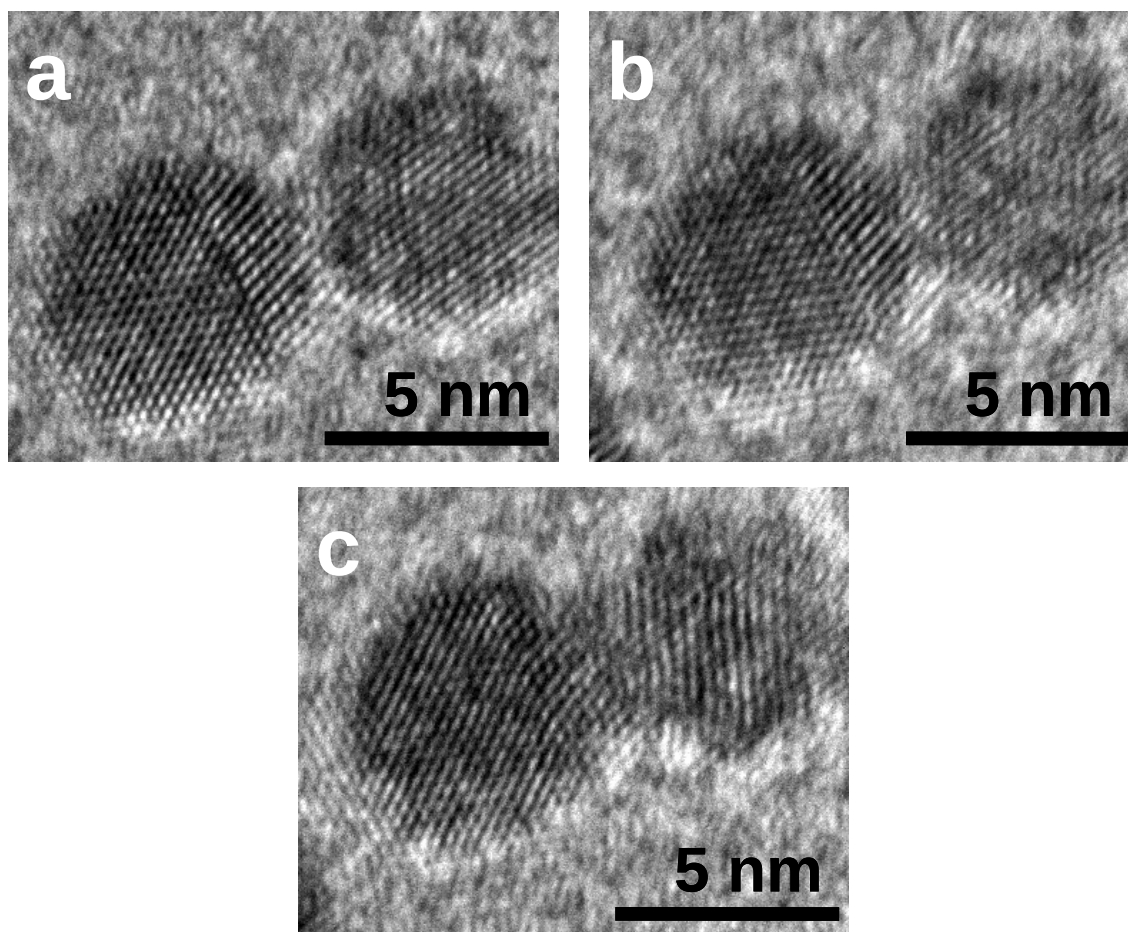


Figura 4.18. Secuencia de coalescencia de nanopartículas de Pt a través de una configuración dumbbell.

La coalescencia entre las nanopartículas de Pt es iniciada por la formación de un puente atómico estable, una vez que la separación entre ellas es reducida abajo del valor crítico. El ancho de la separación es alrededor de 1 nm, cercano a la longitud de los puentes atómicos observados en uniones Au-Au^[132,133]. La posición donde se forma el puente atómico parece estar determinada por la orientación de las nanopartículas, las cuales consisten de pequeñas caras, aristas y vértices. Si la distancia entre las nanopartículas con caras paralelas no es del orden de la distancia crítica, el puente atómico no puede establecerse.

Repetidas observaciones mostraron que el puente atómico sólo ocurre cuando existe un espaciamiento estrecho y las nanopartículas se orientan tal que

las caras o vértices en las dos nanopartículas están alineadas, una condición que es muy frecuentemente establecida durante el experimento vía fluctuaciones en la partícula^[131]. Bajo las condiciones de nuestro experimento en el microscopio, los campos eléctricos pueden actuar probablemente como tales fluctuaciones. Aunque las nanopartículas de Pt en este estudio están soportadas en contacto con el carbón de la rejilla al mismo potencial eléctrico, no podemos excluir que pequeñas diferencias de potencial del orden de unos cuantos volts podrían establecerse a 200 KeV de iluminación^[134]. Experimentos con microscopía de tunelaje (STM) con una separación entre la punta y la muestra comparable a la distancia crítica para la coalescencia de las nanopartículas, han mostrado que diferencias en el potencial de campo eléctrico por abajo de 3 eV pueden inducir difusión directa^[135].

La figura 4.19 muestra una imagen de la composición Pt 0.12. Esta imagen presenta una resolución puntual y la medición de sus planos aproximadamente fue de 1.39 Å, que corresponde a la distancia $d_{220} = 1.3859$ Å. Cabe mencionar que esta imagen se encuentra orientada en la dirección [111], la cual solamente la podemos observar con las condiciones del equipo utilizado (filamento de emisión de campo, voltaje, aberración esférica y lo más importante la resolución del equipo). Hasta el momento no se habían reportado con gran claridad imágenes de nanopartículas del tipo fcc orientadas en la dirección [111], puesto que es la dirección con mayor empaquetamiento atómico por lo tanto, las distancias interatómicas se reducen y la dispersión de los electrones es menor, dando por resultado imágenes incoherentes^[65]. J.A. Ascencio *et al.* reportaron imágenes simuladas de nanopartículas del tipo fcc orientadas en la dirección [111] que tienen una apariencia circular y donde por efectos de simetría los puntos de las columnas centrales de átomos permanecen ocultos^[70]. Por lo que es importante recalcar la capacidad de resolución del equipo empleado.

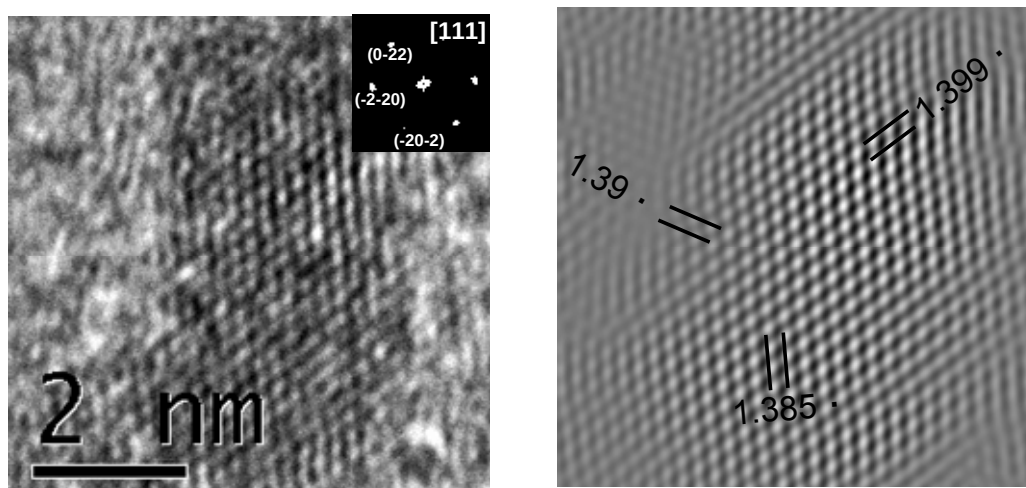


Figura 4.19. Imagen de HREM de una nanopartícula de Pt 0.12 orientada en la dirección $[111]$ cuya resolución atómica es evidente.

La figura 4.20 muestra una serie de imágenes de la composición Pt 0.12. La figura 4.20a corresponde a una partícula orientada en la dirección $[123]$, las figuras 4.20b y c, corresponden a dos partículas orientadas en la dirección $[011]$ y finalmente, la figura 4.20d corresponde a una partícula orientada en la dirección $[111]$. A diferencia de las composiciones anteriores, en esta muestra las partículas son más perfectas, es decir, no se encontraron partículas con defectos múltiples.

Jefferson y colaboradores han reportado el calentamiento de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 500 °C en una mezcla de H_2S y H_2 , lo cual deriva en caras $\{100\}$ de las partículas de Pt. Esas partículas de Pt con una forma cúbica son cubiertas con azufre y estabilizadas en la alúmina^[136]. Hayek reportó un crecimiento epitaxial de nanopartículas de Pt con caras $\{100\}$ en alúmina amorfa^[137]. Sin embargo, esas formas fueron octaedros truncados. Partículas de Pt en superficies de grafito mostraron superficies $\{100\}$ y $\{111\}$, indicando que las estructuras eran del tipo cubo-octaedral^[138]. En las partículas de Pt obtenidas bajo el proceso de reducción química utilizado, mostraron generalmente caras planas con esquinas truncadas con caras $\{111\}$. Además, dichas partículas fueron sintetizadas a temperatura ambiente y en ausencia de cualquier material de soporte o depósito.

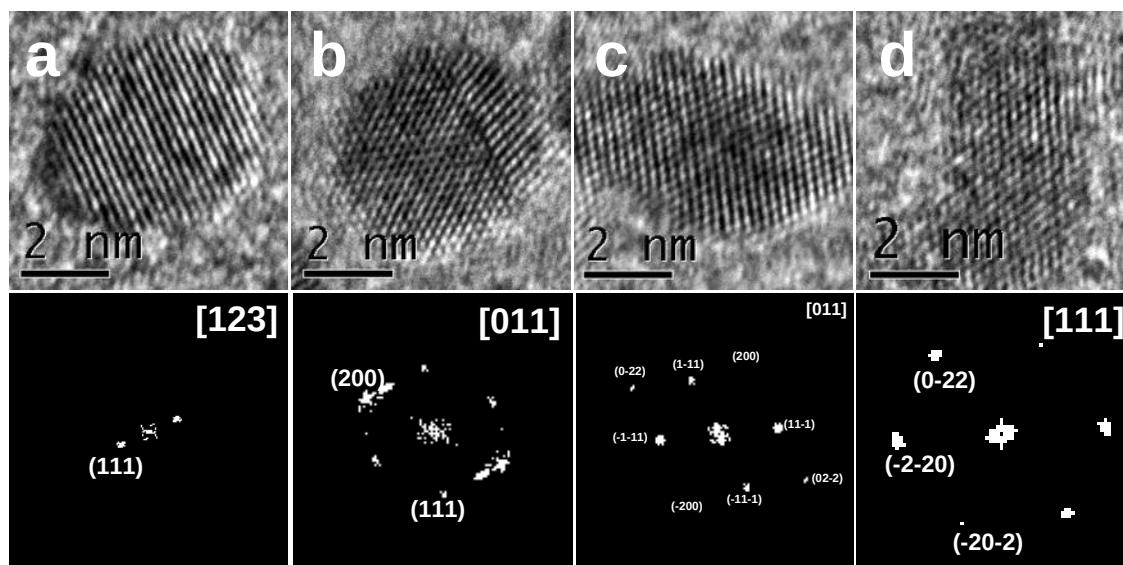


Figura 4.20. Imágenes de HREM de nanopartículas monometálicas fcc de Pt 0.12 orientadas en diferentes direcciones: a) [123], b) y c) [011], y d) [111].

Todas las nanopartículas sintetizadas previamente de Pt fueron del tipo cubo-octaedro, icosaedro o tetraedro. Es argumentado que esas estructuras son las más estables termodinámicamente^[36]. Basados en la minimización de la energía superficial de las nanopartículas como un factor determinante en la formación de partículas con una forma específica. Tal vez en la formación de las nanopartícula cúbicas con un material protector, la cinética de crecimiento y/o la termodinámica del sistema juega un papel importante, como por ejemplo, la energía libre.

Las soluciones coloidales con agente protector han mostrado ser mas eficientes en catálisis de nanopartículas que soluciones coloidales sin agente protector^[103]. La forma cúbica de las nanopartículas tiene 6 caras o superficies {100}, las cuales deben incrementar la selectividad y reactividad de las partículas en ciertas reacciones catalíticas.

La figura 4.21 muestra un resumen de la frecuencia de morfologías de las partículas de Pt observadas. Como se aprecia, la cantidad de Pt en la solución coloidal proporciona diferentes estructuras. En la composición Pt 0.033

encontramos principalmente estructuras del tipo fcc (63.63%), y fcc deformadas (fccd) (36.36%). Al incrementar la cantidad de sales de Pt en la solución coloidal, se favorece la nucleación de estructuras del tipo fcc, disminuyendo por lo tanto, la cantidad de estructuras fcc deformadas, existiendo una pequeña cantidad de partículas con maclado simple (stp). De igual manera, cuando se adicionó la mayor cantidad de sal metálica de Pt (0.12 mmol), las estructuras encontradas fueron principalmente fcc (94.73%), desapareciendo las estructuras fcc deformadas y manteniendo una pequeña cantidad de estructuras del tipo stp (5.26%).

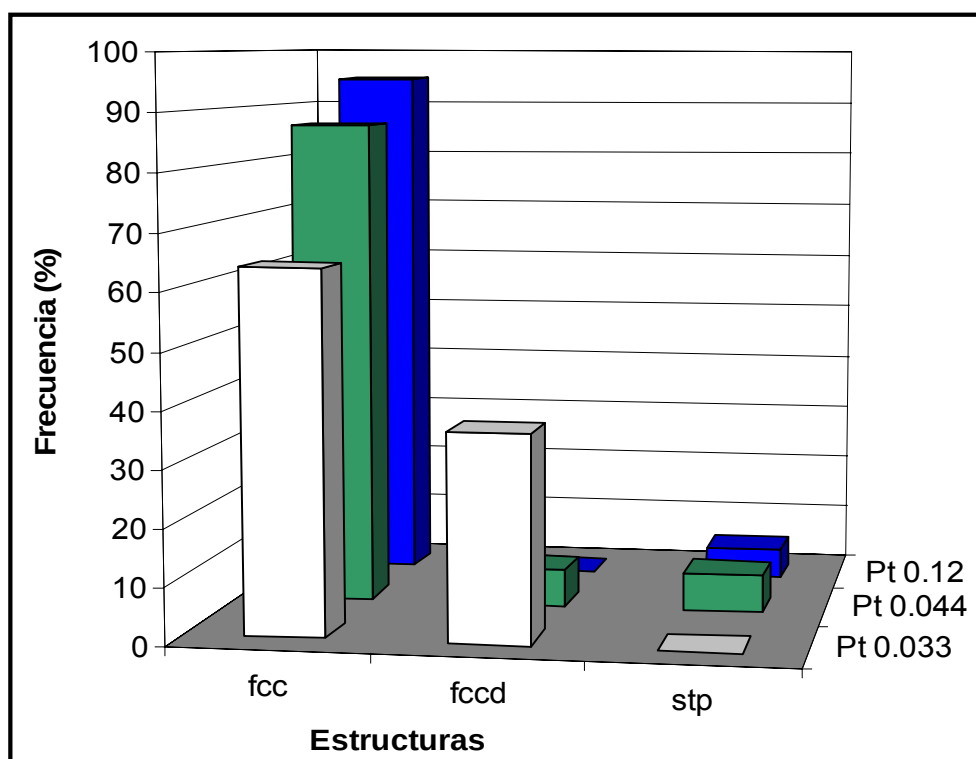


Figura 4.21. Morfologías de las diferentes nanopartículas en función de la composición nominal de Pt.

Las nanopartículas de Pt con una forma esférica han sido usadas para catalizar reacciones de transferencia de electrones^[139]. Las nanopartículas cúbicas de Pt (de morfología, no de estructura), son compuestas únicamente de caras (100) y tienen esquinas y aristas que no presentan la forma tetraedral. Las

nanopartículas de Pt esféricas, tal y como es el caso de las presentadas anteriormente, son realmente semiesféricas y están compuestas de caras (111) y (100) con esquinas y aristas localizadas en la interfase de estas caras. Como ha sido demostrado, las nanopartículas de Pt tetraedrales revestidas con PVP tienen la fracción de átomos en la superficie más grande y la energía de activación más baja^[140,141]. Esto sugiere que las nanopartículas de Pt tetraedrales son las más activas catalíticamente. Las nanopartículas de Pt cúbicas tienen la fracción de átomos en la superficie más pequeña y una energía de activación alta, lo que sugiere que son las menos activas catalíticamente. Las nanopartículas de Pt semiesféricas revestidas con PVP tienen una fracción intermedia de átomos en la superficie y una energía de activación intermedia, por lo que tienen una actividad catalítica modesta, pero estas nanopartículas son las más estables, esto quiere decir, que no pierden su morfología cuando son expuestas como catalizadores^[142,143].

4.2.2 Composiciones monometálicas de Au.

Para el caso de las nanopartículas monometálicas de Au, las principales estructuras encontradas fueron del tipo fcc, sin embargo, se encontró otro tipo de estructura no comentada anteriormente, la decaedra, que pertenece al grupo de las MTP (multiple twin particles). El maclado es uno de los defectos planares más comunes en nanocristales y es mas frecuentemente observado en estructuras metálicas cúbicas centrada en las caras (fcc). Los dos ejemplos típicos de partículas con maclado múltiple (MTP) son el decaedro y el icosaedro^[144,145], además, son las nanoestructuras más estudiadas^[146,147]. La orientación más fácil de identificar las MTP es el eje de simetría cinco (five-fold). El maclado cíclico es el mecanismo por el cual se forman estas nanopartículas. El maclado múltiple es la configuración estructural favorable cuando las partículas son pequeñas^[148], posiblemente debido a las pequeñas energías superficiales y las relaciones de volumen atómico. La presencia de fallas de apilamiento y maclas en las nanopartículas afecta fuertemente sus propiedades catalíticas. Las propiedades

químicas y físicas de dichos materiales formando nanopartículas con maclado tipo five-fold, difieren de materiales que no tienen maclado, en una variedad de aspectos acorde a sus características estructurales^[149]. Esas diferencias afectan propiedades relacionadas a la energía superficial, la simetría de la red, la estructura interna y superficial, las cuales, causan cambios tales como, el punto de fusión, momento magnético, transición electrónica y reactividad química.

La figura 4.22 muestra una imagen de una nanopartícula del tipo fcc de Au de la composición 0.033 mmol de HAuCl_4 . Esta imagen presenta una resolución lineal la cual la podemos observar con mayor precisión en la imagen filtrada por medio de filtros de Fourier. La medición de la distancia interplanar fue de 2.038 Å, la cual corresponde a la $d_{200} = 2.039$ Å del Au (JCPDS-ICDD 4-784^[150]). A pesar de que estas nanopartículas de Au fueron las más pequeñas sintetizadas, con las características del microscopio utilizado fue posible obtener imágenes con una tolerable resolución que permitió la identificación de los diferentes planos cristalográficos en el material así como de los defectos de la misma.

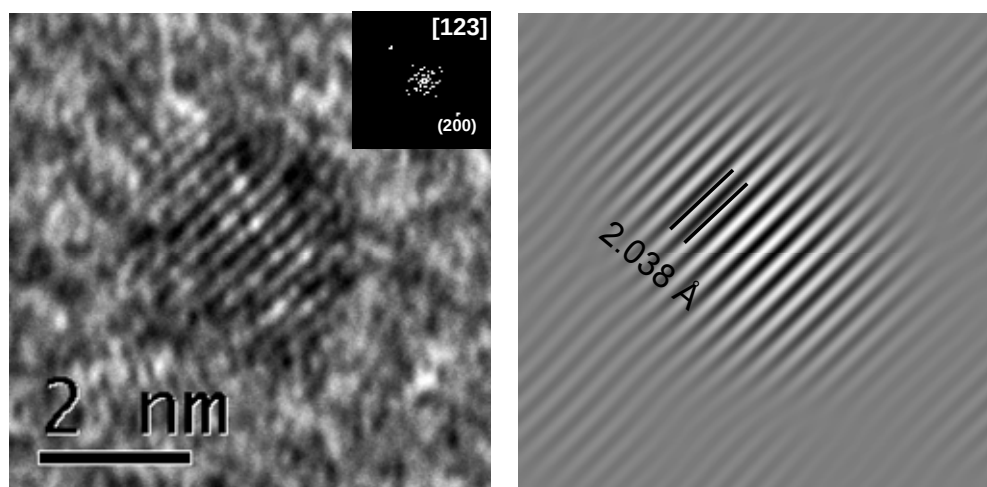


Figura 4.22. Imagen de HREM de una nanopartícula de Au 0.033, la imagen filtrada muestra claramente la resolución lineal.

La figura 4.23 muestra una imagen de un decaedro de Au orientado en el eje cinco de simetría ó [001]. Como se aprecia en la imagen filtrada, existen cinco

maclas ensambladas en un eje en común, dicho eje une cinco tetraedros mostrando solo planos (111) en su superficie. Tal morfología fue muy frecuente en esta muestra y es encontrada principalmente en partículas pequeñas de metales nobles donde el arreglo atómico del bulk es fcc^[144,151,152]. La presencia de maclado múltiple probablemente resulta del esfuerzo residual durante el crecimiento del cluster.

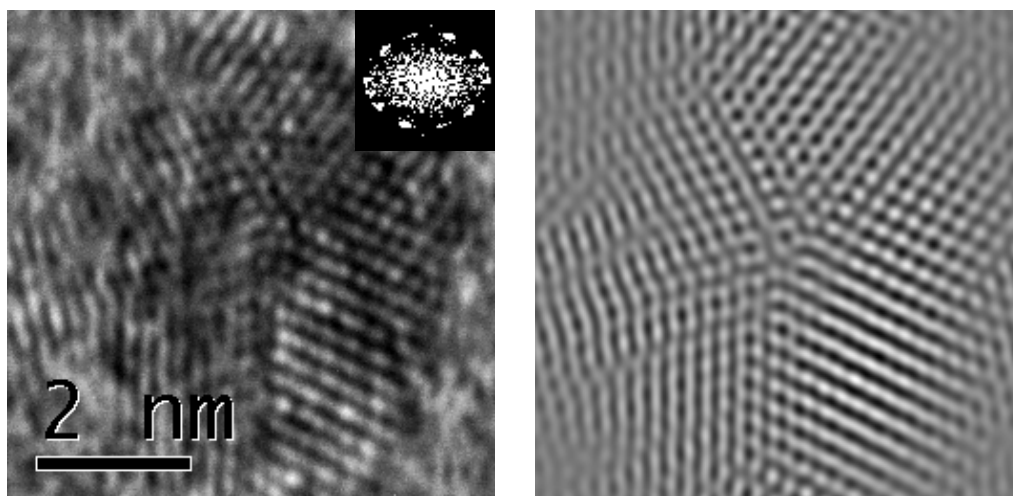


Figura 4.23. Imagen de HREM de una nanopartícula decaedra de Au. En la imagen filtrada se aprecia con mayor claridad el eje de simetría cinco.

La figura 4.24 muestra una serie de imágenes de HREM de diferentes nanopartículas de Au. Estas imágenes corresponden a estructuras del tipo fcc y decaedrales. La figura 4.24a muestra una nanopartícula fcc orientada en la dirección [123]. Las figuras 4.24b y c muestran dos decaedros de Marks orientados en la dirección [123] y en el eje cinco de simetría, respectivamente. Por otro lado, la figura 4.24d muestra un decaedro de Ino en la dirección [113]. Estas imágenes muestran que algunas partículas nanométricas de Au exhiben la presencia de múltiples maclas, lo cual no fue observado en las nanopartículas de Pt.

Las nanopartículas decaedrales de Au sintetizadas por el método empleado, tuvieron un tamaño promedio de 1.78 nm, el cual fue muy pequeño. Un

caso único de simetría five-fold de nanopartículas de Au de 10 nm, dispersadas en tolueno, fue observado con microscopía electrónica de alta resolución (HREM) empleando un instrumento ARM-1250 operado a 1.25 MeV con resolución de 0.13 nm^[153]. El eje cinco de simetría es permitido solo en partículas pequeñas, y esto está de acuerdo con casos previos reportados de simetría five-fold, donde se muestra en etapas tempranas de la formación de estructuras fcc.

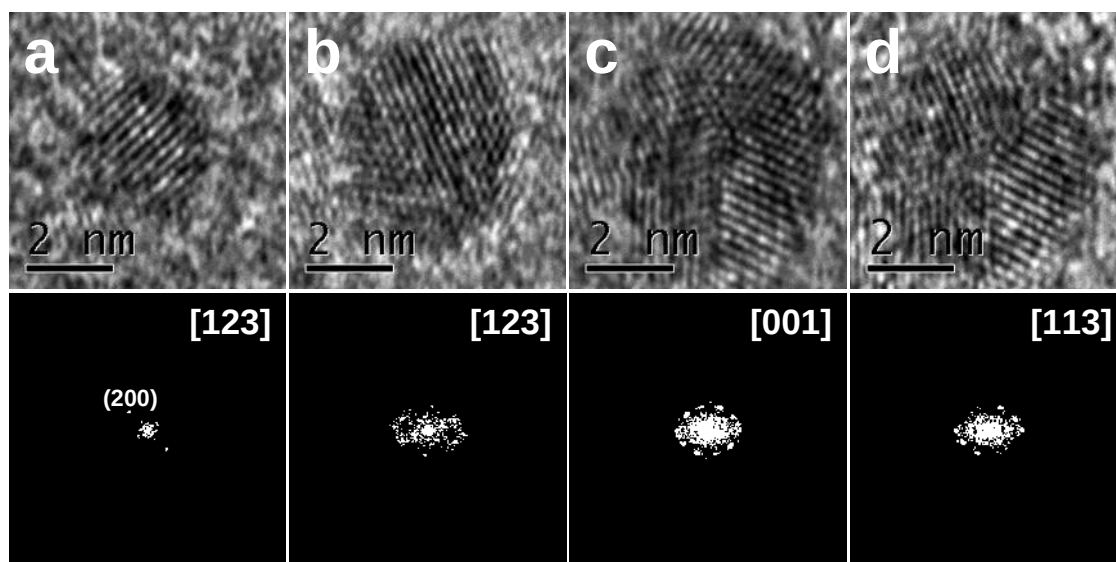


Figura 4.24. Imágenes de HREM de nanopartículas monometálicas de Au.

a) partícula fcc orientada en la dirección [123], b), c) y d) decaedros.

En la figura 4.25 se muestra una imagen de una partícula de Au del tipo STP (single twin particle) de la composición 0.044 mmol de H₂AuCl₄. Esta partícula es el resultado del maclado de dos cristales orientados en la dirección [011], los cuales fueron unidos por el plano (111), el cual se aprecia más claramente en la imagen filtrada. La medición de los planos de los dos cristales fue de $d_{111}=2.358$ y $d_{200}=2.018$ Å, los cuales corresponden a las distancias interplanares del Au reportadas anteriormente.

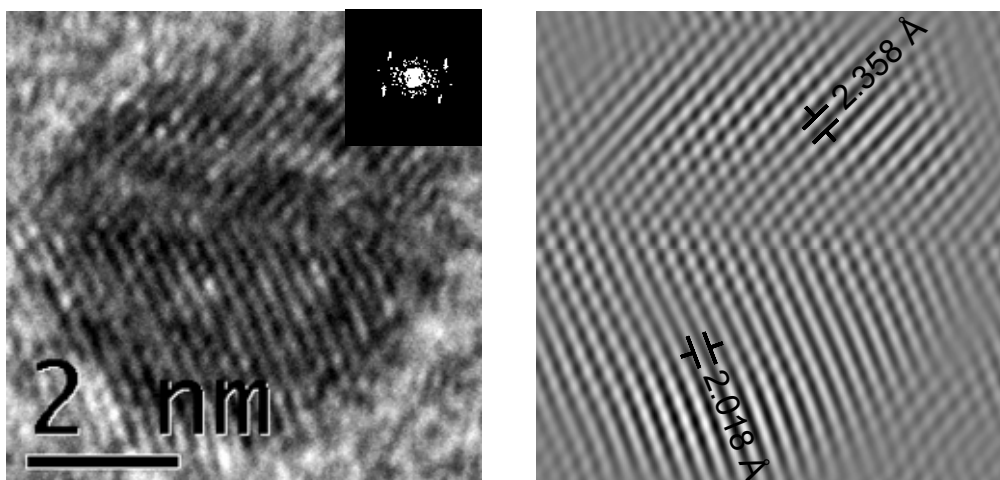


Figura 4.25. Imagen de HREM de una nanopartícula del tipo stp de Au. La imagen filtrada muestra la medición de los planos

La figura 4.26 muestra una imagen de HREM de una nanopartícula de Au de la misma composición (0.044 mmol) orientada en la dirección [011]. Como se puede observar, la medición de las distancias interplanares coinciden con las proporcionadas por la tarjeta^[150], la cual nos indica que para el plano (111) la distancia interatómica es de 2.355 Å y en nuestro caso tenemos una distancia interatómica de 2.368 Å, así mismo, para el plano (200) la distancia interatómica teórica es de 2.039 Å y en nuestro caso la distancia interatómica mide 2.028 Å, las cuales determinan la dirección cristalográfica de la nanopartícula, [011]. Cabe mencionar que la diferencia en las distancias interatómicas tanto experimentales como teóricas es debida primero al error experimental en el momento de medir y, segundo, al error instrumental proveniente del equipo.

La figura 4.27 muestra una serie de imágenes de HREM de la composición mencionada (0.044 mmol). Como se observa, principalmente las partículas fueron del tipo fcc (figuras 4.27a, b y c), mientras que una pequeña cantidad de partículas fue del tipo stp (figura 4.27d). Cabe señalar, que las partículas más grandes encontradas fueron del tipo stp, lo que indica que con el maclado de los cristales, el tamaño de partícula tiende a crecer, caso similar ocurre en algunas muestras donde se presentó el fenómeno de coalescencia.

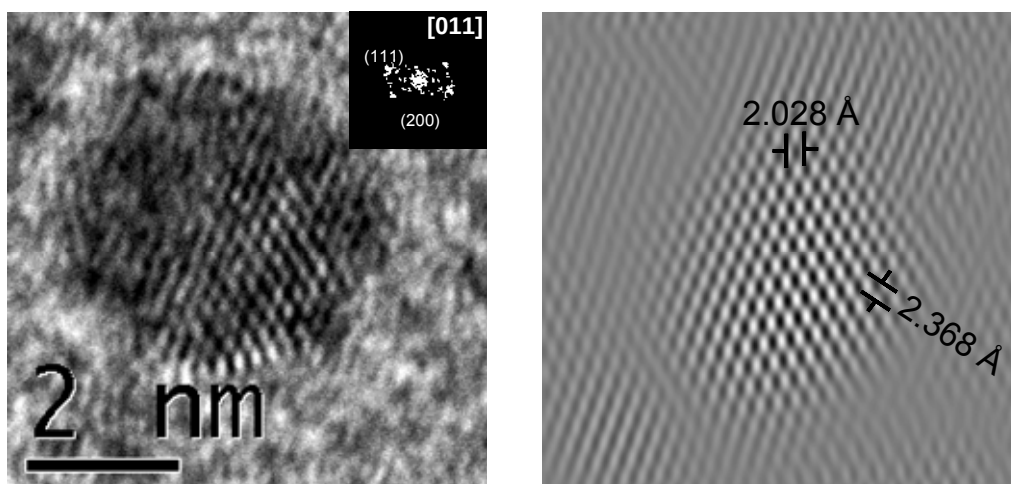


Figura 4.26. Imagen de HREM de una nanopartícula de Au 0.044

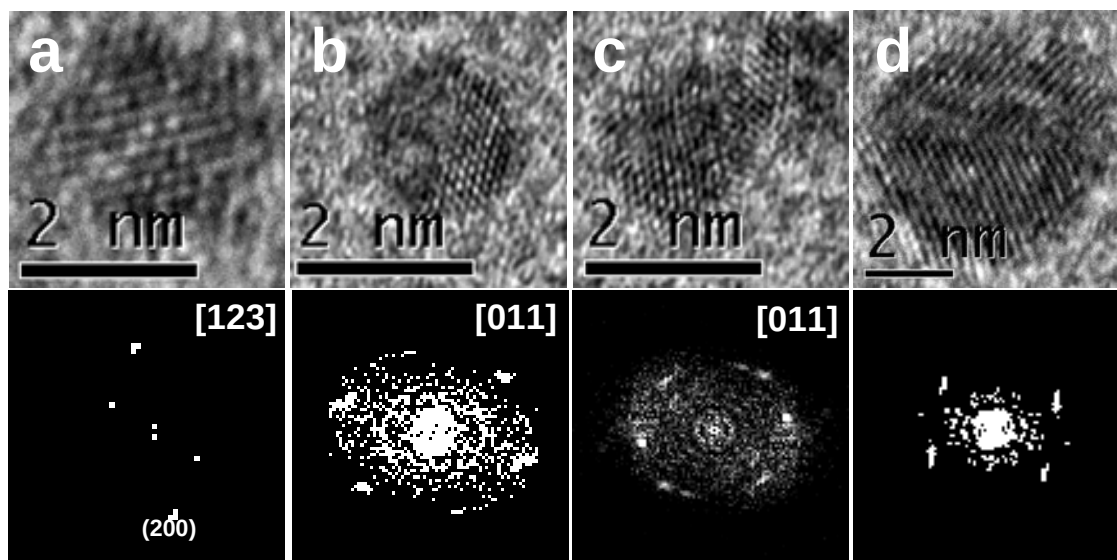


Figura 4.27. Imágenes de HREM de nanopartículas monometálicas de Au.
a) partícula fcc orientada en la dirección [123], b) y c) partículas fcc orientadas en la dirección [011], y d) partícula del tipo stp.

La nanopartícula mostrada en la figura 4.28 corresponde a la composición 0.099 mmol de HAuCl_4 . En esta imagen se puede apreciar la resolución lineal, cuya medición de las franjas corresponden a la distancia interplanar 2.043 Å, que se aproxima a la $d_{200} = 2.039$ Å del Au, lo que indica que esta partícula se encuentra orientada con respecto al haz de electrones en la dirección [123].

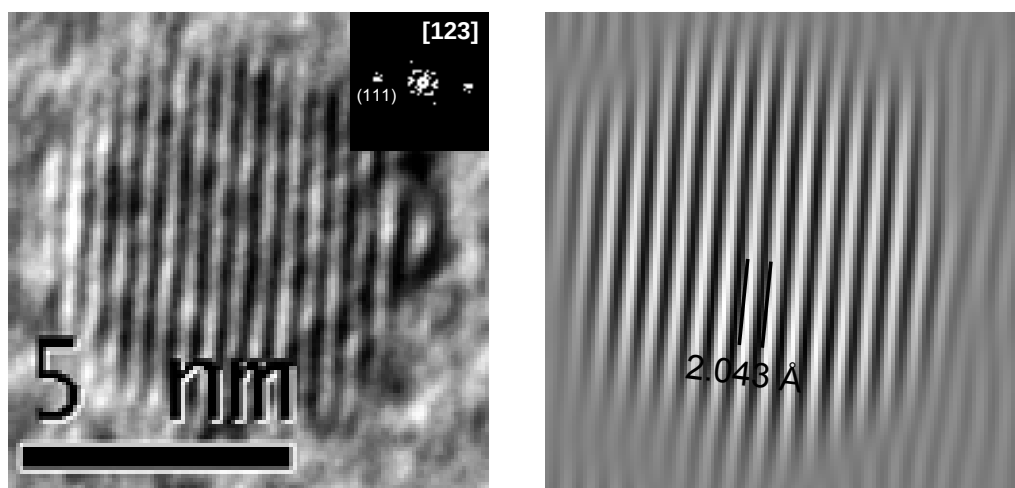


Figura 4.28. Imagen de HREM de una nanopartícula de Au. Es clara la resolución lineal de la imagen filtrada.

La nanopartícula de Au mostrada en la figura 4.29 corresponde a la composición que estamos analizando. Es claro en la imagen la resolución puntual que esta partícula presenta. En la imagen filtrada anexa se observa la medición de las distancias interatómicas, las cuales corresponden a las distancias $d_{200} = 2.04 \text{ \AA}$ y $d_{111} = 2.35 \text{ \AA}$ del Au. En la imagen experimental aparece un desplazamiento del arreglo estructural (puntos o franjas), con respecto al contraste de la morfología de la partícula, esto es debido al efecto de la delocalización^[154], el cual se produce por una incertidumbre de la posición real de un punto sobre la imagen. Con el uso de microscopios electrónicos de transmisión con cañón de emisión de campo (FEG), se aumenta el límite de información o resolución espacial, pero se afecta el grado de localización de una imagen de alta resolución^[155]. La delocalización depende del coeficiente de aberración esférica (que en nuestro caso es constante) y del valor de desenfoque usado. Cuando una imagen está fuera de foco, aparecen franjas de Fresnel alrededor de la partícula o éstas son desplazadas con respecto a la posición exacta, tal y como se aprecia en la imagen, en donde las franjas son desplazadas fuera de la posición real de la partícula. A pesar de este efecto, podemos obtener valiosa información como la orientación cristalográfica de la partícula.

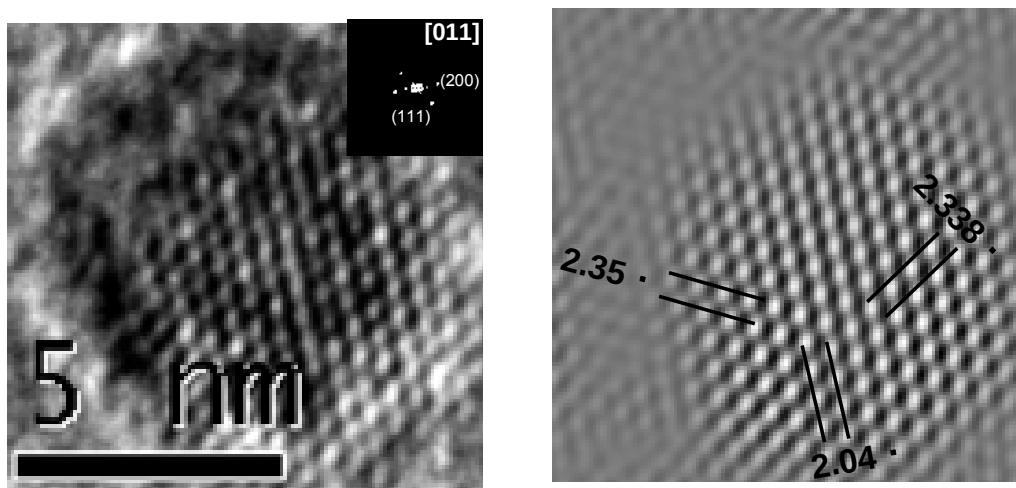


Figura 4.29. Imagen de HREM de una nanopartícula de Au 0.099.

Como se ha descrito anteriormente, las principales estructuras encontradas fueron las del tipo fcc (figura 4.30a y b), orientadas en las direcciones [123] y [011], respectivamente. Una pequeña fracción de las partículas fue del tipo decaedral (figura 4.30c), lo que hace suponer que a tamaños mayores de partícula, las principales estructuras del Au son del tipo fcc. Además, de las estructuras mencionadas, se presenta una con fenómeno de maclado (figura 4.30d), ocasionado por la unión de dos cristales de Au que comparten un plano en común. Este tipo de estructura es común encontrarla en muestras que tienen en la mayoría de sus partículas una estructura del tipo fcc.

Para el caso de la composición 0.11 mmol de HAuCl_4 , la mayoría de las estructuras encontradas fueron del tipo fcc. En la figura 4.31 se observa una imagen de HREM de esta composición. Es claro de la imagen filtrada que la medición de las distancias interatómicas corresponden a las distancias $d_{111} = 2.353 \text{ \AA}$ y $d_{200} = 2.04 \text{ \AA}$, lo que nos indica que esta partícula se encuentra orientada en la dirección [011] con respecto al haz de electrones.

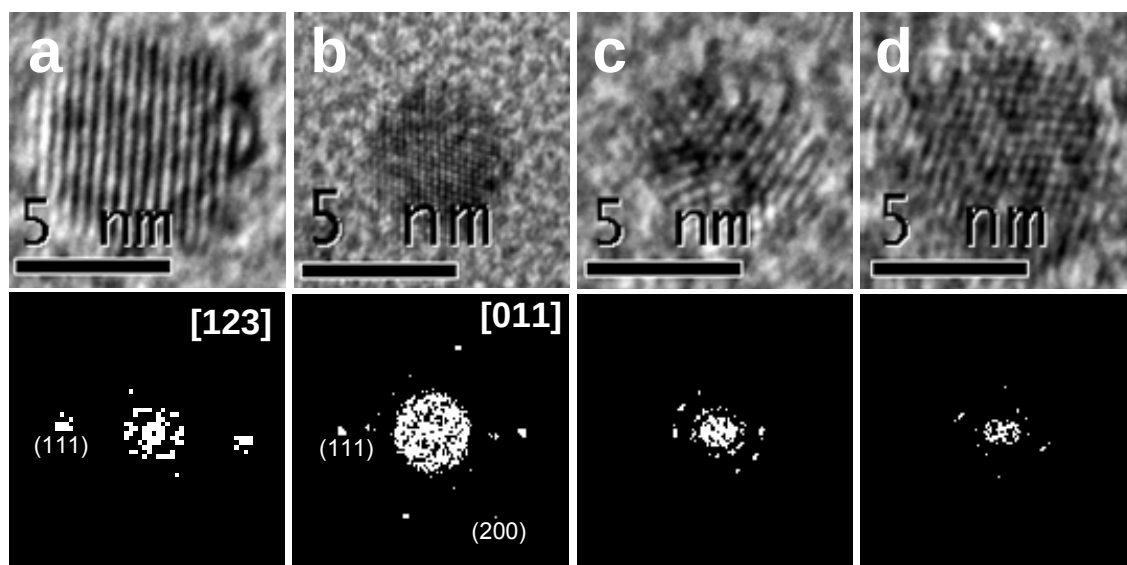


Figura 4.30. Imágenes de HREM de nanopartículas monometálicas de Au.
a) y b) partículas fcc orientadas en las direcciones $[123]$ y $[011]$, respectivamente,
c) partícula decaedra y d) partícula stp.

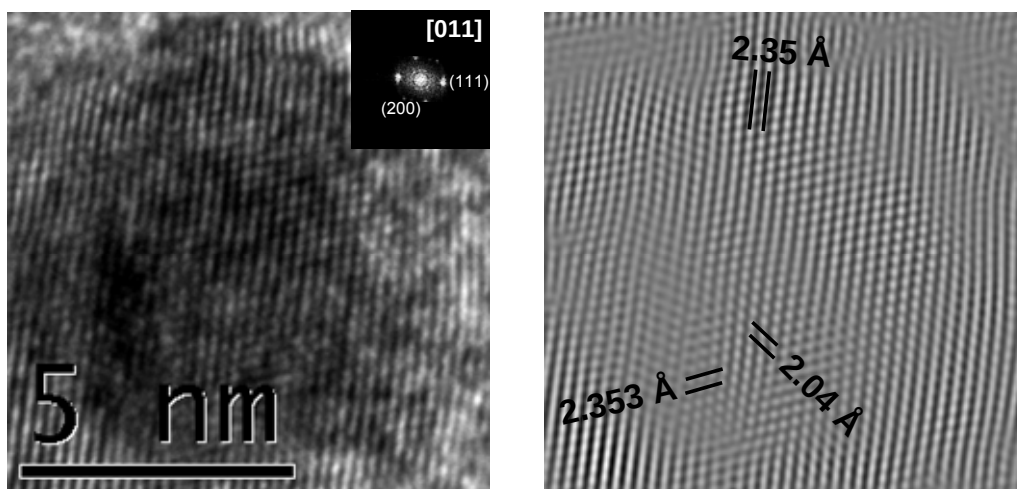


Figura 4.31. Imagen de HREM de una nanopartícula del tipo fcc de Au orientada en la dirección $[011]$.

Una serie de imágenes de HREM de la composición anterior es mostrada en la figura 4.32. Como se observa en ésta, la mayoría de las partículas fueron del tipo fcc orientadas principalmente en la dirección $[011]$ (figuras 4.32a y b). La figura 4.32c muestra una imagen de una partícula multimaclada, lo cual se puede

corroborar claramente en su respectiva FFT, donde el alargamiento de los spots y la unión de varios de éstos sobre una misma dirección es característico de este tipo de defecto.

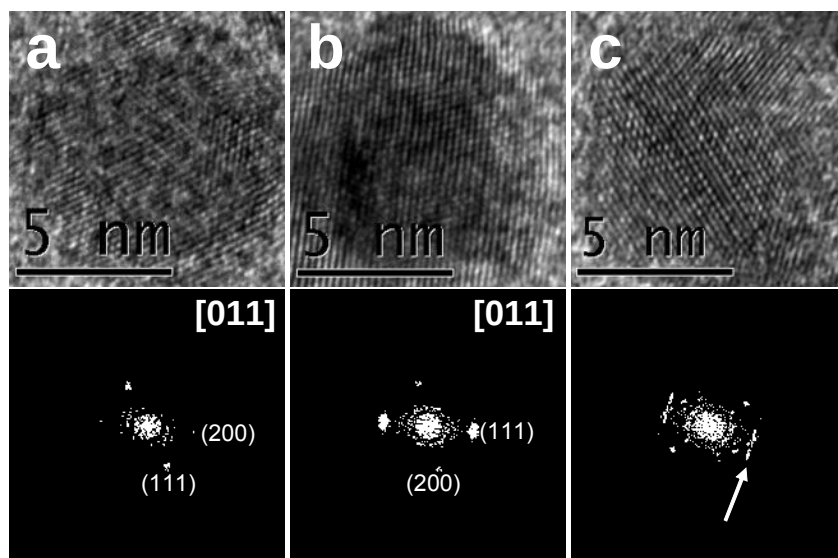


Figura 4.32. Imágenes de HREM de nanopartículas monometálicas de Au.

a) y b) partículas fcc orientadas en la dirección [011], y c) partícula fcc-multimaclada.

Un análisis de las estructuras más frecuentes encontradas en las cuatro composiciones del Au (0.033, 0.044, 0.099 y 0.11 mmol), es mostrado en la figura 4.33. En este histograma se puede apreciar claramente que a medida que aumenta la concentración de sales metálicas de HAuCl_4 , las estructuras MTP (decaedros y fcc deformadas) que son encontradas en pequeñas concentraciones, van disminuyendo, además, la frecuencia de estructuras fcc es más homogénea. Con la presencia de las estructuras del tipo fcc, también se incrementan las estructuras con maclado simple (stp).

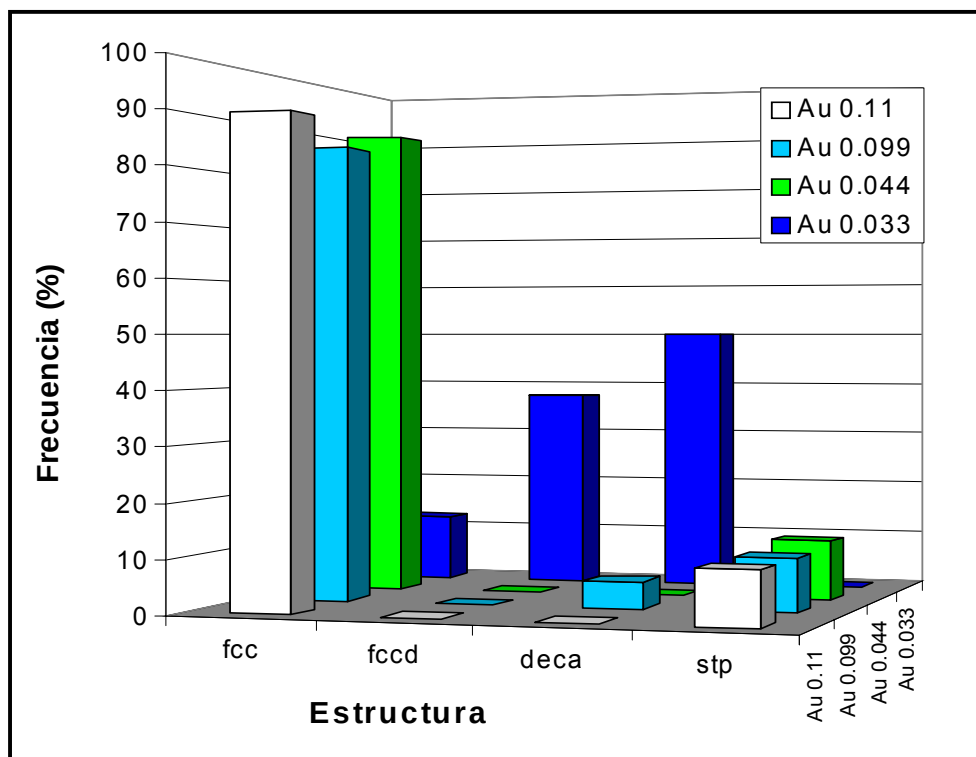


Figura 4.33. Morfologías de las diferentes nanopartículas en función de la composición nominal de Au.

4.2.3 Composiciones bimetálicas de PtAu.

En las muestras de PtAu, fueron observadas partículas macladas con la variación de la concentración de Au. La figura 4.34 muestra una serie de imágenes de la muestra PtAu (1:1). La figura 4.34a muestra una nanopartícula del tipo fcc orientada en la dirección [123]. Las figuras 4.34b, c y d, muestran una serie de nanopartículas con maclado múltiple. Algunas de las maclas son indicadas en las figuras. En este tipo de muestra la cantidad de Au es suficiente para la generación de partículas con maclado múltiple así como la formación de estructuras decaedrales de acuerdo a lo que sucede con el Au puro.

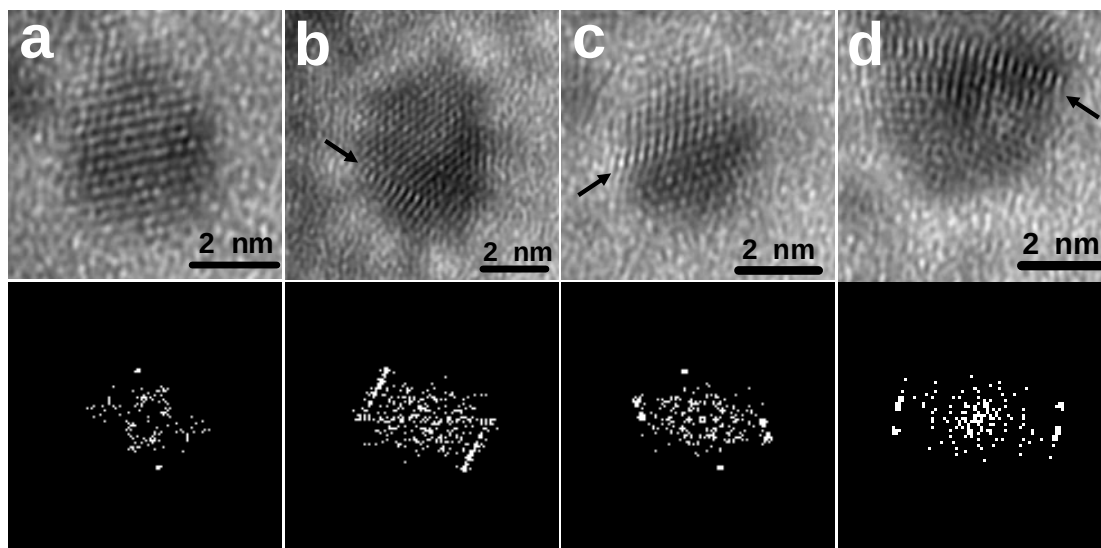


Figura 4.34. Imágenes de HREM de nanopartículas bimetálicas PtAu (1:1). a) nanopartícula fcc orientada en la dirección [123], b), c) y d) partículas con maclado múltiple.

La cantidad de Au adicionado a las diferentes muestras nos proporciona diferencias en estructuras. La figura 4.35 muestra una serie de imágenes de la composición PtAu (1:3). La figura 4.35a muestra una partícula fcc orientada en la dirección [011]. Además de las estructuras fcc, se presentan varias nanopartículas macladas. La figura 4.35b corresponde a un decaedro orientado en la dirección [015], mientras que la figura 4.35c muestra una nanopartícula con maclado múltiple y la figura 4.35d una nanopartícula altamente deformada. Este comportamiento es también observado a partir de las FFT adjuntas a cada imagen de HREM, de acuerdo a la simetría de las mismas y a la gemelación o doble y triple difracción presente.

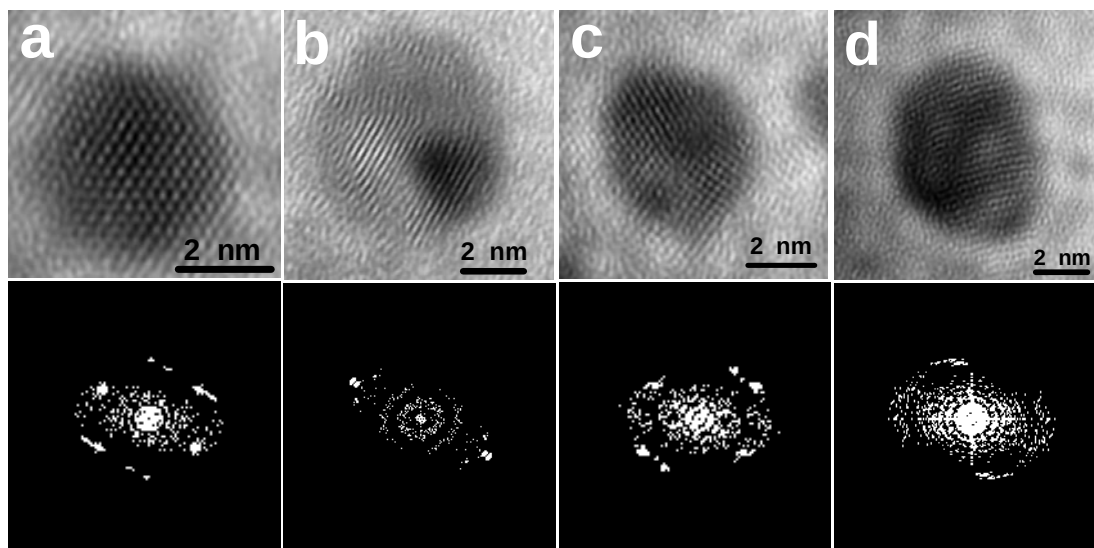


Figura 4.35. Imágenes de HREM de nanopartículas bimetálicas PtAu (1:3).
a) partícula fcc, b) decaedro, c) stp y d) partícula altamente deformada.

La morfología estructural de las nanopartículas metálicas depende fuertemente de su estequiometría. La figura 4.36 ilustra este comportamiento de las diferentes nanopartículas en relación a su composición de Pt-Au. Las principales estructuras observadas fueron: la cúbica (fcc), cúbica deformada (fccd), decaedrales (deca), partículas con maclado múltiple (mtp), partículas con maclado simple (stp) y finalmente, partículas altamente deformadas (hdp). Estas configuraciones han sido reportadas como las principales estructuras presentes en los clusters metálicos en ese rango de tamaño (1 a 5 nm)^[36,156].

Las nanopartículas de Pt muestran en orden jerárquico, solamente estructuras fcc y fccd. Sin embargo, las nanopartículas de Au tienen estructuras decaedrales, fccd y fcc. Mientras que la relación PtAu (1:1) muestra estructuras del tipo fcc, mtp y decaedrales. Finalmente, la composición PtAu (1:3) muestra estructuras del tipo fccd, decaedrales, stp y partículas altamente deformadas.

Estos resultados sugieren que a medida que se incrementa el contenido de Au en las nanopartículas, los defectos de maclado aumentan, por consiguiente, las partículas decaedrales también aumentan. Tales evoluciones estructurales

involucran diversos factores, siendo el más importante el relacionado con la minimización de la energía superficial, la cual es claramente mayor para el Pt puro. La existencia de nanopartículas macladas implica una deformación interna, la cual está relacionada principalmente a los defectos cristalinos^[157].

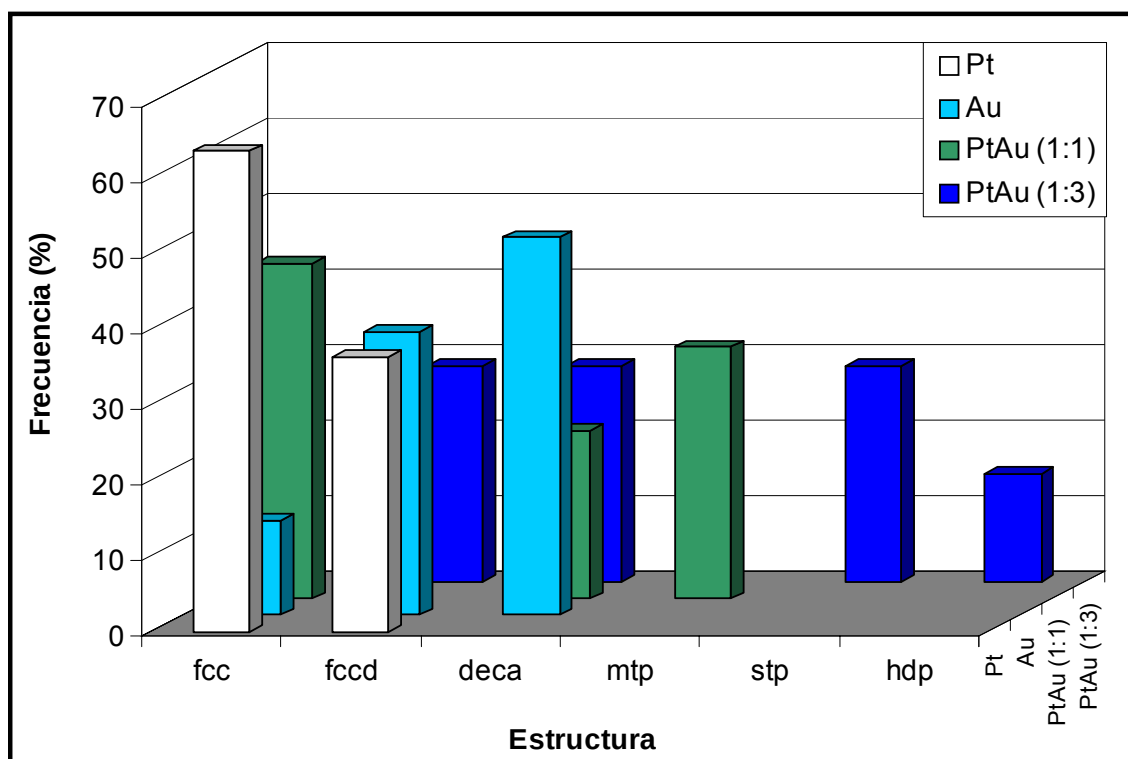


Figura 4.36. Morfologías de las diferentes nanopartículas en función de la composición nominal.

4.2.4 Efecto de la variación del agente reductor (NaBH_4) en la estructura de las nanopartículas de Au.

Se analizó con precisión la estructura de las diferentes nanopartículas obtenidas de las composiciones de Au con diferente cantidad de agente reductor. Para esto, se tomaron imágenes con la técnica de HREM^[129], a continuación solo se exhiben las más representativas.

4.2.4.1 Composiciones con 0.014 mmol de HAuCl_4 .

La figura 4.37 muestra una serie de imágenes utilizando 3.2 ml de agente reductor. En la figura 4.37a se aprecia una partícula del tipo stp, la cual muestra una estructura maclada por el plano (111). Las figuras 4.37b y c muestran dos imágenes de nanopartículas de Au del tipo fcc orientadas en las direcciones [011] y [123], respectivamente. Como se puede observar, en la nanopartícula orientada en la dirección [123] solamente encontramos una serie de franjas donde la medición de éstas nos da una distancia interatómica de 2.036 Å correspondiente al plano Au $d_{200} = 2.039$ Å. Una de las estructuras más estables de las nanopartículas de Au además de las del tipo fcc, que anteriormente se mostraron, es sin duda la decaedra^[71,149,158]. En la figura 4.37d se muestra una nanopartícula decaedra de Au. De la FFT observamos con claridad el arreglo característico de este tipo de estructura, un conjunto de 10 puntos en forma circular donde podemos indicar que la partícula decaedra se encuentra orientada en el eje cinco de simetría, que es la única dirección que muestra ese arreglo y además, es la más representativa de las estructuras decaedrales.

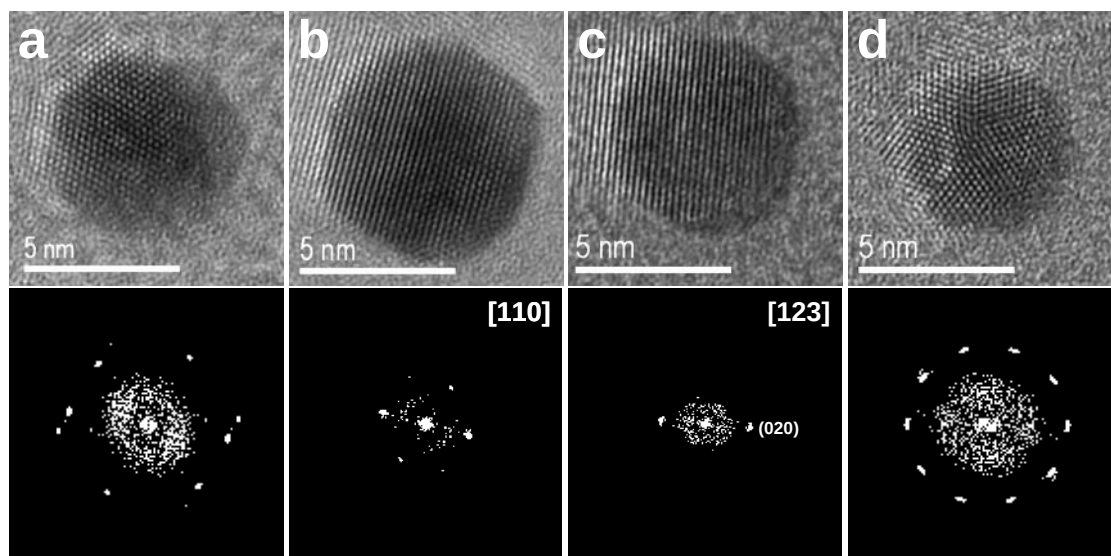


Figura 4.37. Imágenes de HREM de nanopartículas Au 0.014 con 3.2 ml de NaBH_4 . a) partícula del tipo stp, b) y c) partículas del tipo fcc orientadas en las direcciones [011] y [123], respectivamente y c) partícula decaedra.

La figura 4.38 corresponde a un análisis de EDS de uno de los aglomerados de nanopartículas más grandes encontrados en esta composición con el objeto de obtener la máxima cantidad de señal posible. Como se observa, solamente contamos con la presencia de Au en las nanopartículas (el C, O y Cu son provenientes de la rejilla y el medio de dispersión), y no se observa ningún otro elemento que pudiera afectar la composición, por lo que se descarta la posibilidad de que un elemento ajeno pudiera interferir en la estructura de las mismas.

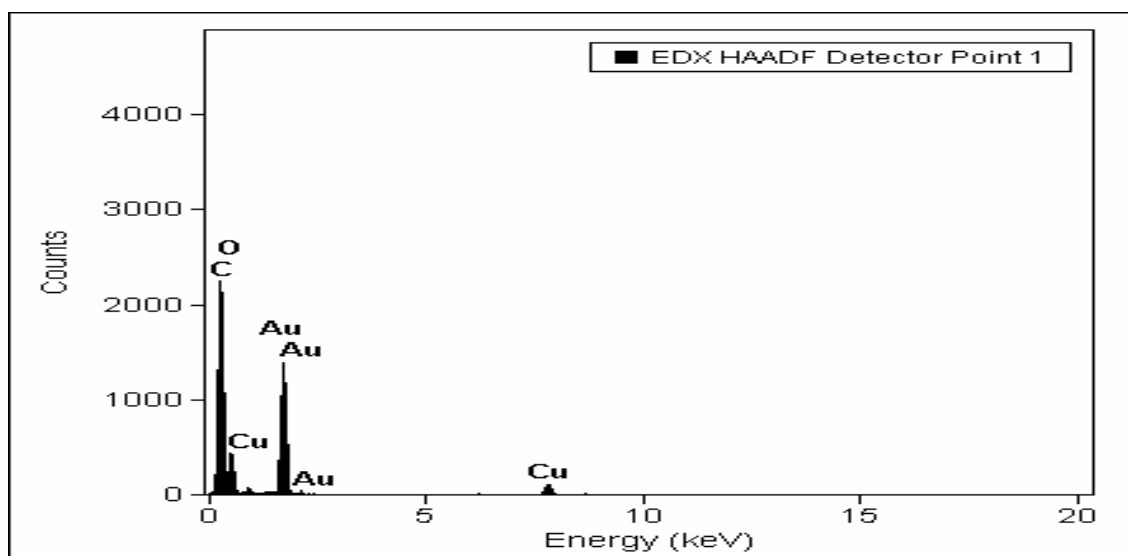


Figura 4.38. EDS de un agrupamiento de nanopartículas de Au.

La figura 4.39 muestra una serie de imágenes con su respectiva FFT de diferentes nanopartículas de Au características de la muestra con 7.1 ml de agente reductor. La figura 4.39a, b y c muestran tres nanopartículas las cuales corresponden a decaedros orientados en la dirección [001] ó eje de simetría cinco^[159]. Es importante señalar que en esta muestra se encontraron una cantidad considerable de decaedros ($\approx 60\%$), que en composiciones anteriores analizadas no habían sido reportados. Según datos teóricos^[160], las partículas mtp son más activas catalíticamente que las nanopartículas fcc^[36], por lo que se asume que esta muestra pudiera tener mejores propiedades en comparación con muestras estudiadas de la misma composición de sales metálicas (0.014 mmol HAuCl_4). Por otro lado, la figura 4.39d muestra una nanopartícula del tipo fcc orientada en la

dirección [123], las cuales se encuentran aproximadamente en un 40% de la muestra.

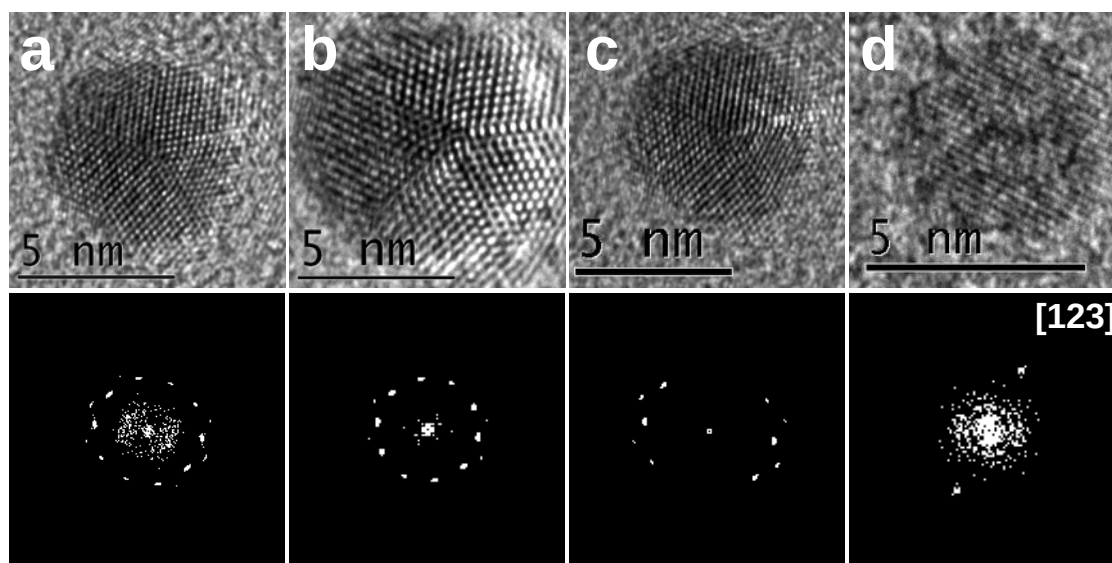


Figura 4.39. Imágenes de HREM de nanopartículas Au 0.014 con 7.1ml de NaBH_4 .

a), b), y c) partículas decaedrales orientadas en el eje de simetría cinco y c) partícula del tipo fcc orientada en la dirección [123].

Las morfologías de las diferentes composiciones de Au dependen fuertemente de la cantidad de sal metálica adicionada y de la concentración de agente reductor. En este caso donde se adicionó dos cantidades de agente reductor (3.2 y 7.1 ml), las morfologías de las partículas son completamente diferentes, lo cual se ilustra en la figura 4.40. Para la muestra con 3.2 ml de agente reductor, las principales estructuras encontradas fueron las del tipo fcc (64%), una cantidad menor lo fueron las estructuras con maclado simple (24%) y finalmente, las estructuras decaedrales (12%). En cambio, para la muestra de Au con 7.1 ml de agente reductor, las principales estructuras fueron del tipo decaedral (60%) y un menor porcentaje estructuras del tipo fcc (40%).

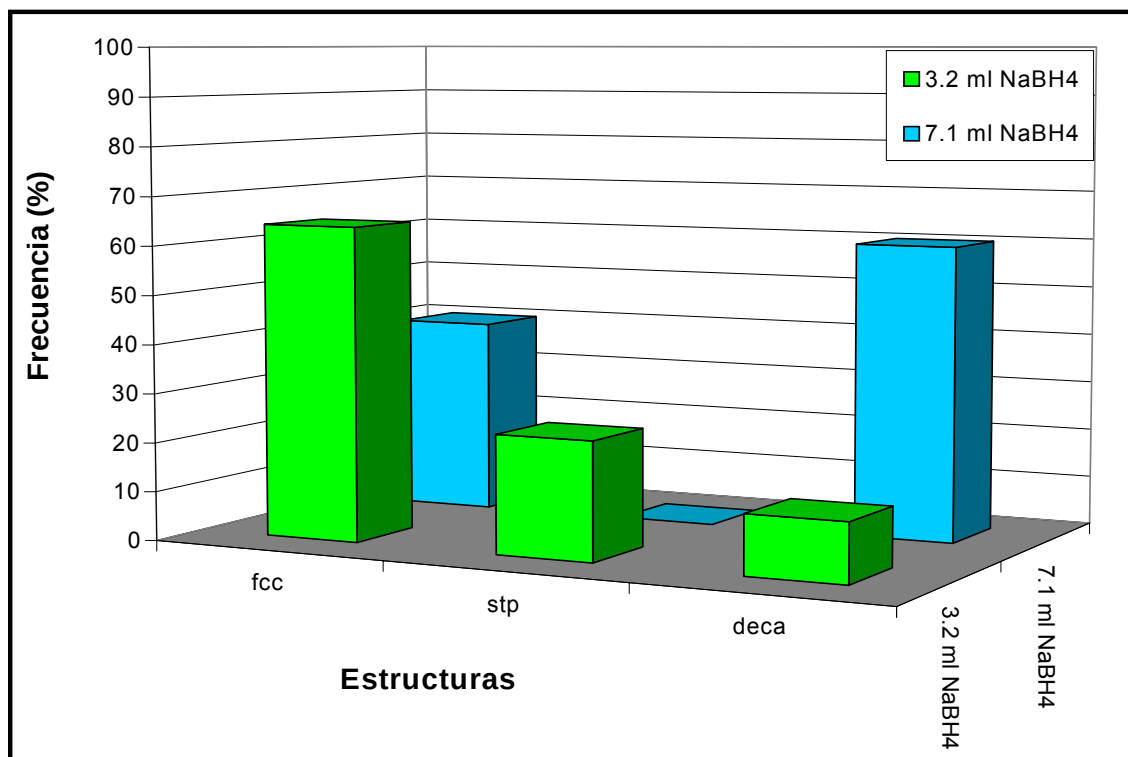


Figura 4.40. Morfologías de las diferentes nanopartículas de Au (0.044 mmol) en función de la cantidad de agente reductor.

4.2.4.2 Composiciones con 0.066 mmol de HAuCl₄.

La figura 4.41 muestra una serie de imágenes para la adición de 4.1 ml de agente reductor. Las figuras 4.41a y b corresponden a dos nanopartículas del tipo fcc orientadas en las direcciones [123] y [011] respectivamente. La figura 4.41c a una imagen de un decaedro orientado en la dirección [001] y finalmente, la figura 4.41d a una imagen de una nanopartícula del tipo stp. Cabe mencionar que en esta muestra la mayoría de las estructuras encontradas fueron del tipo fcc, y una cantidad mínima lo fueron del tipo decaedra y stp por lo que con las presentes condiciones de síntesis se favorece la nucleación y crecimiento de estructuras del tipo fcc.

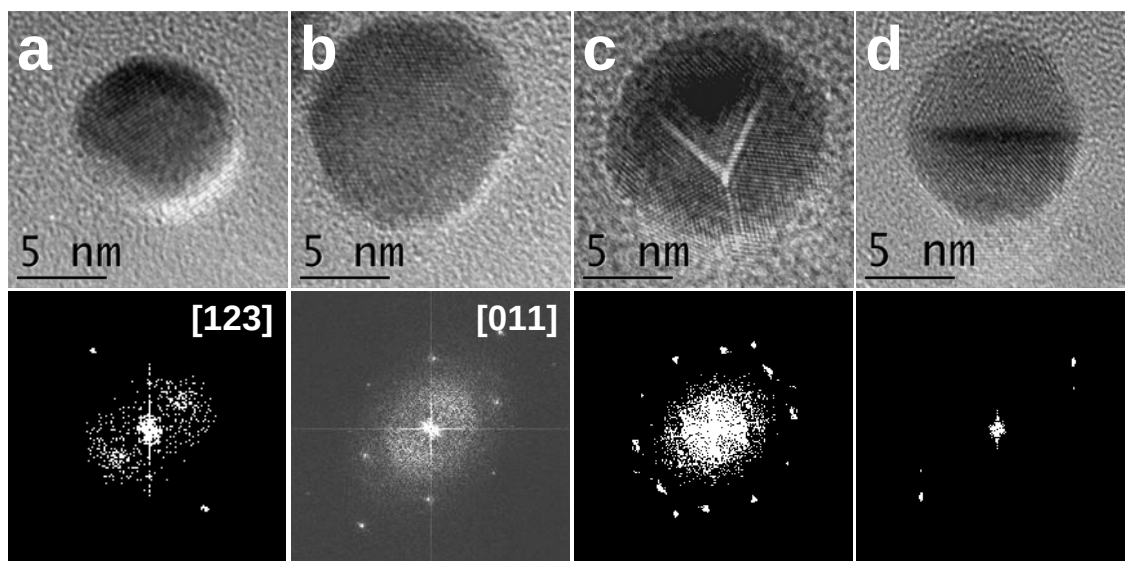


Figura 4.41. Imágenes de HREM de nanopartículas Au 0.066 con 4.1 ml de NaBH_4 . a) y b) partículas fcc orientadas en las direcciones $[123]$ y $[011]$ respectivamente, c) decaedro orientado en la dirección $[001]$ y d) partícula del tipo stp.

Las figuras 4.42a, b y c que corresponden a la misma composición de sales metálicas pero con 4.5 ml de agente reductor muestran tres decaedros de diferente tamaño. Anteriormente fue ilustrado que encontramos una diversidad de tamaños en esta muestra. Lo interesante de la misma es que la mayoría de las nanopartículas tienen una estructura decaedral y una cantidad mínima son del tipo fcc (figura 4.42c). Al igual que la muestra con 0.014 mmol de HAuCl_4 y 7.1 de NaBH_4 adicionado, en ésta tenemos la mayoría de estructuras decaedrales, sin embargo, se presentan con una variedad de tamaños.

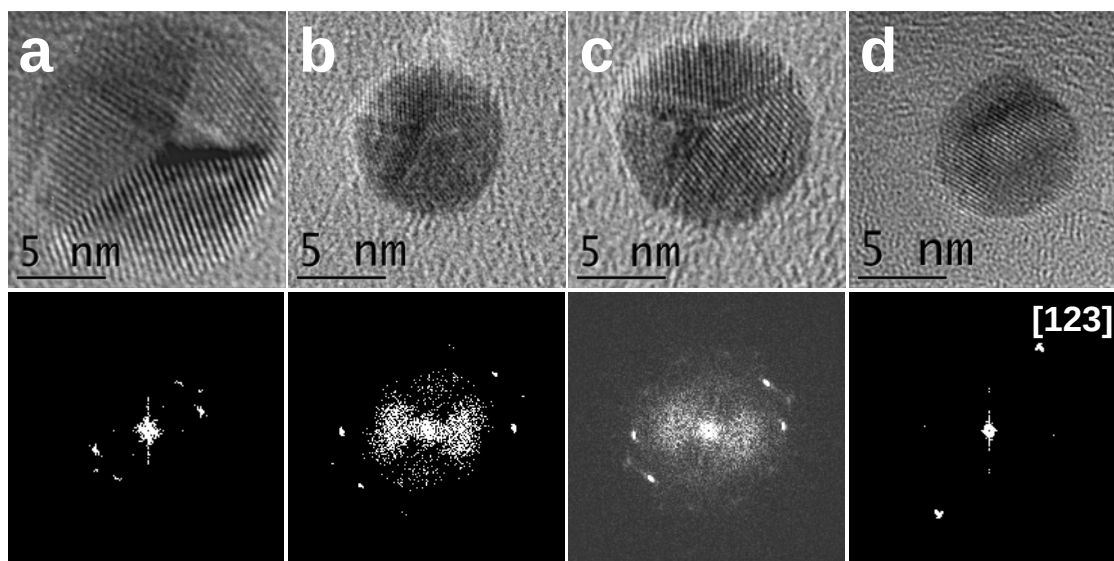


Figura 4.42. Imágenes de HREM de nanopartículas Au 0.066 con 4.5ml de NaBH_4 . a), b) y c) partículas decaedrales, y d) partícula fcc orientada en la dirección [123].

La fracción de partículas macladas puede ser evaluada también, usando la técnica de campo oscuro, la cual es formada seleccionando un pequeño segmento de los anillos difractados $\{111\}$ y $\{200\}$. Los cristales con orientaciones que pueden producir fuertes reflexiones de Bragg quedando en el rango de selección angular de la apertura objetiva del MET muestran contraste claro, lo que nos indica que el material es cristalino. Para las partículas macladas, sin embargo, parte de la partícula muestra un contraste claro y la otra parte un contraste oscuro, proporcionando una técnica sencilla para la identificación de maclas y su distribución entre las diferentes partículas^[62]. Por otro lado, nuestros estudios fueron realizados utilizando la técnica de campo claro para la medición del tamaño de partícula y la distribución de éstas en la superficie, pero con las condiciones de trabajo del equipo (Philips Tecnai F30), fue posible visualizar las partículas con diferencia de contraste, proveniente de la morfología de las mismas. En la figura 4.43 se ilustra una imagen de campo claro de la composición con 4.5 ml de agente reductor, en esta imagen se aprecia claramente el contraste producido por la morfología de la partícula (tipo mariposa, relacionado con la presencia de estructuras mtp). Realizando un acercamiento de la misma observamos que claramente se trata de una del tipo mtp, como se había anticipado.

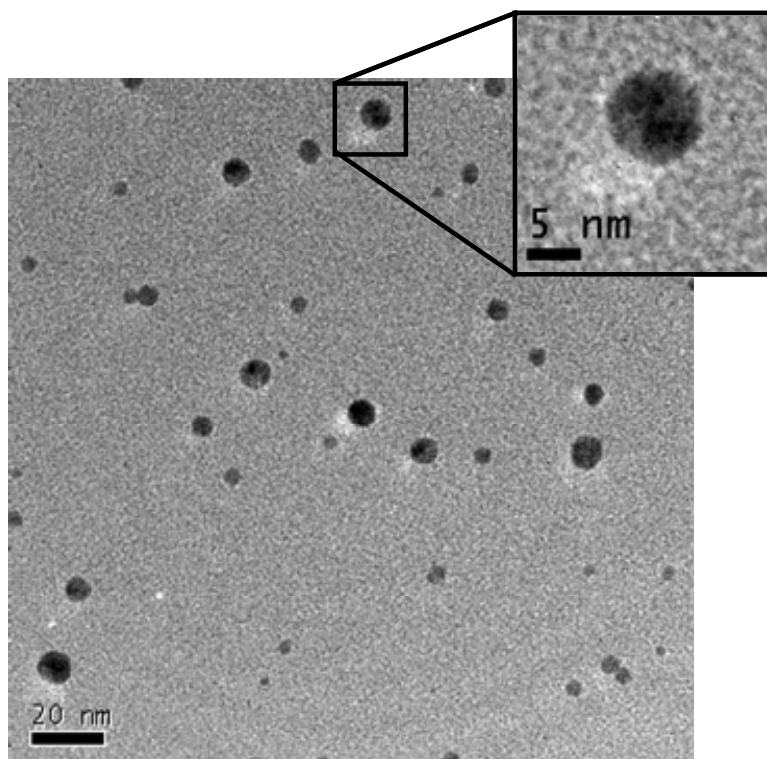


Figura 4.43. Imagen de campo claro de la composición Au 66-4.5, donde se aprecia el contraste debido a la morfología de la partícula. En el recuadro se muestra la partícula en HREM.

Las figuras 4.44a y b muestran dos nanopartículas obtenidas usando 7.8 ml de agente reductor del tipo fcc y las figuras c y d muestran dos nanopartículas del tipo decaedral. La mayoría de las nanopartículas encontradas en esta muestra fueron del tipo fcc y una cantidad mínima del tipo decaedral. A pesar de la gran cantidad de nanopartículas fcc encontradas, no se observaron partículas del tipo stp.

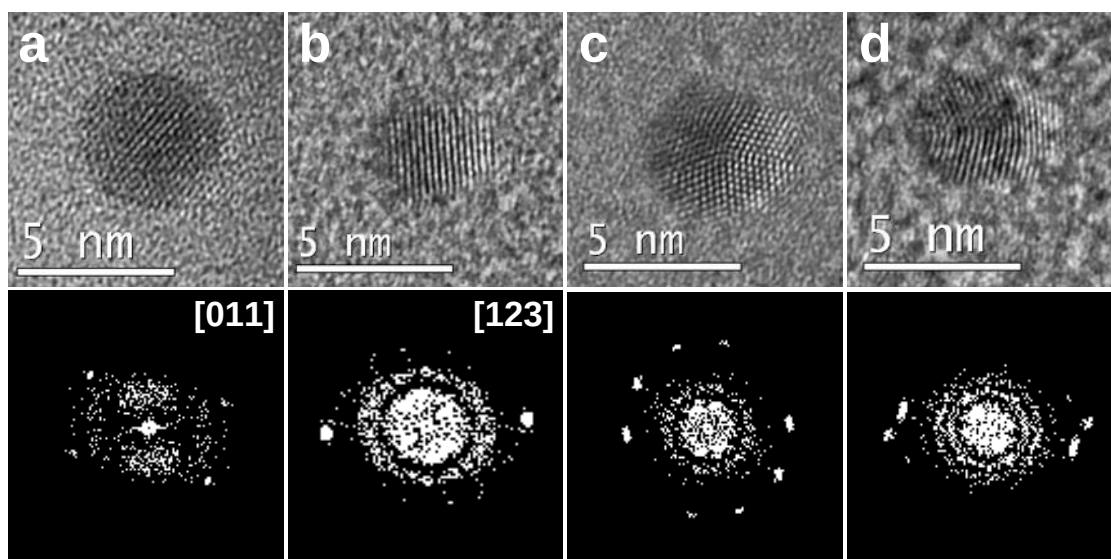


Figura 4.44. Imágenes de HREM de nanopartículas Au 0.066 con 7.8 ml de NaBH_4 . a) y b) partículas del tipo fcc-like orientadas en las direcciones $[011]$ y $[123]$ respectivamente, c) y d) decaedros.

La figura 4.45 muestra las diferentes estructuras obtenidas variando la cantidad de agente reductor. Es claro de la imagen que cuando se adicionó 4.1 y 7.8 ml, las principales estructuras fueron del tipo fcc con una menor cantidad de estructuras decaedrales. A diferencia de lo que ocurre cuando se adicionó 4.5 ml de agente reductor, donde la principal estructura encontrada fue del tipo decaedral. Este comportamiento es debido a la velocidad de reducción de la sal metálica, si observamos la primera composición (4.1 ml), existe una pequeña fracción de estructuras con maclado simple y estructuras decaedrales, esto significa que bajo estas condiciones el material no tiene la capacidad de tener maclado cíclico, lo que favorece la nucleación de estructuras fcc. A medida que se incrementa la cantidad de agente reductor, la velocidad de reducción aumenta. Para el caso con 4.5 ml las condiciones fueron tales, que favorecieron principalmente la nucleación de estructuras con maclado cíclico y no observamos estructuras con maclado simple esto como consecuencia de que la fracción de estructuras fcc disminuye. Para el caso con 7.8 ml, es tal la velocidad de reducción que el material fue nucleando en pequeños clusters pero con estructuras fcc deformadas y el maclado cíclico es favorable por la alta velocidad de reducción.

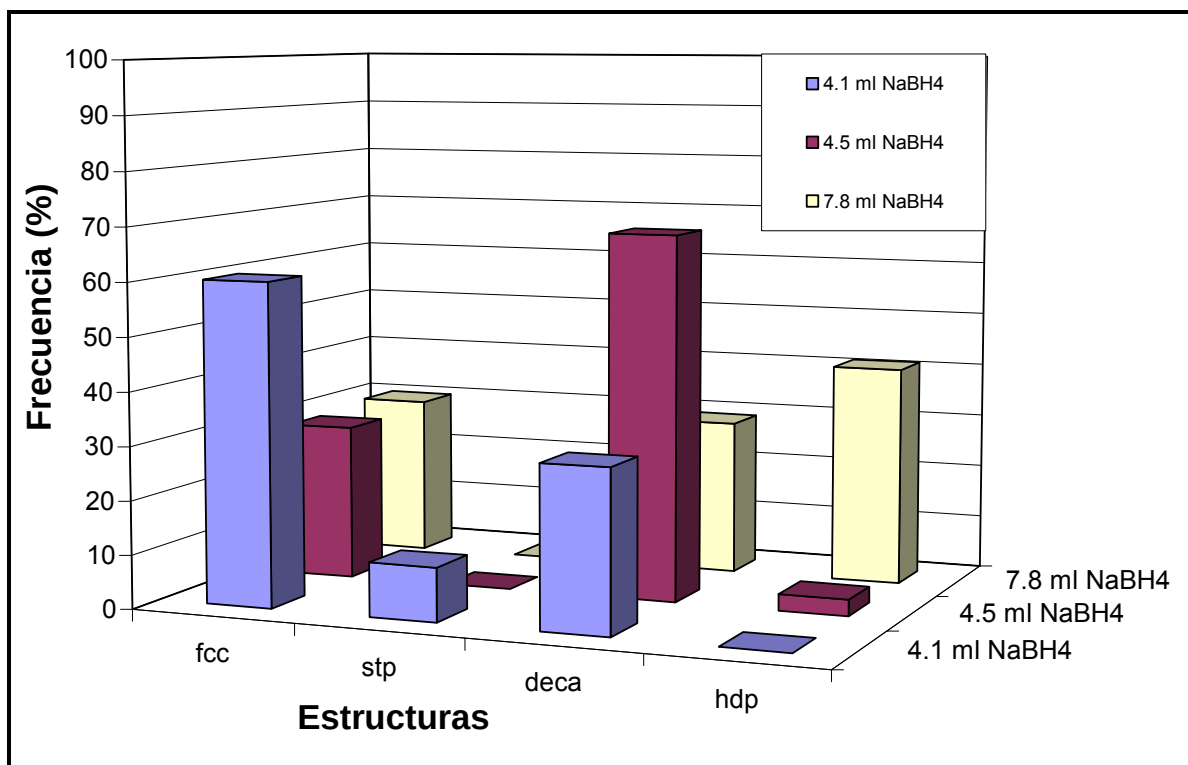


Figura 4.45. Morfologías de las diferentes nanopartículas de Au (0.066 mmol) en función de la cantidad de agente reductor.

La figura 4.46 ilustra imágenes típicas de esta composición con diferentes cantidades de agente reductor adicionado, donde es posible identificar las diferentes estructuras. Las figuras a-d, muestran las partículas que pueden estar asociadas con estructura simple: a) y b) fcc observadas a lo largo de la dirección [123] y [011] respectivamente (4.1 ml de NaBH₄); c) y d) partículas decaedrales orientadas en el eje de simetría 5 (4.5 ml de NaBH₄). En contraste, las figuras e y f (7.8 ml de NaBH₄) muestran partículas con defectos (p.ej. maclas o multidominios) por lo que una precisa determinación de su estructura no es sencilla. En particular, la figura 6e muestra la imagen de una partícula del tipo icosaedrales. Sin embargo, uno debe considerar la existencia de partículas fcc macladas o deformadas en las muestras; de hecho, Cleveland y colaboradores^[148] han predicho una insignificante diferencia energética para la estabilidad de partículas fcc macladas y fcc puras en estos rangos de tamaño. Imágenes de HREM de los resultados obtenidos por la técnica propuesta, indican la existencia de estructuras simples (fcc y decaedrales) y

formas complejas. Sin embargo, debemos enfatizar que la microscopía electrónica puede solamente identificar un pequeño número de partículas, las cuales están en una orientación favorable para su confiable caracterización.

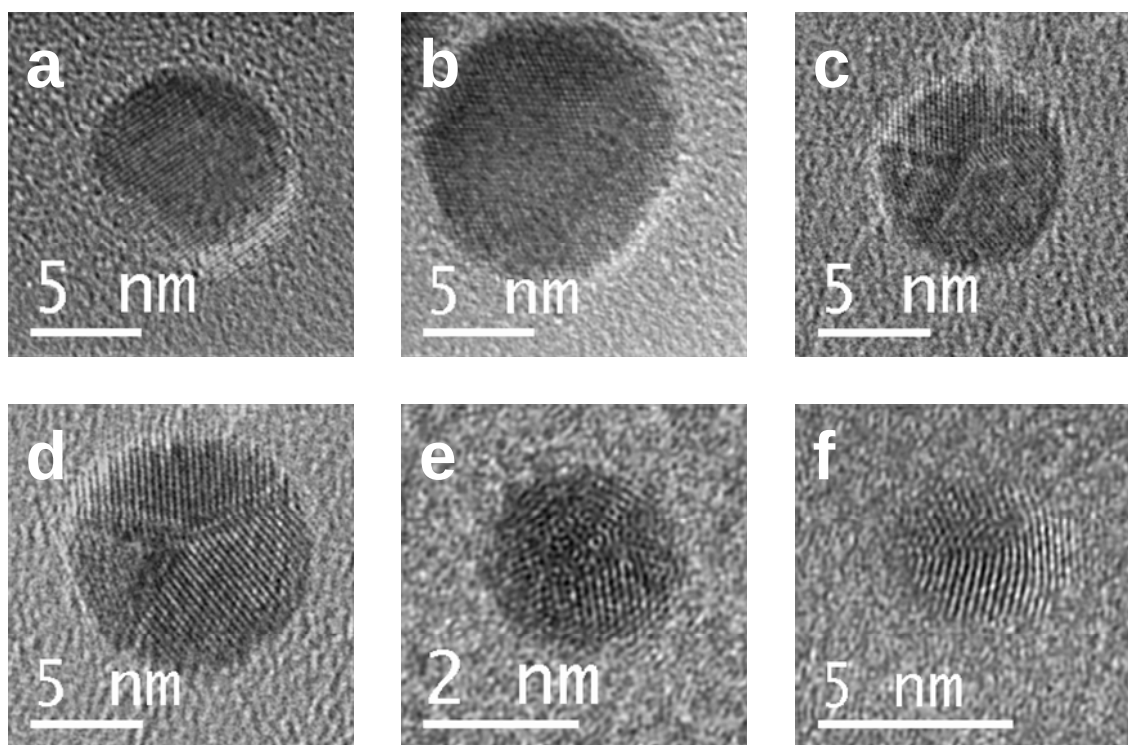


Figura 4.46. Imágenes de HREM de las diferentes estructuras el Au.

a) y b) partículas del tipo fcc, c y d) partículas decaedrales,
e) partícula icosaedrales y f) partícula deformada.

Predicciones teóricas para la evolución de las estructuras de las nanopartículas a partir del tamaño de la misma^[151], han indicado que pueden tener la siguiente tendencia estructural: para tamaños muy pequeños (≤ 1 nm) su estructura comienza con el icosaedro, seguido para tamaños grandes por el decaedro truncado y finalmente la estructura del bulk (fcc)^[161]. Un estudio por Cleveland y colaboradores^[148] reportaron que las estructuras más competitivas en el rango de 1-3 nm son el decaedro de Marks y el octaedro truncado.

Los resultados obtenidos en este estudio muestran la tendencia predicha en relación al incremento del tamaño para las nanopartículas de Au siendo:



Primero, la estructura icosaedral que es la que se presenta en las partículas más pequeñas, la observamos muy poco dado el tamaño de nanopartícula obtenido. Segundo, los dominios de estructuras decaedrales que fueron encontradas en partículas más grandes ($> 3\text{nm}$). Además, el domino decaedral es más pequeño que el fcc, sugiriendo que la última sea más estable en partículas más grandes (límite del bulk). Finalmente, como era de esperarse, la porción de estructuras fcc es más grande en la muestra con mayor contenido de sal metálica y menor agente reductor (4.1 ml NaBH_4). Por otro lado, la existencia de un gran número de partículas deformadas y complejas no puede ser explicada termodinámicamente^[161].

Es importante notar que, en la síntesis química, el PVP que cubre la partícula es formado en una reacción a baja temperatura, donde la cinética tiene una fuerte influencia en las estructuras metaestables que forma. Este es un verdadero problema en el campo de las nanopartículas producidas por síntesis química, y ha sido abordado recientemente^[162,163]. Por ejemplo, una nueva fase ha sido reportada en nanopartículas de Co sintetizadas químicamente, la cual se transforma completamente^[164]. Este resultado confirma las condiciones de crecimiento en cristales formados en un proceso a baja temperatura.

4.3 Cálculo de la Función de Transferencia de Contraste.

La Microscopía Electrónica de Transmisión es una de las principales técnicas usadas para determinar la estructura macromolecular, como es el caso de las nanopartículas. El microscopio no es un sistema óptico perfecto, por lo que las imágenes proyectadas no son proyecciones exactas de la muestra. Este efecto

es cuantificado por la Función de Transferencia de Contraste del microscopio^[165] (CTF). Para lograr tener una imagen óptima, es necesario aproximar los parámetros tanto de la CTF como los de la estructura de la partícula. La CTF $\chi(k)$ es la función que modula las amplitudes y fases de la difracción electrónica formada en el plano focal posterior de la lente objetiva y está dada por:

$$\chi(k) = -\text{sen} \left[\frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 k^4 + \pi \Delta f \lambda k^2 \right]$$

donde C_s es la aberración esférica, λ la longitud de onda de trabajo, k es la frecuencia espacial, y Δf es el foco de Scherzer.

En la figura 4.47 se muestra una gráfica de la CTF, definida por los parámetros estándar del microscopio utilizado (Philips Tecnai F20) en el análisis de la mayoría de las estructuras de las diferentes nanopartículas de este trabajo. La curva de la CTF fue calculada con el segundo foco de Scherzer, el cual produce una banda de frecuencias suaves y anchas. La curva de la CTF es positiva por lo que ésta produce un contraste de fase negativo (átomos blancos). El segmento marcado con una línea horizontal negra representa las frecuencias espaciales aceptadas por la apertura elegida. Como se observa en la figura, la línea horizontal llega hasta aproximadamente un valor de $k = 0.5967 \text{ \AA}^{-1}$ ó $d = 1.6758 \text{ \AA}$, con los cuales es posible observar los planos (111) y (200) tanto del Pt como del Au con un contraste máximo. En dicha figura se muestran los planos cristalográficos de la estructura fcc del Pt, en ésta vemos claramente que los planos mencionados están dentro de la región marcada con la línea horizontal. Es por esta razón que podemos observar con una resolución puntual o lineal la mayoría de las nanopartículas del tipo fcc presentadas aquí, las cuales se encuentran orientadas en las direcciones [011] y [123], respectivamente.

Para el caso de la dirección [111], la cual la conforman solamente planos (220), utilizando la apertura anterior es difícil apreciar un contraste bien definido o

la resolución de la imagen no es muy buena, por lo que se pierde por completo la identificación de la estructura de la partícula. Para esto, se utiliza una apertura más pequeña que nos permita identificar claramente la estructura de la partícula. Con el equipo utilizado es posible converger el haz de electrones con una apertura tal que nos permite la identificación de estructuras fcc orientadas en la dirección [111] sin ningún problema.

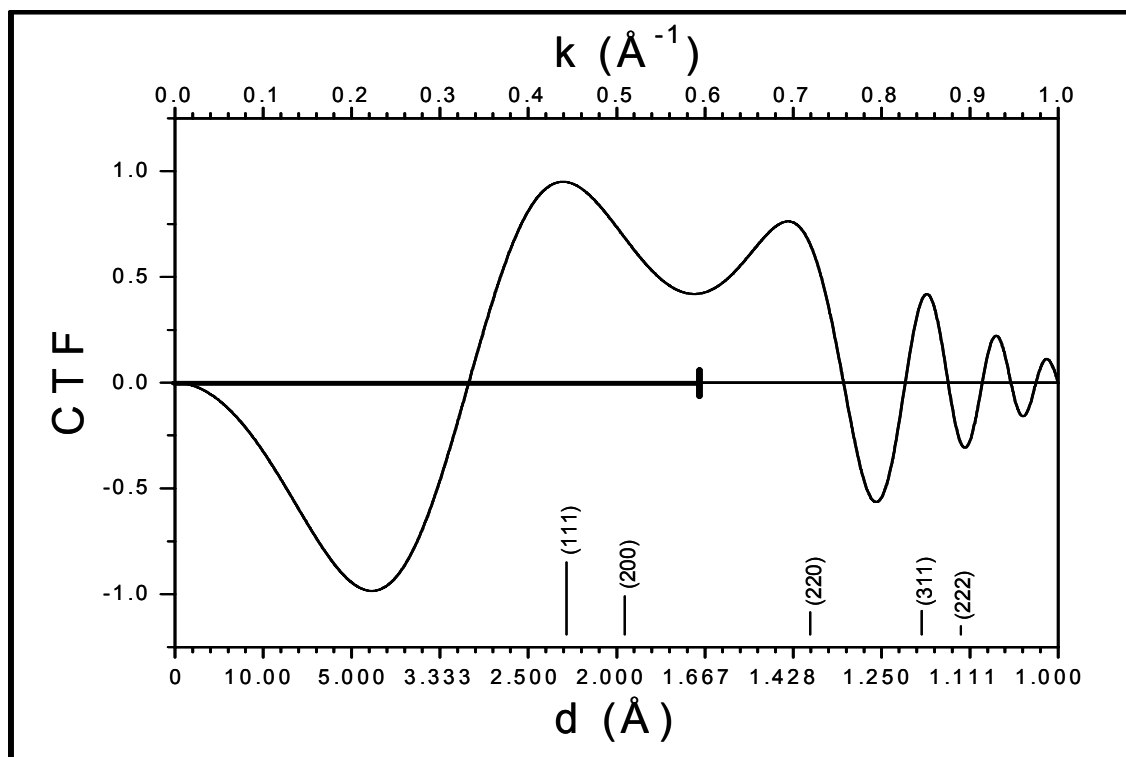


Figura 4.47. CTF para el microscopio Philips Tecnai F20 utilizado en la observación de las diferentes muestras.

La figura 4.48 muestra la función de transferencia de contraste en función de los planos cristalográficos para una estructura fcc. Como se observa en la figura, el plano (111) es el que presenta mayor contraste, seguido por el plano (200) y finalmente con el menor contraste posible tenemos al plano (220). Para el plano (111), la gráfica muestra una curva con máximos de contrastes (tanto positivos como negativos), lo cual nos indica que en los valores máximos de contraste es donde tenemos el foco de Scherzer, esto es, para el primer foco de

Scherzer el valor es de $\approx -224 \text{ \AA}$, el cual está representado por puntos negros en la imagen; el segundo foco de Scherzer lo tenemos a un valor de $\approx -424 \text{ \AA}$ donde los puntos de la imagen son blancos, y así sucesivamente.

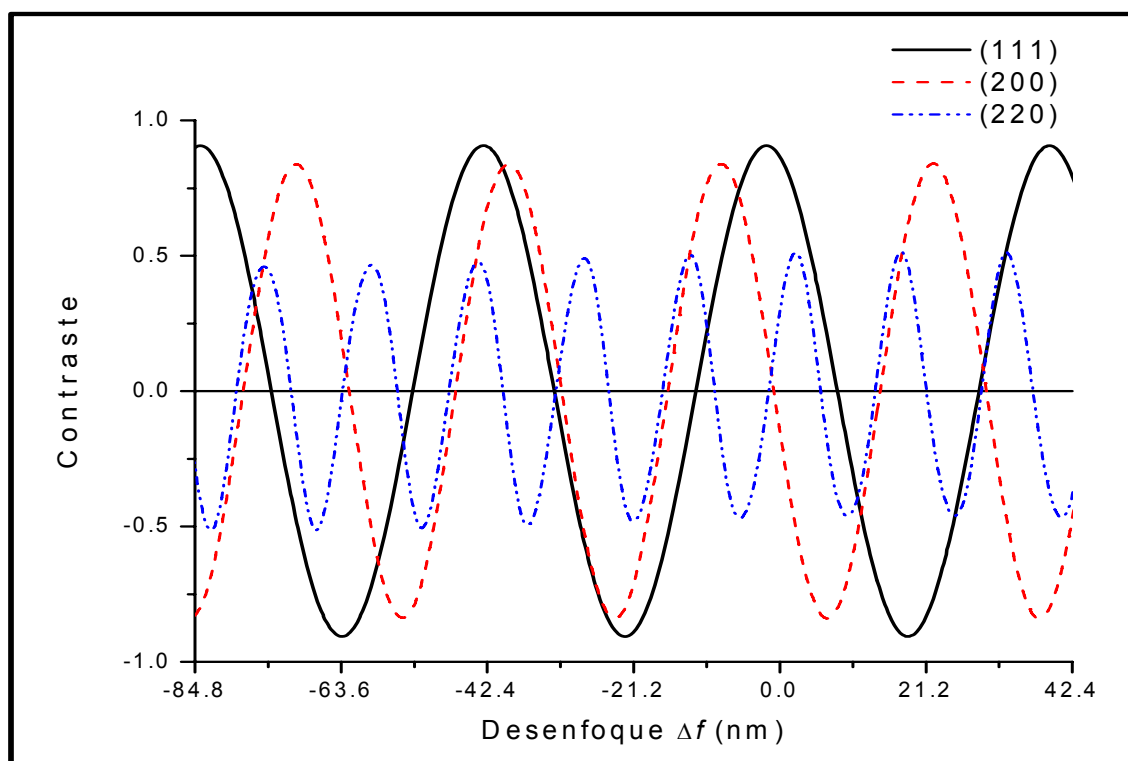


Figura 4.48. Gráfica de la función de transferencia de contraste (CTF), donde se observa la existencia de máximos de contraste en los valores de $\approx -224 \text{ \AA}$, $-424 \text{ \AA}$, $-624 \text{ \AA}$ y $-824 \text{ \AA}$, los cuales se reflejan principalmente para el plano (111).

Con los parámetros anteriores, se realizaron las diferentes simulaciones de las imágenes de alta resolución de las estructuras del tipo fcc y decaedrales de los clusters de Pt y Au. Al final se hace una comparación de las imágenes simuladas con las obtenidas experimentalmente para corroborar el contraste obtenido y las direcciones de los diferentes clusters.

4.4 Cálculos de imágenes de HREM a partir de modelos.

Para el cálculo de las imágenes simuladas de HREM se utilizó el paquete SimulaTEM^[92], el cual basa su análisis en el método de multicapas^[73]. Al realizar la simulación de las imágenes de HREM se deben de tomar en cuenta ciertos aspectos experimentales del microscopio de transmisión utilizado, en este caso el Philips Tecnai F20, el cual tienen un voltaje de aceleración de 200 kV y una aberración esférica de $C_s = 1$ mm, por lo que el máximo contraste lo encontramos a un desenfoque de $\Delta f = -424$ Å. Con estos datos se simularon las imágenes correspondientes a los modelos de las nanopartículas de las dos familias principales mostradas en las imágenes experimentales de HREM: nanopartículas fcc y decaedrales.

4.4.1. Nanopartículas fcc.

Para las partículas nanoestructuradas con simetría cúbica se emplearon coordenadas características del sistema fcc, siendo por consecuencia muy semejantes los patrones de difracción, pero muestran en general diferencias en las imágenes correspondientes^[159]. De allí que se presenta un análisis por partícula. Es importante hacer notar que los puntos representan columnas de átomos y las diferencias en la intensidad denotan una dependencia con el número de átomos de cada columna por lo que se puede deducir una relación entre la diferencia de contraste con las diferencias de grosor internas en las partículas. Estas diferencias son más evidentes para el caso en que la simulación se efectúa en condiciones ideales: sin ruido y con foco óptimo.

4.4.1.1 Octaedro truncado.

Como se puede observar en la figura 4.49 la simetría de la estructura facilita su identificación en los casos de las orientaciones de bajo índice, como en la imagen correspondiente a la orientación [001], donde se observan perfiles de

octaedros a manera de cuadrados truncados lo que hace evidente el truncamiento de la estructura y en el caso de la orientación [110], la distribución de columnas es muy clara, formando un hexágono con cuatro lados similares y dos mas de menor dimensión. Es evidente que para orientaciones de mayor índice las construcciones se tornan más complicadas, aun y cuando algunas de ellas mantienen los perfiles de contorno como intermedios entre las dos orientaciones [001] y [110], es de realzar que los contrastes de líneas son totalmente paralelos y los puntos discretos ya no aparecen. Este efecto es común a excepción del caso de la imagen de la orientación [111], para un desenfoque de $\Delta_s = -424 \text{ \AA}$, ya que tiene una apariencia circular y donde, por efectos de simetría, los puntos de las columnas muestran una estructura hexagonal perfecta, es decir, el ángulo entre los planos es de 60° .

4.4.1.2 Tetrakaidecaedro.

La figura 4.50 corresponde al cálculo del tetrakaidecaedro, de manera muy similar al octaedro truncado, el tipo de contraste se repite, sólo con cambios evidentes en las proporciones de los lados y la simetría de las imágenes tiende más hacia lo circular, comenzando desde los índices más bajos de orientación. Es claro que la diferencia entre esta partícula con la anterior puede ser muy difícil para casos generales, pero podemos evidenciar diferencias significativas en las proporciones, principalmente, sobre lo circular de la imagen y en un incremento en los efectos de brillantez de borde. Ciertamente estos elementos son complicados de analizar sobre una imagen experimental, sin embargo, son puntos para una caracterización plena que se deberán tener en cuenta.

4.4.1.3 Cubo octaedro.

Como se puede observar en la figura 4.51, la regularidad de la estructura facilita su identificación puesto que presenta perfiles cuadrados o hexagonales simples en los casos de las orientaciones [001] y [110] respectivamente, mientras

que estos perfiles de contorno se mantienen muy cercanos a cualquier otro en las imágenes. De manera similar a las otras partículas del tipo fcc, el contraste de líneas es característico de las imágenes con orientaciones de alto índice. Sin embargo, la imagen de la orientación [111], posee un perfil de contorno hexagonal, además, los puntos centrales formando hexágonos perfectos se presentan bien definidos. En este caso es conveniente resaltar que es posible encontrar un punto central del cual se pueden tirar líneas en cualquiera de las seis esquinas de la imagen, además de que la longitud de sus lados es igual entre si y el número de puntos o columnas de átomos es igual también. En la orientación [001] es claro que su principal diferencia con cualquier otra estructura es su forma de cuadrado perfecto aun y cuando los contrastes de puntos son muy complejos por la superposición de columnas, es decir por la poca distancia que existe entre una columna y su vecina más cercana.

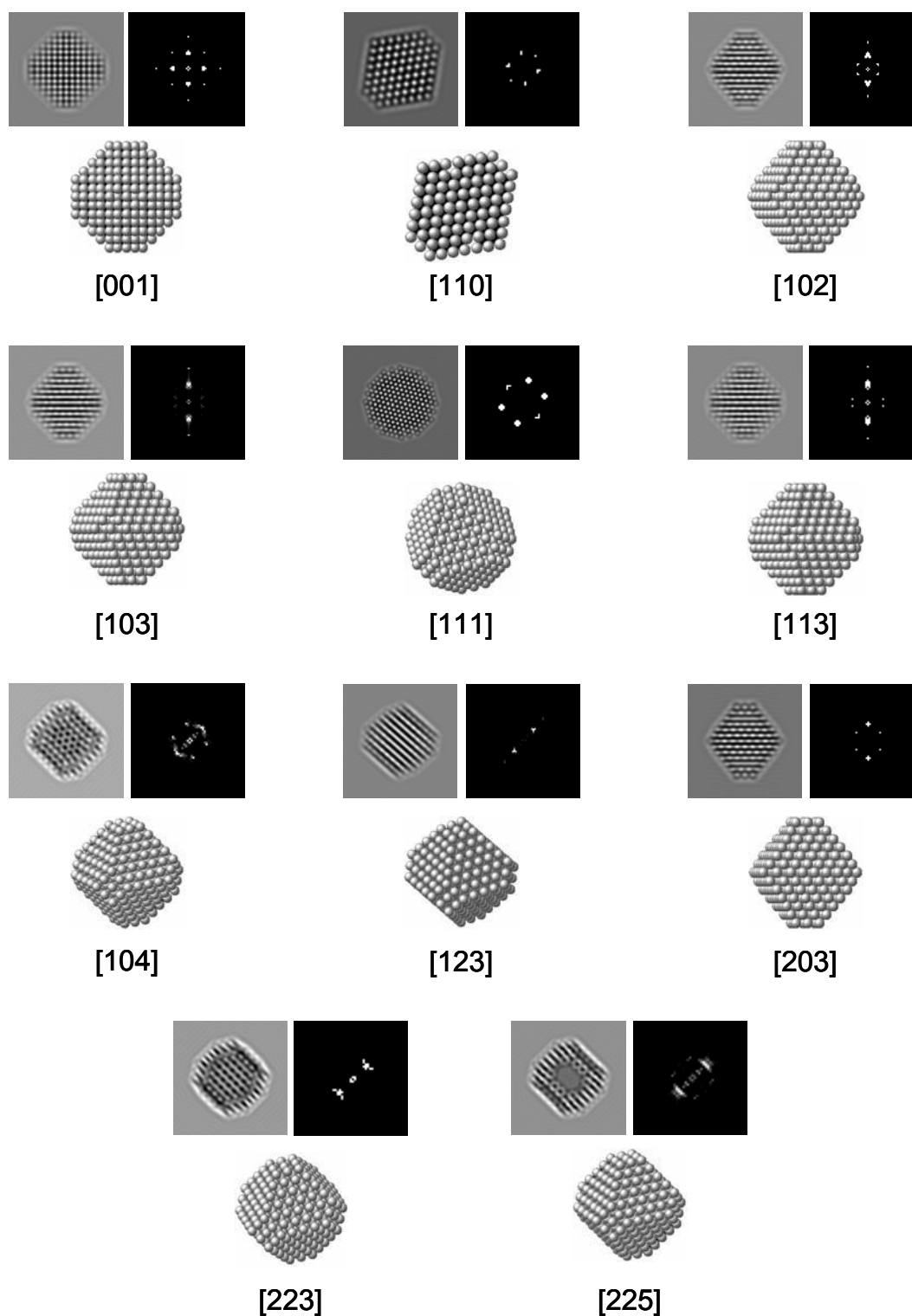


Figura 4.49. Cálculo de imágenes para el Octaedro truncado de Pt en sus diversas orientaciones para en $\Delta_s = -424 \text{ \AA}$.

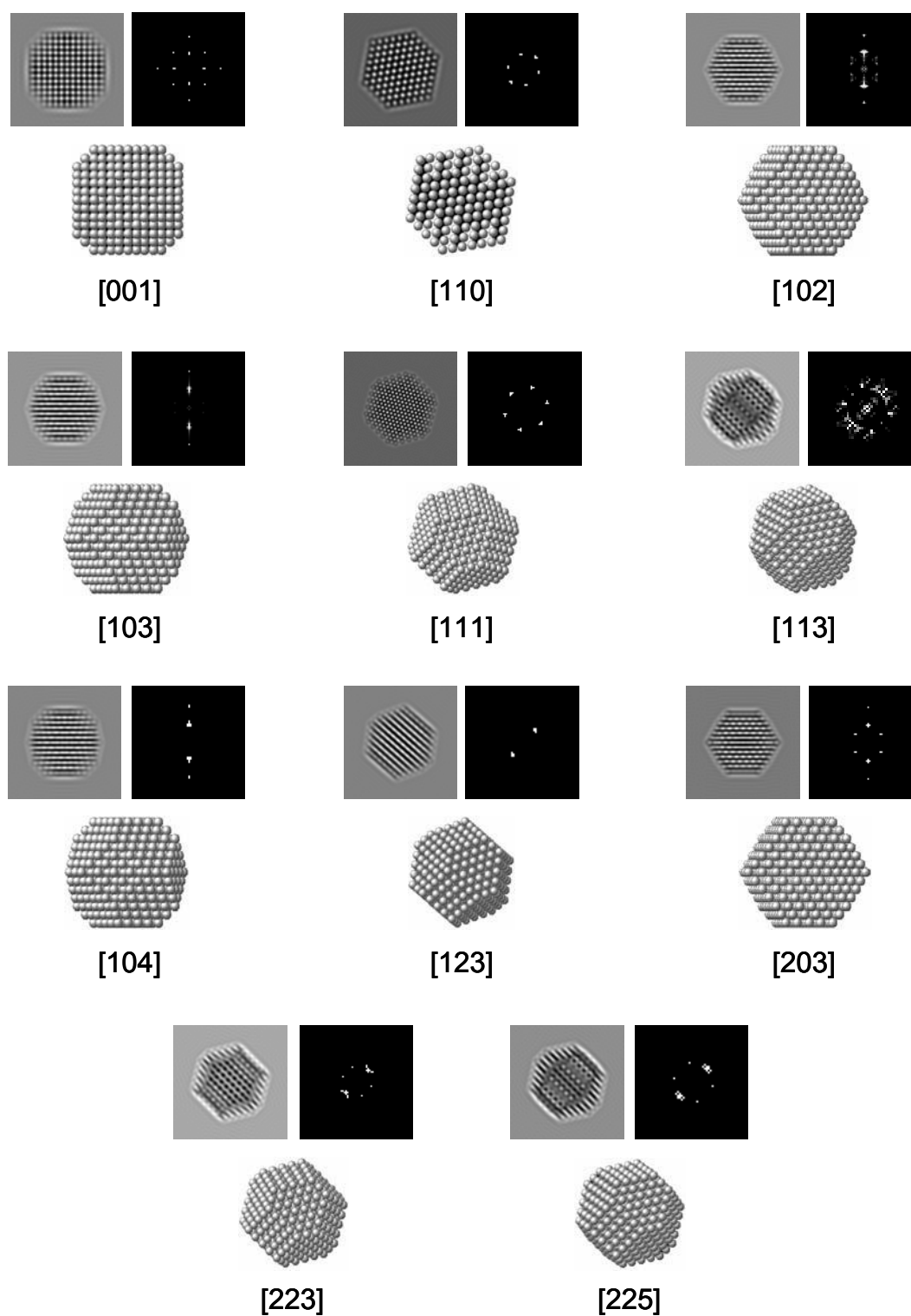


Figura 4.50. Cálculo de imágenes para el Tetrakaidecaedro de Pt en sus diversas orientaciones para $\Delta_s = -424 \text{ \AA}$.

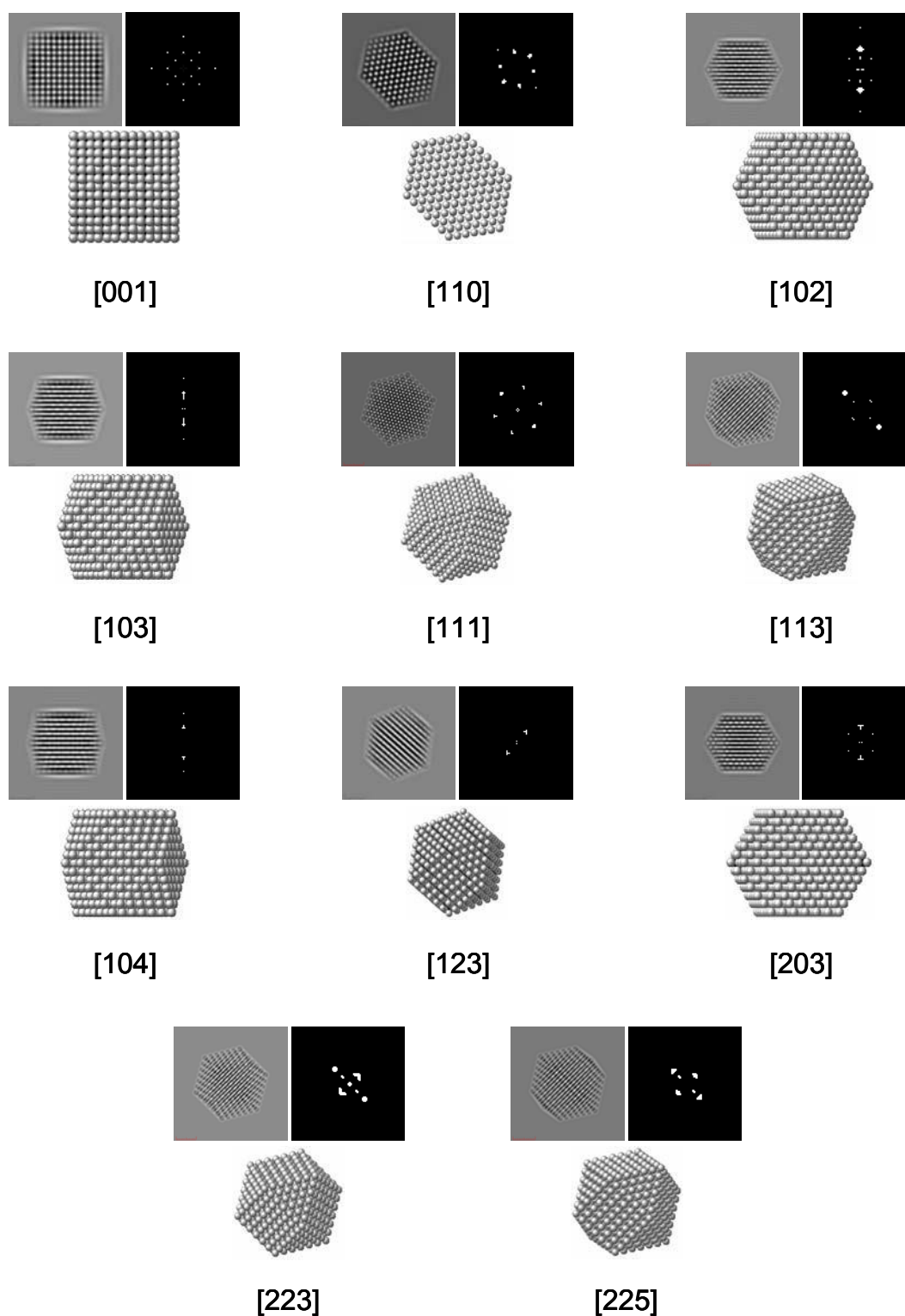


Figura 4.51. Cálculo de imágenes para el Cubo octaedro de Pt en sus diversas orientaciones para $\Delta_s = -424 \text{ \AA}$.

4.4.2 Nanopartículas decaedrales

Los resultados derivados de las partículas con simetría pentagonal se presentan en orientaciones definidas por la notación de la celda ortorrómbica centrada en el cuerpo (bco) sugerida por Yang^[70,166], principalmente por la comodidad en el manejo que estos cuerpos presentan. La referencia de esta notación que empleamos se efectúa respecto al eje axial que puede definirse en el centro del pentágono generado por los cinco tetraedros.

4.4.2.1 Decaedro de Ino

Los resultados arrojados del cálculo para el decaedro de Ino (figura 4.52), pueden en primera instancia referirse a su similitud con la bipirámide^[147] sobre todo para el caso de la orientación en el eje cinco donde son indistinguibles, sin embargo las diferencias en el perfil que caracterizan a esta nanopartícula son muy significativas, debido principalmente a que además del perfil pentagonal, presenta perfiles hexagonales simétricos para los casos en que la tercera coordenada es 0, como las imágenes correspondientes a las orientaciones $[-110]$, $[110]$, $[020]$, $[-120]$ y $[-120]$, hexágonos asimétricos para los casos particulares $[-131]$ y $[331]$, mientras que para el caso de las orientaciones $[112]$ y $[113]$ el perfil presenta un heptágono aun cuando dos de sus lados pueden ser difíciles de detectar. Los contrastes de zonas con regularidad son característicos para esta partícula, además, los efectos de contraste zig-zag son más evidentes y comunes.

4.4.2.2 Decaedro de Marks.

El decaedro de Marks genera resultados muy interesantes (figura 4.53), partiendo de que es muy distintivo en la familia de los decaedros, pues se diferencia significativamente de los otros en la orientación del eje cinco, debido al truncamiento de sus vértices^[161], lo que le da una apariencia característica. De la misma forma que el decaedro de Ino, las orientaciones diversas generan perfiles

un tanto semejantes a la construcción de Ino, pero los truncamientos que la distinguen generan dos lados más por tetraedro y una especie de vacancias en orientaciones como la [112], [113] y [021], aunque en la generalidad se repiten la clase de perfiles mencionados para la otra partícula decaedra y de la misma forma son comunes las propiedades del contraste parcial y el contraste zig-zag.

En general para todas las nanopartículas decaedrales, los patrones de difracción presentan secuencias de puntos muy singulares, principalmente múltiplos de cinco para las orientaciones cercanas al eje cinco, pero presentan a su vez un comportamiento muy interesante al generar elipses en lugar de círculos para rotaciones breves, lo cual habrá de ser tema de mayor análisis, puesto que por una simple inspección se logró comprobar que estos efectos son muy diferentes a los casos de cristales y patrones elípticos que son reportados como producidos por rugosidad en un cristal^[167]. En orientaciones muy pronunciadas, se muestran patrones que pueden ser confundidos con los de una estructura cúbica puesto que se presentan hexágonos aparentes, siendo entonces indispensable confrontar con los patrones de zig-zag presentes en estas estructuras rotadas.

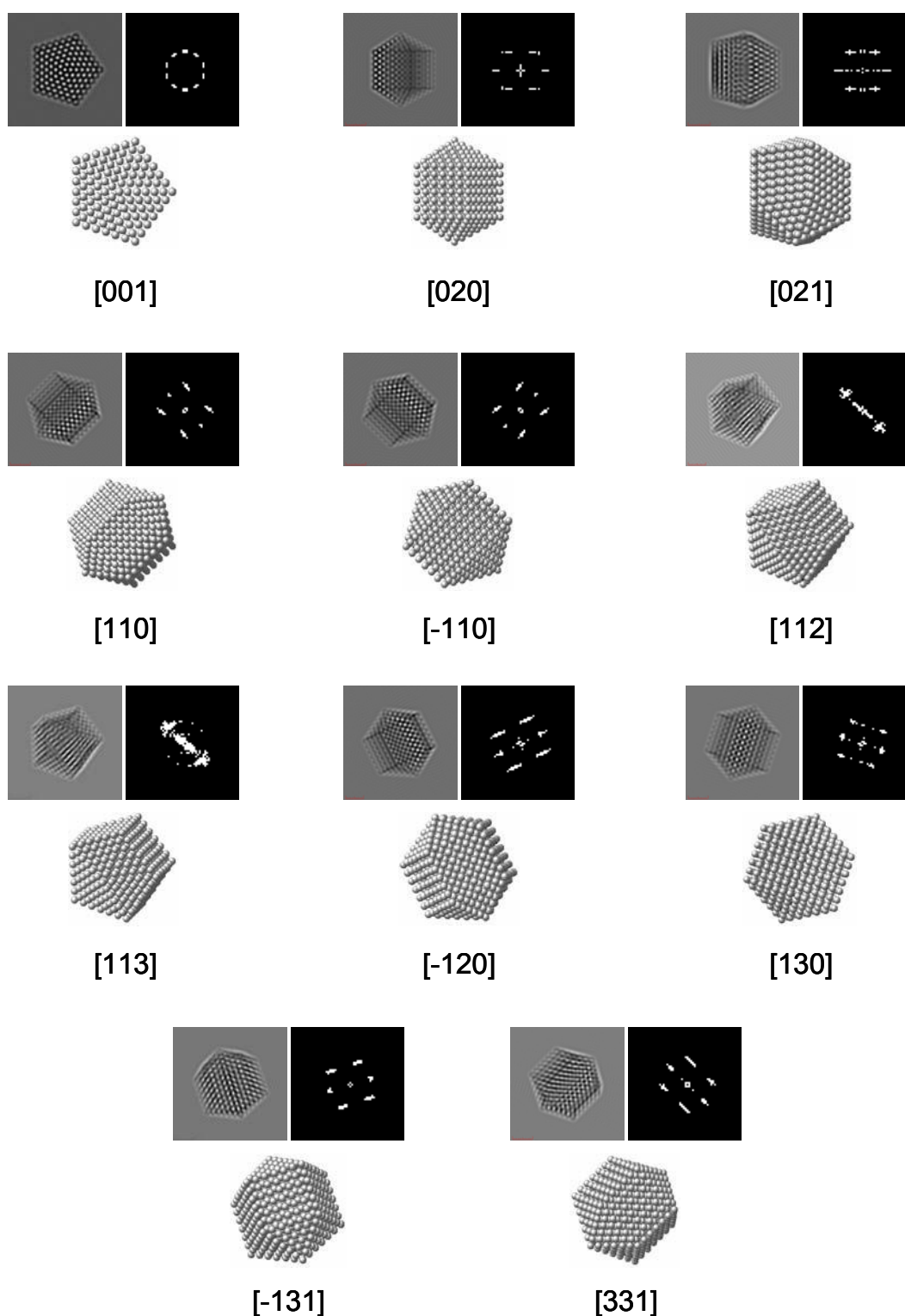


Figura 4.52. Cálculo de imágenes para el decaedro de Ino de Au, en sus diversas orientaciones para $\Delta_s = -424$ Å. Las coordenadas están en notación bco.

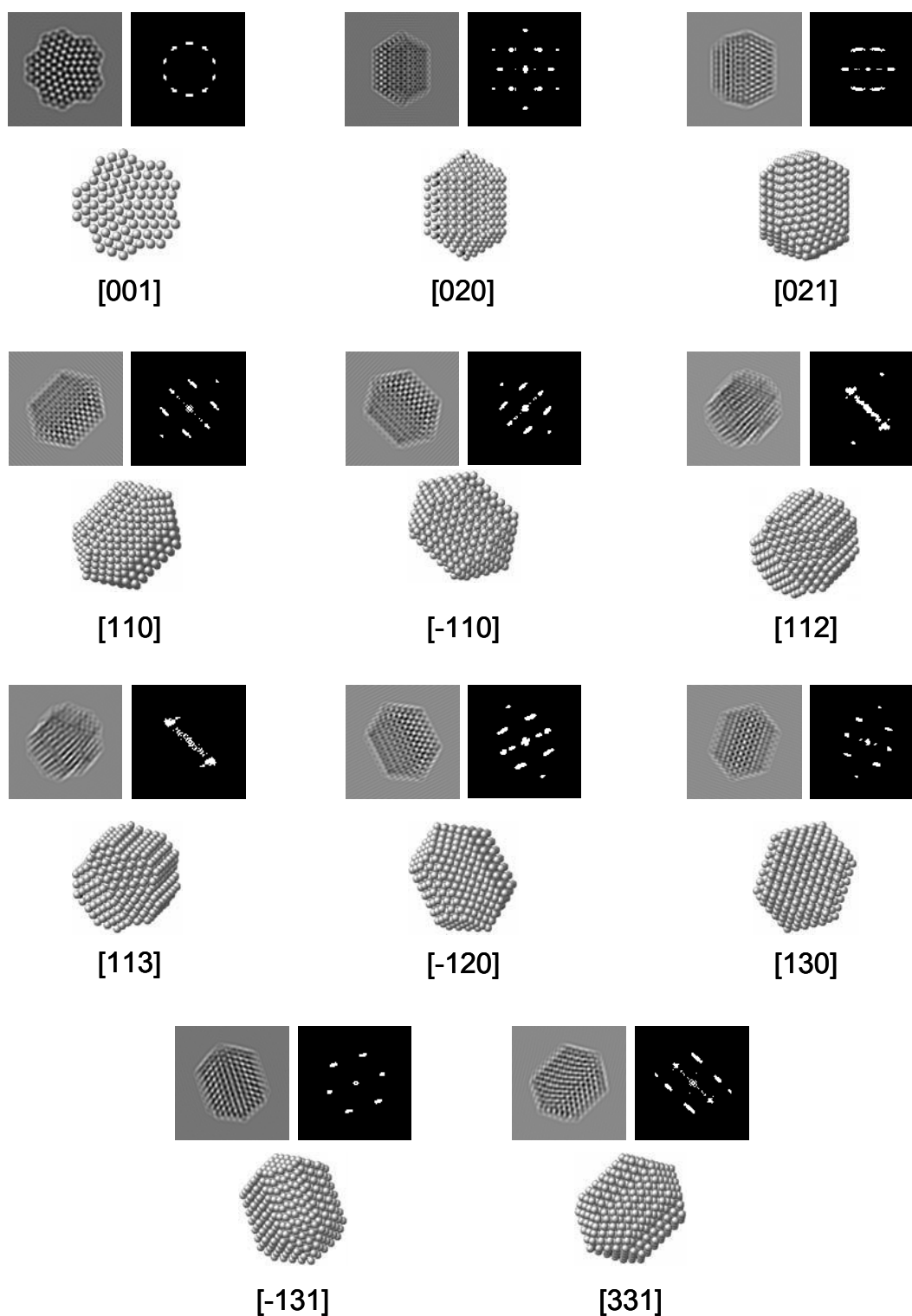


Figura 4.53. Cálculo de imágenes para el decaedro de Marks de Au, en sus diversas orientaciones para $\Delta_s = -424 \text{ \AA}$. Las coordenadas están en notación bco.

4.3.4 Comparación entre elementos simulados y experimentales.

Para corroborar los resultados obtenidos y más aun para demostrar la aplicabilidad y sencillez de la solución propuesta, en esta sección se presentan diversas partículas experimentales para su caracterización. Se presentan imágenes con su respectiva comparación entre las experimentales, simuladas y su correspondiente modelo, en ellas se puede contemplar claramente los perfiles y contrastes característicos.

En la figura 4.54 se muestra una serie de imágenes correspondientes a dos partículas de Au. Como se puede apreciar de la figura 4.54a, la partícula se encuentra orientada en la dirección $[123]$ y el perfil de contorno tiende a ser cuadrado, dicha partícula la podemos asociar con un Tetrakaidecaedro, en cambio en la figura 4.54b se ilustra un Octaedro truncado donde el perfil de contorno es diferente, en este caso la partícula está orientada en la dirección $[110]$. En dicha imagen se aprecia que la morfología de la partícula está formada por un hexágono con cuatro lados similares y dos mas de menor dimensión, además la resolución de las columnas atómicas es muy clara.

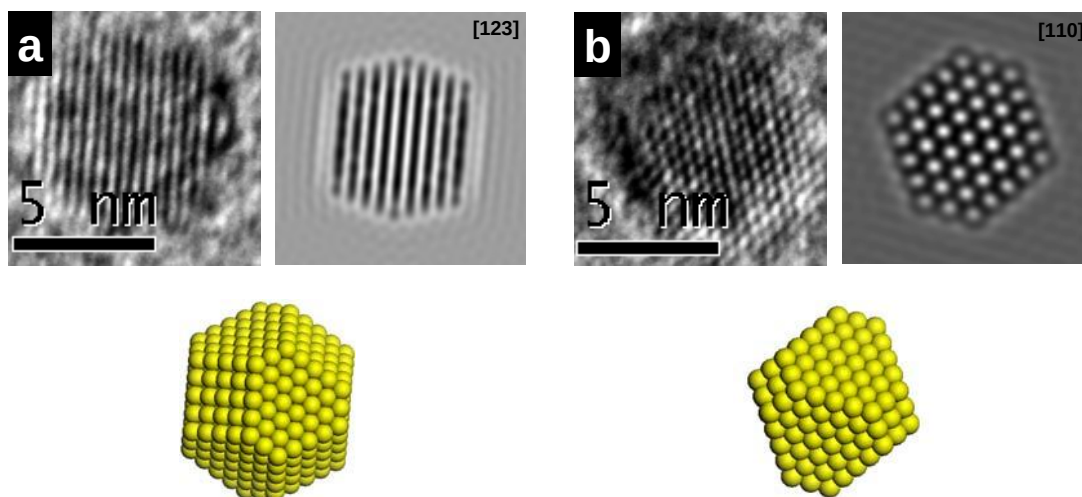


Figura 4.54. Imágenes experimentales de HREM, simuladas y su correspondiente modelo para: a) Tetrakaidecaedro y b) Octaedro truncado, orientados en las direcciones $[123]$ y $[110]$ respectivamente.

Aunque la forma predominante de las nanopartículas es el octaedro truncado, algunas tienen diferentes formas como hemos observado. En la figura 4.55 se muestran dos imágenes de HREM de nanopartículas de Au, en las cuales se identifican los dominios de maclado con simetría cinco. Las fronteras de las maclas son coherentes y libres de defectos tales como fallas de apilamiento, dislocación o micro-maclado. El ángulo entre las fronteras adyacentes varía de 71.5 a 72.5° . El decaedro de Ino (figura 4.55a) presenta perfiles pentagonales simétricos, mientras que el decaedro de Marks (figura 4.55b) varía significativamente de los otros (Bipirámide pentagonal e Ino) en la orientación del eje cinco, debido al truncamiento de sus vértices, lo que le da su apariencia característica.

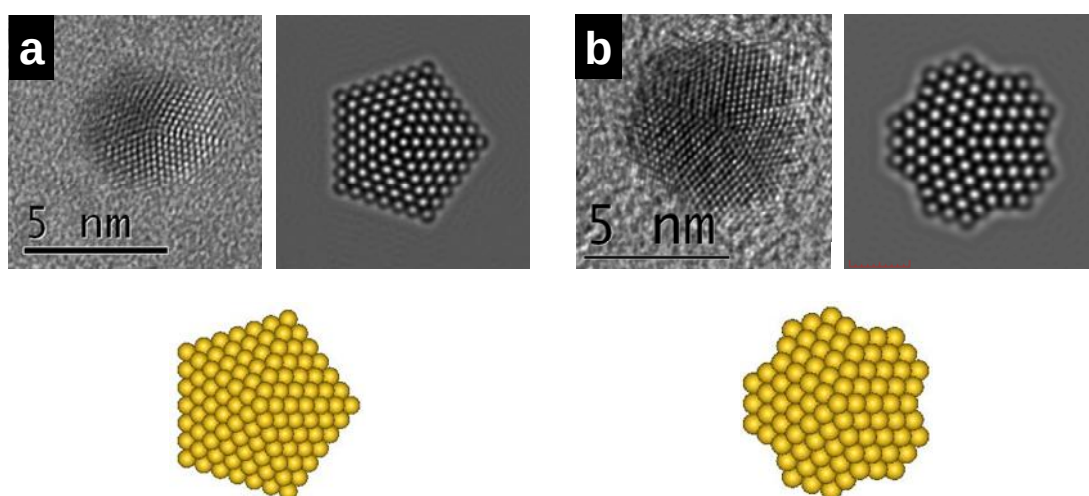


Figura 4.55. Imágenes experimentales de HREM, simuladas y su correspondiente modelo para: a) Decaedro de Ino y b) Decaedro de Marks, ambos orientados en la dirección $[001]$.

La figura 4.56 muestra una partícula maclada de Au obtenida de la composición 0.044 mmol. Las simulaciones teóricas se realizaron asumiendo que dos cristales fcc orientados a lo largo de la dirección $[011]$ son unidos en el plano (111) . El contraste mostrado en la imagen en la figura 4.56b tiene una apariencia similar al contraste de la imagen digitalizada de HREM (figura 4.56a).

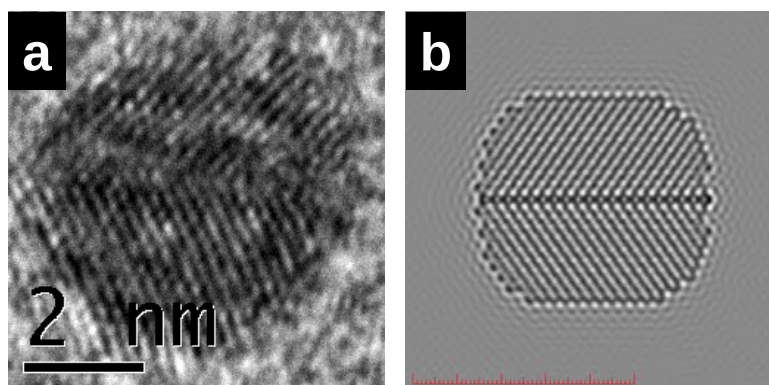


Figura 4.56. a) Imagen de HREM de una nanopartícula maclada (stp), b) imagen simulada teóricamente asumiendo que dos cristales de Au orientados en la dirección [011] son unidos en el plano (111).

Éstos en principio son ejemplos “simples” de caracterización, pero también se presenta el caso de uno del tipo icosaedro (que pueden ser apreciados en la figura 4.57), con una orientación que sin la comparación con los resultados aquí presentados sería poco menos que imposible identificarlo. En la figura, incluimos la imagen de alta resolución (4.57a), la imagen simulada de HREM (4.57b), así como un modelo de la partícula (4.57c). Es importante notar que debido a los cambios en la orientación de la partícula frecuentemente tienen diferencias en el perfil, el cual no es sencillo reconocer para un icosaedro. Cálculos de imágenes son requeridos para una completa identificación de la mayoría de las orientaciones observadas comúnmente. Las partículas icosaedrales observadas a lo largo del eje de simetría dos son frecuentemente observadas. En contraste, el eje cinco de simetría es raramente observado. Si embargo, orientaciones muy cercanas al eje de simetría cinco si son observadas, tal y como es el caso de la presente figura, donde el icosaedro está girado 3° a lo largo del eje de simetría cinco. Esto es una característica particular del Au y está relacionado con la interacción de la partícula con el substrato de carbón y a la gran cantidad de esfuerzos internos^[168]. En el caso de otros metales, tales como el Paladio, ha sido observada la simetría five-fold perfectamente^[169].

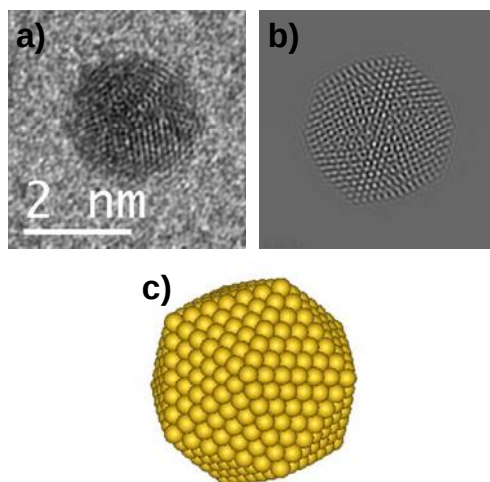


Figura 4.57. Imagen experimental de HREM de una nanopartícula de Au, adjunto se muestra la imagen simulada, así como la FFT experimental y teórica.

4.5 Cálculos de Simulación Molecular.

La simulación molecular se ha utilizado ampliamente en las últimas décadas en diferentes disciplinas de las ciencias exactas^[170-172], ella nos permite calcular la estructura espacial de una molécula con base en la mecánica cuántica, la cual se fundamenta en la idea de que una molécula se puede representar por un conjunto de puntos con carga neta situados en los núcleos de los átomos y distribuidos en una superficie de energía potencial generada por ellos mismos^[173]. El cálculo de los valores de la energía se hace utilizando un potencial efectivo para interacciones átomo-átomo. En nuestro caso, realizamos simulaciones moleculares de mecánica cuántica para conocer el comportamiento de los diferentes clusters.

Para conocer el efecto que tiene la estructura de las nanopartículas en las propiedades catalíticas, se realizaron simulaciones teóricas basadas en la DFT^[174]. Para esto se tomaron en consideración 2 tipos de estructuras: la cubo-octaedral y la decaedral, que son las principales estructuras encontradas en las diferentes nanopartículas estudiadas, con configuraciones de 13, 19, 38 y 55 átomos. Estas configuraciones están basadas en los números mágicos^[99], los

cuales corresponden a las configuraciones donde es posible formar la estructura sin que exista la ausencia de átomos en alguna de sus caras ó que los modelos sean geoméricamente simétricos.

Inicialmente se realizó la optimización de la geometría de los clusters, así como los efectos de la energía en la formación de las configuraciones específicas. En la tabla 4.1 se muestra la energía entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) para la configuración de 13 átomos, con ejemplos de estructuras cubo-octaedrales para los metales puros (Pt y Au), las estructuras core-shell y estructuras tipo aleación con diferentes porciones de átomos. De la tabla es claro que el Pt puro es el que presentó mejor conductividad, seguido por la configuración Pt12shell-Au1core. Estas configuraciones fueron las más estables, posteriormente se presentarán resultados con diferentes configuraciones que sustentan el comportamiento de los diferentes clusters cuando el tamaño de partícula es diferente.

Tabla 4.1. Energía de los orbitales moleculares y su correspondiente Gap de energía para las configuraciones de 13 átomos.

Estructura	Composición	Átomos Pt	Átomos Au	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap. (eV)
<i>CuboOctaedral</i>	Pt13	13	0	-4.631438	-4.225050	0.406388
	Au13	0	13	-3.715071	-3.060741	0.654330
	Pt8Au5 Alloy	8	5	-4.274736	-3.238453	1.036283
	Pt5Au8 Alloy	5	8	-4.354898	-3.052959	1.301939
	Pt12shell/Au1core	12	1	-4.685777	-4.230111	0.455666
	Pt1core/Au12shell	1	12	-3.475184	-2.888064	0.587120

El potencial químico, la dureza molecular y los índices de reactividad han sido usados por un gran número de investigadores para evaluar a priori la reactividad de diferentes especies desde sus propiedades electrónicas intrínsecas^[80]. Varios métodos han incluido las cargas atómicas, valencias libres, conjuntos de spin, las cargas de densidad, entre otros^[175]. Tal vez uno de los métodos más conocidos y exitosos es la teoría de los orbitales de frontera. Desarrollado por Parr y Yang^[176], el método relaciona la reactividad de una molécula con respecto a los ataques electrofílicos y nucleofílicos a la densidad electrónica. Las llamadas funciones de Fukui (FF's), son una vía cualitativa de medir y mostrar las regiones de la reactividad química de una molécula. Específicamente, las FF's miden la sensibilidad de la densidad de la carga con respecto a la pérdida o ganancia de electrones. Los campos nucleofílicos miden los cambios en la densidad cuando la molécula gana electrones. Inversamente, los campos electrofílicos corresponden a la reactividad con respecto a la pérdida de electrones.

En la figura 4.58 se muestran los campos electrofílicos calculados por las funciones de Fukui a un valor constante de 0.0035 eV. En ésta, se aprecia que los campos electrofílicos o densidades electrónicas estuvieron ubicados en los vértices de los clusters. Es apreciable notar que la densidad electrónica en el plano (111) del Au fue mayor que para el mismo en el Pt, sin embargo, en términos generales, hubo una mayor contribución electrónica de los átomos de Pt hacia la estructura que del Au puro.

En la tabla 4.2 se muestra la energía de unión (binding energy) así como la energía de coherencia (coherence energy) para los diferentes modelos cubo-octaedrales de 19 átomos. De los valores de la energía de unión, la energía más baja fue para el Pt puro; seguido por la configuración Pt18shell-Au1core, sin embargo, considerando la energía de coherencia, que relaciona la contribución de cada tipo de átomo y la correspondiente energía de formación de los clusters^[177], la configuración más estable fue la aleación Pt8Au11, seguido por la configuración

Pt11Au8. Estos resultados concuerdan con las estructuras obtenidas experimentalmente en las diversas nanopartículas estudiadas en las secciones anteriores. Si recordamos, para el caso del Pt siempre se tiene estructuras del tipo fcc (cubo-octaedral), además, se presume que algunas composiciones estudiadas podrían tener una combinación de elementos Pt y Au en su estructura (sistemas bimetalicos), lo cual es reflejado teóricamente por los valores de la energía de coherencia.

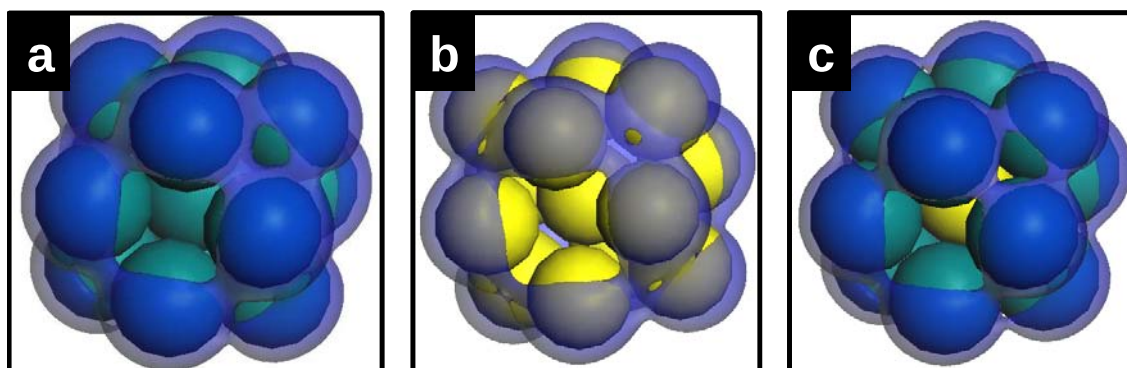


Figura 4.58. Campos electrofílicos determinados por las funciones de Fukui, calculados a 0.0035 eV, para las diferentes configuraciones cubo-octaedrales:

a) Pt13, b) Au13 y c) Pt12Au1.

Tabla 4.2. Energías de unión y coherencia para las diferentes configuraciones de 19 átomos.

Estructura	Configuración	Átomos Pt	Átomos Au	Binding E. (eV)	Coherence E. (eV)
<i>CuboOctaedral</i>	Pt19	19	0	-72.09526	0.0
	Au19	0	19	-28.61117	0.0
	Pt11Au8 Alloy	11	8	-55.96846	-2.18229
	Pt8Au11 Alloy	8	11	-49.26702	-2.34676
	Pt18shell/Au1core	18	1	-69.62785	-0.17877
	Pt1core/Au18shell	1	18	-31.17767	-0.27786

En la tabla 4.3 encontramos los valores del gap que es la energía entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO). Entre más pequeña sea la energía del gap la conductividad incrementa, lo que deriva en un incremento en la densidad de electrones en la superficie. Podemos observar de esta tabla que el Pt puro fue el que tuvo la mejor conductividad, puesto que tiene un gap de energía de 0.000748 eV que fue el valor más pequeño de las configuraciones simuladas de 19 átomos, por lo que se admite que sus propiedades electrocatalíticas son mejores en comparación con el resto de los materiales estudiados en este trabajo. Encontramos que la configuración Pt11Au8 fue la que ocupa el segundo valor más alto de conductividad, la cual tiene un gap de energía de 0.005447 eV, el tercer valor lo ocupa la configuración Pt18shell-Au1core (0.006218 eV) y por último encontramos al Au con un gap de energía de 0.017596 eV.

Tabla 4.3. Energía de los orbitales moleculares y su correspondiente Gap de energía para las configuraciones de 19 átomos.

Estructura	Configuración	Átomos Pt	Átomos Au	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap. (eV)
<i>CuboOctaedral</i>	Pt19	19	0	-4.539902	-4.519549	0.020353
	Au19	0	19	-3.650310	-3.171515	0.478795
	Pt11Au8 Alloy	11	8	-4.237022	-4.088807	0.148215
	Pt8Au11 Alloy	8	11	-3.985788	-3.490748	0.495040
	Pt18shell/Au1core	18	1	-4.668526	-4.499331	0.169195
	Pt1core/Au18shell	1	18	-3.686174	-3.438504	0.247670

La figura 4.59 muestra los campos electrofílicos determinados por las funciones de Fukui a un valor constante de 0.0025 eV. Como se observa en la figura, los campos de densidad electrónica fueron encontrados principalmente ubicados en los vértices de los clusters. Además, podemos analizar la pobre

contribución electrónica de los átomos de Au a la estructura, como se pronosticó anteriormente por el gap de energía. Analizando las diferentes configuraciones podemos señalar que se prefiere tener átomos de Pt en los vértices de los clusters que átomos de Au, puesto que las configuraciones simuladas que cumplieron con esta característica, fueron las que tuvieron mayor conductividad.

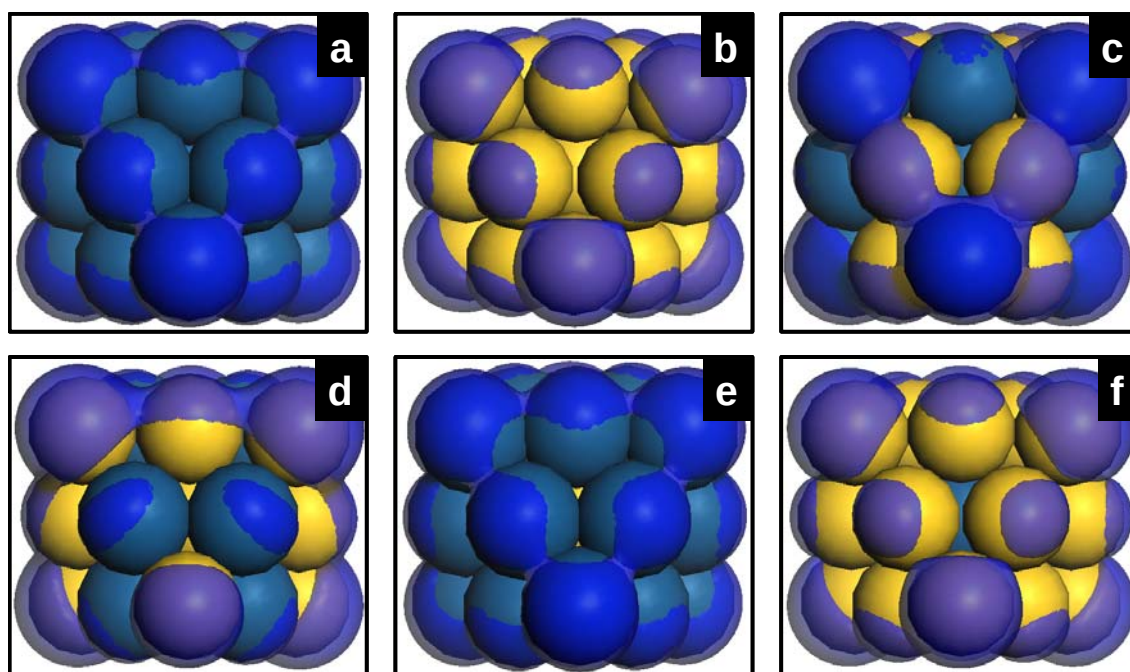


Figura 4.59. Campos electrofílicos determinados por las funciones de Fukui, calculados a 0.0025 eV, para las diferentes configuraciones cubo-octaedrales: a) Pt19, b) Au19, c) Pt11Au8, d) Pt8Au11, e) Pt18Au1 y f) Pt1Au18.

Para las principales estructuras encontradas en el Au (fcc y decaedra), se propusieron 3 configuraciones diferentes con 13, 19 y 38 átomos, que nos representan hipotéticamente tres tamaños de nanopartícula. La tabla 4.4 muestra los resultados obtenidos de la simulación. En ésta podemos analizar el comportamiento de la energía de unión (Binding Energy) de los diferentes clusters que fue relacionada directamente con la cantidad de átomos del modelo, mientras que, la estructura tuvo una influencia mínima sobre el valor de la energía de unión^[148,178]. El gap de energía se asocia con la conductividad del material, esto es, para valores pequeños del gap de energía, la conductividad aumenta.

Analizando la estructura cubo-octaedral observamos que el valor más alto de conductividad fue para la configuración Au₁₉, mientras que la configuración Au₁₃ tiene un ligero incremento con respecto a la configuración Au₃₈, esto quiere decir, que cuando se tienen estructuras del tipo fcc, las nanopartículas más pequeñas no son las más activas catalíticamente, sino que existe un tamaño promedio idóneo, esto debido a la configuración electrónica de la estructura de dichas nanopartículas^[71]. Para el caso de la estructura decaedral, la configuración con la mayor conductividad fue Au₁₃, seguido por la configuración Au₁₉ y finalmente la configuración Au₃₉. Contrario a lo señalado en la estructura cubo-octaedral, en el caso de estructuras decaedrales lo que se procura es tener nanopartículas pequeñas.

Tabla 4.4. Energías de unión y su correspondiente Gap de energía para las diferentes configuraciones.

Estructura	Configuración	Binding E. (eV)	Gap (eV)
<i>CuboOctaedral</i>	Au13	-17.88501	0.654330
	Au19	-28.61117	0.478795
	Au38	-43.94217	0.673187
<i>Decaedral</i>	Au13	-17.54278	0.264214
	Au19	-27.50335	0.351695
	Au39	-45.33886	0.461462

En la figura 4.60 se muestra los campos electrofílicos determinados por las funciones de Fukui para ambas estructuras; cubo-octaedral y decaedral, con una configuración de 13 átomos. Las distribuciones son mostradas a un valor constante de 0.0025 eV. Es claro que los campos electrofílicos en la configuración cubo-octaedral estuvieron localizados principalmente en los planos (111), a

diferencia de los planos (100), en los cuales las distribuciones electrónicas se encontraron en los vértices del cluster. Como ha sido reportado^[146], una energía superficial anisotrópica (σ) es característica en este tipo de configuración siendo, $\sigma\{111\} < \sigma\{100\}$, donde $\{111\}$ y $\{100\}$ son los índices de la superficie de más baja energía en cristales cúbicos. Para la configuración decaedra, los principales campos electrofílicos están localizados en las caras del eje cinco de simetría, como en el caso anterior, en los planos (111) es donde se concentran las densidades electrónicas. Es notorio que existe una mayor distribución electrónica para el caso de la configuración decaedra que para la configuración cubo-octaedra, esto es debido a que en el eje cinco de simetría ó [001] del decaedro, lo constituyen 5 tetraedros, los cuales exponen planos (111).

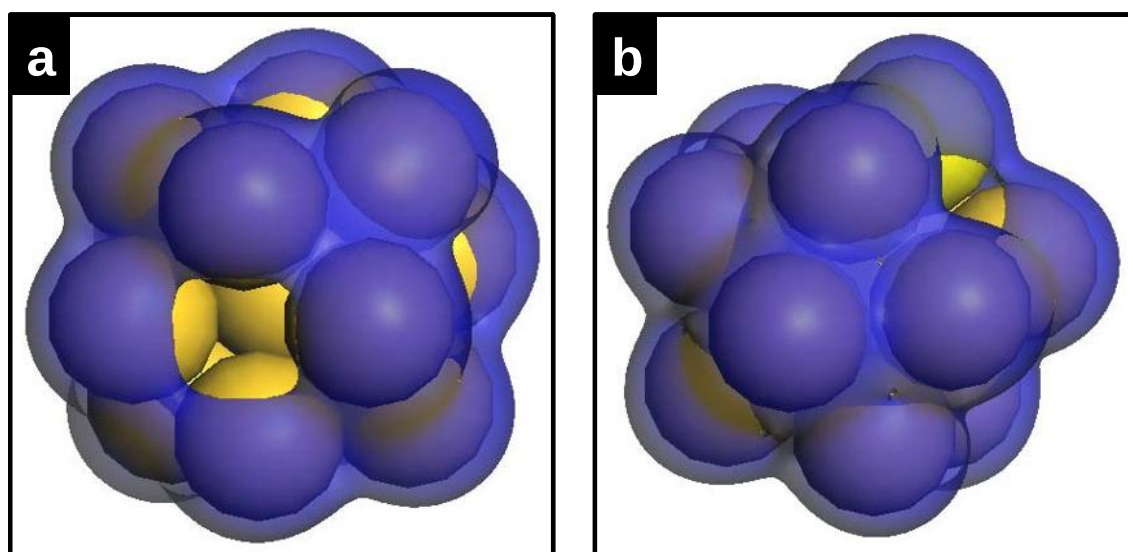


Figura 4.60. Campos electrofílicos determinados por las funciones de Fukui, calculados a 0.0025 eV, para las configuraciones de 13 átomos de Au: a) cubo-octaedra y b) decaedra.

Para entender los efectos de la energía en la formación de configuraciones específicas, se realizó la optimización de la geometría de los clusters con 55 átomos. En la tabla 4.5 se muestra la energía de unión calculada para los diferentes modelos, básicamente con ejemplos de estructuras cubo-octaedra y decaedra para los metales puros (Pt y Au), estructuras core-shell, estructuras tipo

aleación con diferentes fracciones de átomos. Además de la energía de unión, se consideró la energía de coherencia que como se ha mencionado en varias ocasiones relaciona la contribución de cada tipo de átomo y la correspondiente energía de formación de los elementos puros. De los valores de energía de unión, es claro que el valor más bajo de energía es para el Pt; sin embargo, considerando la energía de coherencia, la configuración más estable es el cubo-octaedro Pt42shell-Au31core, seguido por tres configuraciones: la aleación fcc Pt13Au42, la aleación decaedra Pt20Au35 y el decaedro Pt13Au42. De estos valores, es claro que la presencia de altas fracciones de átomos de Pt en el cluster bimetalico favorecen las estructuras fcc y altas concentraciones de átomos de Au genera tanto estructuras fcc como decaedrales. Físicamente, las diferentes configuraciones fueron cercanamente estables y deben coexistir en las muestras experimentales, con la preferencia por las estructuras fcc para las partículas con átomos de Pt, y estructuras estables de átomos de Pt rodeando átomos de Au en una forma cubo-octaedral.

Tabla 4.5. Energías de unión y coherencia para las diferentes configuraciones de 55 átomos.

Estructura	Configuración	Átomos Pt	Átomos Au	Binding E. (eV)	Coherence E. (eV)
<i>CuboOctaedral</i>	Pt55	55	0	-269.721080	0.0
	Au55	0	55	-139.965100	0.0
	Pt31Au24 Alloy	31	24	-215.023730	-1.923441
	Pt24Au31 Alloy	24	31	-201.416900	-4.831008
	Pt42shell/Au13core	42	13	-251.550930	-12.499445
	Pt13core/Au42shell	13	42	-177.380530	-6.745834
<i>Decaedral</i>	Pt35Au20 Alloy	35	20	-236.156450	-2.895034
	Pt20Au35 Alloy	20	35	-177.554660	-6.919964
	Pt42shell/Au13core	42	13	-223.203440	-0.666352
	Pt13core/Au42shell	13	42	-193.713340	-6.564247

En la tabla 4.6 observamos la energía entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) para cada una de las estructuras simuladas. Se observó que cuando el número de átomos de Pt se incrementa, la correspondiente conductividad se incrementa también, y es claro que la densidad de electrones en la superficie de la partícula incrementa similarmente. La configuración estructural puede estar relacionada con la selectividad y actividad química. Considerando la teoría de Pearson^[175], el potencial químico puede ser expresado como $\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v$, donde el potencial químico o electronegatividad es una función de los cambios de energía del sistema cuando el número de electrones cambia en una zona específica de un volumen constante. Esto involucra una relación directa de la dureza molecular basada en la diferencia entre los valores de los orbitales moleculares tal como $\eta = \frac{\varepsilon_{LUMO} - \varepsilon_{HOMO}}{2}$. Esto explica una importante diferencia entre las configuraciones idénticas estables^[176].

Tabla 4.6. Energía de los orbitales moleculares y su correspondiente Gap de energía para las configuraciones de 55 átomos.

Estructura	Configuración	Átomos Pt	Átomos Au	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap. (eV)
<i>CuboOctaedral</i>	Pt55	55	0	-5.107048	-5.056653	0.050395
	Au55	0	55	-4.382258	-4.028327	0.353932
	Pt31Au24 Alloy	31	24	-4.976490	-4.877061	0.099429
	Pt24Au31 Alloy	24	31	-4.763646	-4.612190	0.151456
	Pt42shell/Au13core	42	13	-5.129904	-4.961605	0.168300
	Pt13core/Au42shell	13	42	-4.428490	-4.272517	0.155973
<i>Decaedral</i>	Pt35Au20 Alloy	35	20	-4.972898	-4.741469	0.231429
	Pt20Au35 Alloy	20	35	-4.631837	-4.412925	0.218912
	Pt42shell/Au13core	42	13	-5.097034	-5.005850	0.091184
	Pt13core/Au42shell	13	42	-4.267374	-4.144000	0.123374

De los valores del potencial químico calculados (μ), la estructura más estable es la Ptshell/Aucore; sin embargo, la diferencia de energía entre las estructuras es moderadamente mas pequeña para el Au puro y los clusters bimetálicos. Esta característica es la base de las múltiples configuraciones obtenidas en las muestras experimentales. La estructura electrónica de las diferentes configuraciones establece la facilidad de tener suficientes sitios electrofílicos y nucleofílicos en la membrana polimérica cuando los clusters son incorporados a ésta.

En la figura 4.61, se presentan los campos electrofílicos determinados por las funciones de Fukui para los elementos puros y las diferentes configuraciones bimetálicas. Usando estas configuraciones podemos identificar las zonas con los principales campos electrofílicos de los diferentes clusters. En todas las estructuras fueron realizadas distribuciones a un valor constante de 0.002 eV. Mientras que para el Au puro los sitios electrofílicos fueron encontrados solo en la superficie y están principalmente en los vértices, para el Pt puro, están completamente rodeando el cluster y la densidad electrónica resultante fue más alta. El efecto electrofílico fue más prominente para los clusters con una distribución atómica no-homogénea y máximo para las configuraciones core-shell con los átomos de Pt rodeando el Au.

Generalmente, los efectos electrofílicos estan relacionados con las propiedades catalíticas y de selectividad química de los clusters, los cuales indican que, en la configuración cubo-octaedral Ptshell/Aucore son altamente activos. Sin duda, el comportamiento de esas nanopartículas produce una oxidación activa y los electrones libres inducen un óptimo rendimiento de las membranas poliméricas en las celdas de combustible.

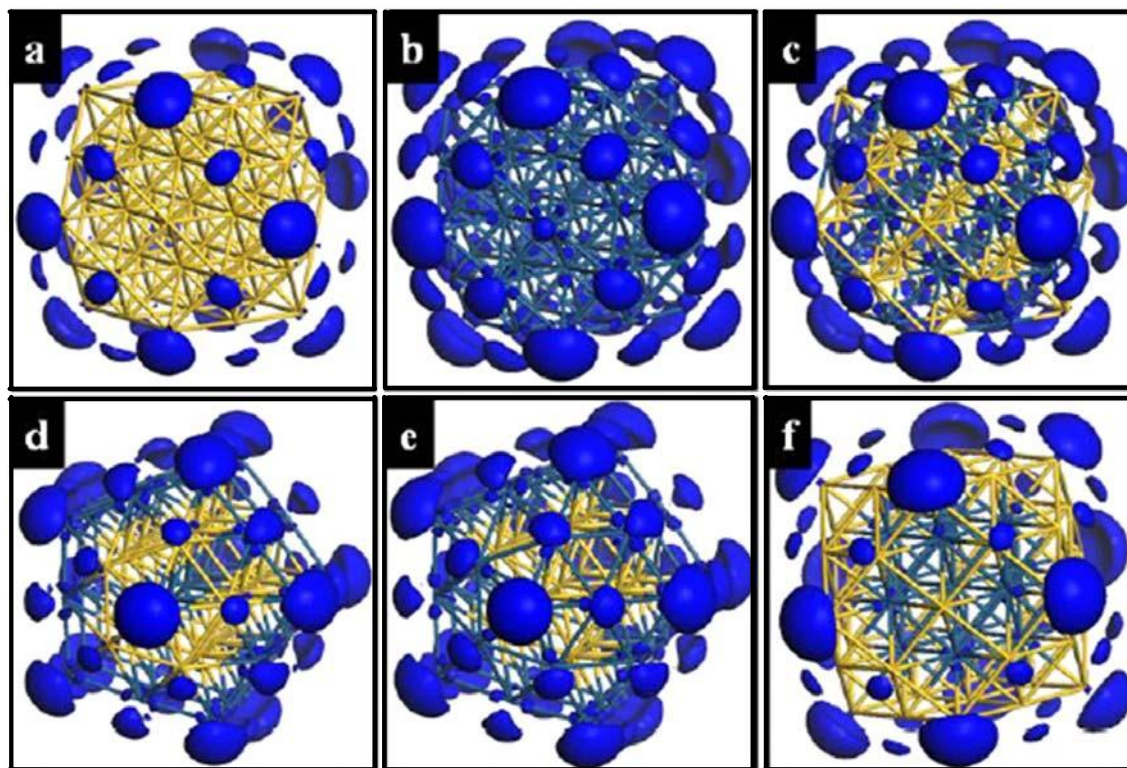


Figura 4.61. Campos electrofílicos determinados por las funciones de Fukui, calculados a 0.002 eV, para las diferentes configuraciones cubo-octaedrales:

a) Au, b) Pt, dos aleaciones c) y d), y dos core-shell en e) y f).

4.6 Caracterización mediante curvas I-V de los ensambles Electrodo/Membrana.

Como ha sido mostrado en trabajos anteriores^[177] el agregar un difusor adicional de papel de carbón a los de tela de carbón incrementa el valor de la corriente de la celda, lo cual nos demuestra que una mejor distribución de los gases reactantes a través de los poros más finos del papel carbón repercute en un considerable aumento de la eficiencia de la celda. Un incremento adicional en la corriente se obtiene al retirar el papel difusor del cátodo, dejando doble difusor solamente en el ánodo, con lo que se logra una mejor evacuación del agua que se esta formando en el cátodo, dejando más sitios disponibles para la reducción del oxígeno.

Una vez que se obtuvieron algunos datos importantes sobre el diseño de los ensambles y la operación de la celda de combustible experimental tipo PEM, se impregnaron las membranas de Nafion® 115 con las nanopartículas de Au y Pt. La figura 4.62 muestra el desempeño de una monocelda de combustible con el ensamble electrodo-membrana (MEA) impregnado con nanopartículas de Pt, AuPt en diversas relaciones molares (1/1, 1/3 y 3/1) y Au. Dicha celda fue probada utilizando hidrógeno como combustible y oxígeno como agente oxidante. En este caso como era de esperarse el Pt resultó con las mejores propiedades electrocatalíticas^[178], tal y como se había estimado por los resultados de simulación molecular, sin embargo, es importante mencionar que en la curva siguiente cuando se empleó Au y Pt en una relación molar 1/1 el resultado es casi similar, esta composición la podemos asemejar a la configuración Pt₁₁Au₈, que en el caso de las simulaciones teóricas es la que ocupa el segundo valor mas alto de conductividad. La configuración Pt₁₈Au₁ la podemos asimilar a la composición AuPt con una relación molar de 1/3, la cual tiene un comportamiento muy pobre en relación a sus propiedades electrocatalíticas. Completando las diferentes configuraciones simuladas tenemos que para el caso del Au es el elemento que más baja conductividad tiene y que además, la gráfica muestra su pobre comportamiento electrocatalítico.

El mejoramiento en la actividad catalítica de las composiciones bimetálicas puede ser explicado por el cambio en la estructura electrónica de las nanopartículas monometálicas o por el cambio en su morfología, la cual ha sido estudiada a través del uso de EXAFS. Esos cambios en la estructura electrónica influyen en las propiedades electrónicas y ópticas. Otra ventaja de los sistemas bimetálicos es sustituir el uso de metales preciosos como el Pt, por otros materiales más económicos, para hacer nuevos catalizadores con diferentes propiedades para diversas aplicaciones, principalmente en el desarrollo de las celdas de combustible y tecnologías relacionadas al hidrógeno^[114].

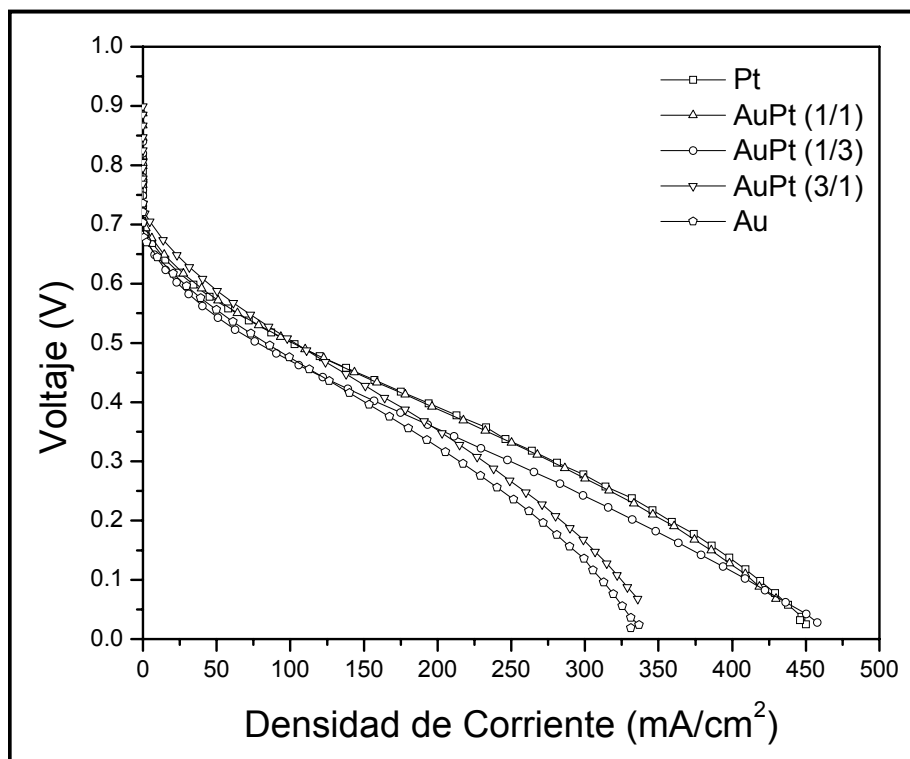


Figura 4.62. Curvas I-V para los ensambles contruidos con membranas impregnadas con nanopartículas de Au y Pt en distintas proporciones.

En todos los experimentos con diferentes cantidades molares de Au (figura 4.63), el potencial a circuito abierto observado en la celda fue cercano a 0.75 V. Se puede observar que la actividad catalítica de la celda se incrementa con la disminución de la concentración de sales metálicas de Au, atribuible al incremento de la cinética de transferencia de carga a nivel interfacial con la reducción del tamaño de partícula. Puede observarse de esta figura que las dos primeras composiciones (0.033 y 0.044 mmol) tienen un comportamiento casi similar, el cual es relacionado con el tamaño de partícula y principalmente, con las estructuras de éstas, donde encontramos que las partículas formaron estructuras macadas. En el caso de la tercera composición (0.099 mmol), tiene un ligero decremento en la región de la concentración de la polarización o pérdida de transporte de electrones de los gases reactantes^[20].

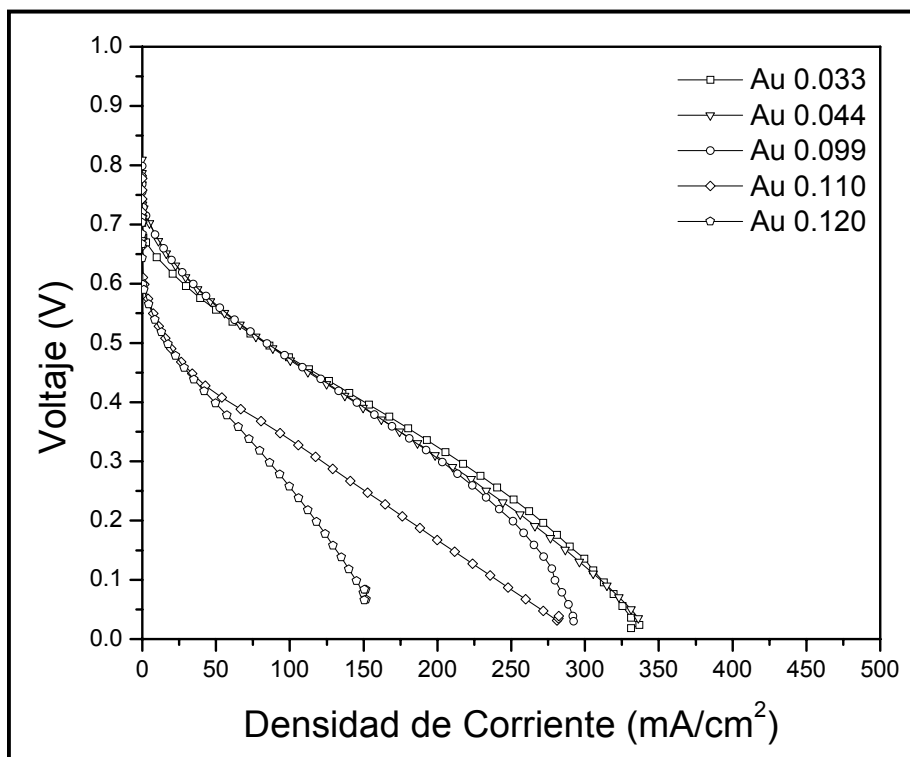


Figura 4.63. Efecto de la concentración de sales metálicas de Au en las curvas de densidad de corriente de una celda de combustible.

El Pt es un material precioso y caro, por lo que el cambiarlo por otro material sin perder su desempeño ha sido siempre la principal meta. La figura 4.64a muestra el comportamiento de una celda para la composición 0.014 mmol de HAuCl_4 con diferentes cantidades de agente reductor (NaBH_4). El incremento en la actividad catalítica es observado cuando aumenta la cantidad de agente reductor (de 3.2 a 7.5 ml). La figura 4.64b muestra el efecto de la cantidad de agente reductor adicionado a la composición 0.066 mmol de HAuCl_4 en el desempeño de la celda de combustible. Similar al caso anterior, cuando se incrementa la cantidad de agente reductor, la actividad catalítica aumenta también. No es sorprendente que a mayor cantidad de agente reductor en la síntesis de las nanopartículas de Au, mayor sea el desempeño de la celda, debido a que el tamaño de partícula es menor y por lo tanto es más grande su área superficial^[179].

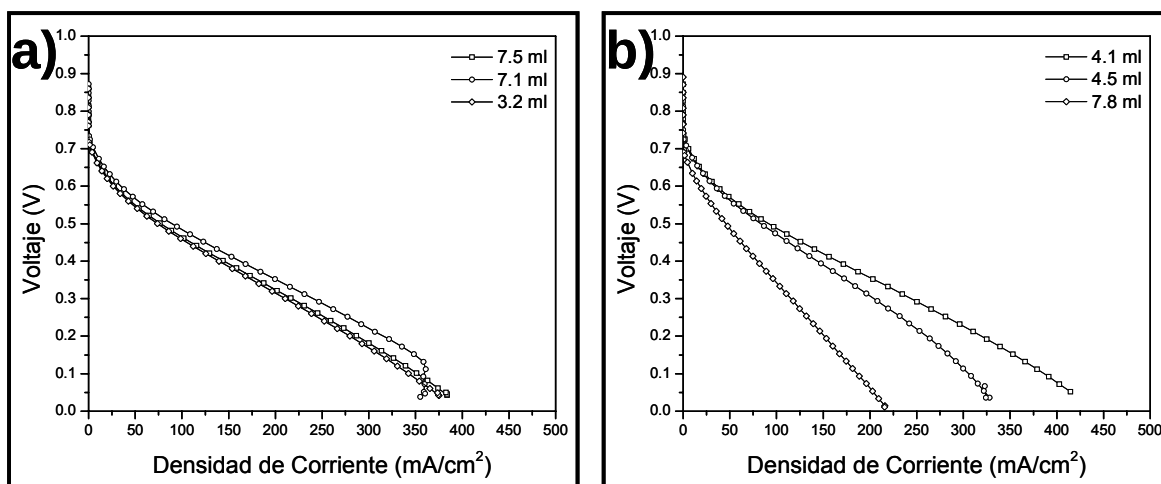


Figura 4.64. Curvas I-V para los ensambles construidos con membranas impregnadas con nanopartículas de a) Au 0.014 y b) 0.066 mmol con diferente cantidad de agente reductor.

En la figura 4.65, se observa la curva de desempeño de la celda cuando es impregnada con nanopartículas de Pt. Para este caso se obtienen 83.85 mW/cm^2 a 264.47 mA/cm^2 y 0.3175 V . Se han reportado similares desempeños de celdas de combustible con membrana polimérica que utilizan platino como electrocatalizador, operando en condiciones semejantes^[180]. Los valores de potencia reportados recientemente con cargas de electrocatalizadores de platino de 0.12 mg/cm^2 , son cercanos a 700 mW con densidades de corriente de 1.5 A/cm^2 ^[181]. En este caso, la síntesis de nanopartículas de platino fue realizada por medio de la técnica de descarboxilación, además, la impregnación de las partículas es más complicada, para la preparación del ensamble conteniendo membrana y electrocatalizadores se realizó utilizando como ánodo y cátodo una tinta preparada con 2.5 mg de platino, mezclada con 1 mg de carbón en polvo en una solución al 5% de etanol en Nafion® líquido. Esta suspensión fue aplicada en ambas caras de la membrana Nafion® 117. En cambio, en nuestro caso solamente por inmersión de la membrana en la solución coloidal impregnamos las correspondientes nanopartículas. Este método tiene grandes ventajas sobre el anterior puesto que se evita prácticamente un paso de la preparación del ensamble.

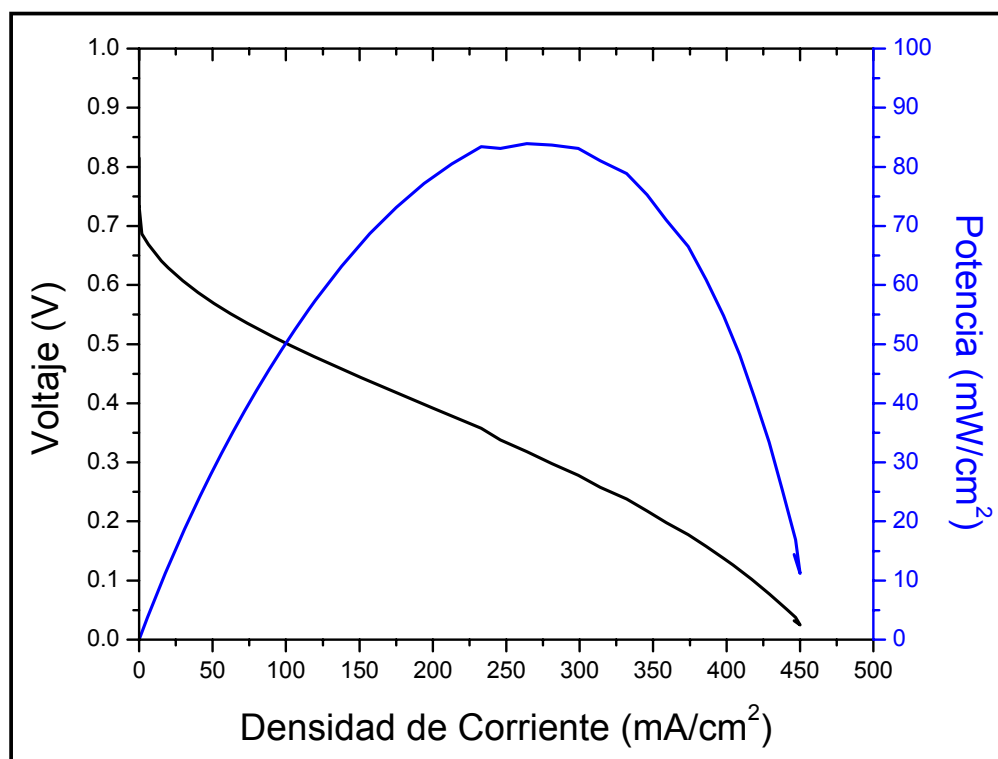


Figura 4.65. Desempeño del potencial de la celda versus densidad de corriente de una celda de combustible conteniendo Pt como electrocatalizador.

En la figura 4.66 observamos el comportamiento de las diferentes composiciones molares de Au (0.033, 0.044, 0.099, 0.11 y 0.12 mmol) con respecto a la densidad de potencia. La composición de Au que mostró un mejor desempeño en la celda fue Au 0.033 seguida por las composiciones Au 0.044 y Au 0.099. Cabe recordar que estas tres composiciones fueron las que presentaron un tamaño de partícula más pequeño (≤ 5 nm), además, las estructuras de dichas partículas son principalmente macladas (simple o múltiple). Las últimas dos composiciones (0.011 y 0.12) mostraron un desempeño muy bajo, debido a que éstas tuvieron un tamaño de partícula relativamente grande (≥ 10 nm) y sus estructuras son más relacionadas a la estructura del bulk del Au (fcc). El mejoramiento en la densidad de potencia de las diferentes composiciones es debido a la energía superficial de las nanopartículas, la cual es de vital importancia en numerosos procesos, incluyendo la corrosión, adsorción, oxidación, reducción y catálisis. Las partículas en un rango de 1 – 10 nm revelan una nueva configuración

en la energía superficial debido a sus interacciones estequiométricas superficie-reactante. Esto es por dos razones^[100], la primera, la enorme área superficial de las nanopartículas estableciendo que una gran cantidad de átomos se encuentran en la superficie. Por ejemplo, una partícula de 3 nm tiene aproximadamente 50% de los átomos en la superficie, mientras que una de 20 nm, tiene menos del 10%^[96]. Un segundo aspecto es el aumento en la reactividad química intrínseca como función del tamaño de partícula. Las razones del mejoramiento de la reactividad son debido a los cambios en la forma del cristal. Por ejemplo, los cambios de formas cúbicas (características del bulk) a poliedrales, donde la concentración de aristas y truncamiento de las esquinas es considerable.

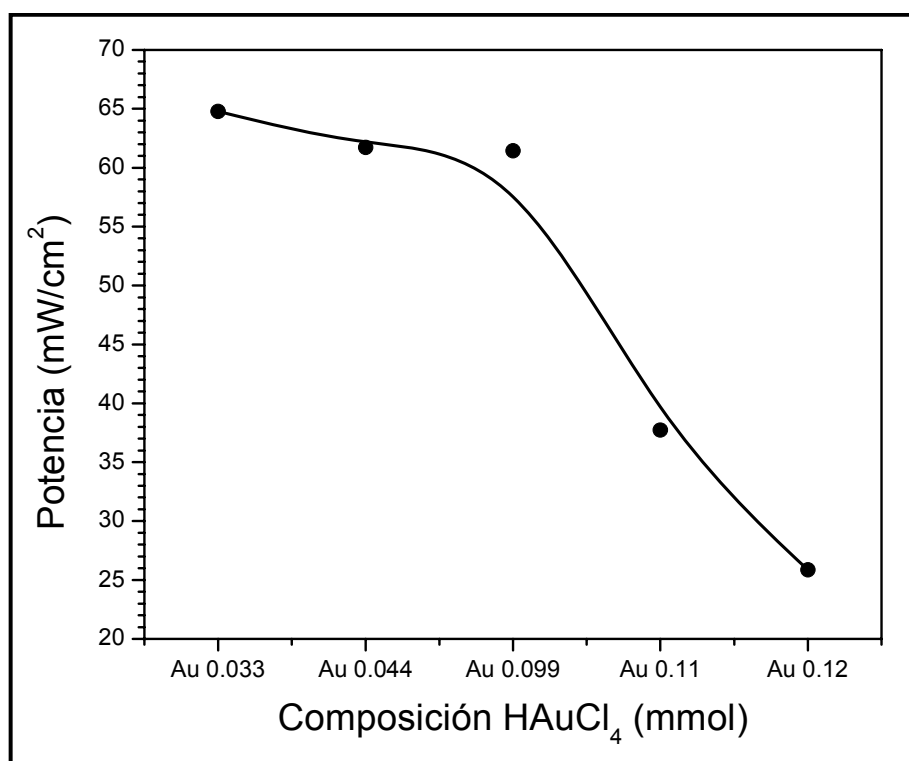


Figura 4.66. Densidad de potencia en relación a las composiciones molares de Au.

Para comparar el desempeño de la celda con ambas composiciones molares de Au (0.014 y 0.066 mmol) con diferente cantidad de agente reductor, la Tabla 4.7 muestra el comportamiento de dichos electrocatalizadores. El desempeño de la MEA fue obtenido con H₂ y O₂ como gases reactantes a 80 °C y

a un flujo de $30 \text{ cm}^3/\text{min}$. Para el caso de la composición Au 0.014 con 3.2, 7.1 y 7.5, los datos para las membranas impregnadas fueron 62.95, 65.30 y 72.05 mW/cm^2 , respectivamente. La MEA realizada con el catalizador Au 0.014 con 7.5 ml de agente reductor mostró el desempeño más alto. El desempeño para la membrana con 4.1 ml de agente reductor mostró el valor más bajo de potencia de las composiciones analizadas. Como pudo ser visto en las curvas de polarización, para la composición Au 0.066 mmol, el catalizador sintetizado con 7.8 ml de agente reductor es el muestra un mejor desempeño de todas las composiciones de Au. El máximo valor es para la composición con 7.8 ml de agente reductor ($73.05 \text{ mW}/\text{cm}^2$) seguido por 7.5 ml ($72.05 \text{ mW}/\text{cm}^2$) y finalmente, la composición con 4.1 ml fue la que tuvo el desempeño más bajo ($34.55 \text{ mW}/\text{cm}^2$). Esto es una indicación de que el catalizador de Au sintetizado con 7.8 ml de agente reductor es, desde luego, el más activo para las reacciones llevadas a cabo en el cátodo de la celda.

Tabla 4.7. Desempeño de la celda cuando es impregnada con catalizadores de Au sintetizados con diferente cantidad de agente reductor.

Composición	NaBH_4 (ml)	Potencia (mW/cm^2)
Au (0.014 mmol)	3.2	62.95
	7.1	65.30
	7.5	72.05
Au (0.066 mmol)	4.1	34.55
	4.5	61.55
	7.8	73.05

Cabe mencionar que los resultados presentados aquí son superiores a los reportados en celdas de combustible comerciales del tipo académico^[182], sin embargo, se requiere seguir experimentando con diferentes composiciones y estructuras para aumentar la eficiencia.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES.

El desarrollo y análisis de los resultados obtenidos en el presente trabajo, permiten obtener las siguientes conclusiones.

- Con el proceso de síntesis utilizado (Reducción Química), es posible obtener partículas nanométricas con una variedad de tamaños y estructuras. En este trabajo se han producido nanopartículas que van desde 1.78 hasta 12 nm dependiendo de la composición de la sal metálica utilizada y la cantidad de agente reductor adicionado.
- La microscopía electrónica de transmisión en sus diferentes modalidades fue utilizada para llevar a cabo la caracterización de las nanoestructuras de los catalizadores. Las imágenes de los catalizadores de Pt muestran una mayor cantidad de partículas con una mediana distribución, dado que se observaron ciertos aglomerados.
- Para el caso de las composiciones bimetálicas, los histogramas muestran que las partículas más finas encontradas fueron de la composición AuPt (3:1) (1.82 nm), mientras que con el aumento en la concentración de Pt en la solución coloidal, el tamaño de la partícula aumenta considerablemente,

tal es el caso de la composición AuPt (1:1), donde el tamaño promedio fue de 2.06 nm.

- El aumento de la concentración molar de HAuCl_4 en la solución coloidal, nos proporciona un aumento en el tamaño promedio de partícula, que va desde 1.78 nm para la composición con 0.033 mmol hasta 11.96 nm para la composición con 0.12 mmol. Este aumento es relacionado con la disminución de la velocidad de reducción.
- Los resultados obtenidos de la composición 0.014 mmol de HAuCl_4 nos indican que podemos obtener tamaños y morfologías diferentes dependiendo de la cantidad de agente reductor adicionado a la solución coloidal. Para el caso cuando se adicionó 3.2 ml se tuvo un tamaño promedio de 6.98 nm con una morfología esférica, mientras que para 7.5 ml el tamaño de partícula fue de 3.13 nm pero la morfología de las partículas es irregular y existe una distribución muy amplia de éstas. Para el caso cuando se adicionó 7.1 ml de agente reductor, el tamaño de partícula fue de 3.94 nm aproximadamente.
- Con respecto a la otra composición analizada, cuando adicionamos 0.066 mmol de HAuCl_4 , las tres cantidades de agente reductor adicionado (4.1, 4.5 y 7.8 ml) produjo la síntesis de partículas semi-esféricas, además dichas partículas se encuentran bien distribuidas en la superficie y no se presentó aglomeración alguna. El tamaño de partícula fue de 3.01 nm para la adición de 7.8 ml hasta 9.29 para cuando se adicionó 4.1 ml de agente reductor.
- El análisis de las imágenes de HERM para el Pt, mostraron estructuras del tipo fcc (cubo-octaedral), normalmente en la dirección [123] y [011]. Sin embargo, con el aumento en la concentración de sales metálicas (0.033 a 0.12 mmol), las estructuras tienden a ser semejantes al bulk (fcc). Además,

la última composición presenta una mayor aglomeración la cual es el reflejo de la formación de grandes cristales.

- Para el caso del Au, similar al comportamiento del Pt, el decremento en la velocidad de reducción y por ende aumento en la concentración de sales metálicas, favorece la nucleación de estructuras fcc orientados principalmente en la dirección [011]. Caso particular del Au se presenta a bajas concentraciones molares (0.033 mmol), donde las principales estructuras fueron del tipo mtp (decaedrales y multi-deformadas).
- En el caso del Au, cuando se tiene concentraciones bajas de HAuCl_4 las estructuras predominantes fueron cubo-octaedrales y decaedrales, mientras que para el Pt la mayoría fue del tipo cubo-octaedral, cuando se aumenta la concentración de sales metálicas, la estructura predominante para ambos elementos fue la cubooctaedral.
- Los catalizadores bimetalicos de AuPt con relaciones 1:1 y 3:1, mostraron defectos en la estructura, principalmente maclado múltiple y simple.
- Las imágenes de HREM del de la composición Au 0.014 con las diferentes cantidades de agente reductor adicionado mostraron notables diferencias en sus estructuras. Para el caso cuando se adicionó 3.2 ml de agente reductor, las estructuras fueron del tipo STP, fcc-like y en menor proporción decaedrales, sin embargo, cuando se adicionó 7.5 ml las principales estructuras son del tipo decaedral. Este tipo de estructuras son las responsables de las propiedades del material.
- Las imágenes simuladas de HREM de los diferentes modelos de nanopartículas nos proporcionan un soporte en la caracterización del tipo de estructura, debido a que las orientaciones y los perfiles de contraste de las nanopartículas en muchos de los casos hace difícil la interpretación de

las imágenes de HREM, es por eso que la simulación de imágenes es indispensable para una caracterización completa.

- Los resultados obtenidos de la simulación teórica nos proporcionan los diferentes valores de energía como: energía de unión, de coherencia y orbitales moleculares. De aquí podemos concluir que las estructuras más estables para el caso del Pt son del tipo cubo-octaedral, mientras que para el Au las estructuras más estables son la cubooctaedral y la decaedral.
- Las simulaciones teóricas nos presentan una serie de resultados de estabilidad y conductividad para las diferentes configuraciones analizadas. Con respecto a la estabilidad, además de las estructuras de los elementos puros (Pt y Au), las configuraciones Pt₁₁Au₈ y Pt₈Au₁₁ se presentan como las más estables, esto indica que existe la posibilidad de encontrar este tipo de estructura cuando hay una combinación de sales en el proceso de síntesis. En el caso de la conductividad, el Pt se presenta con el mejor resultado seguido por una serie de configuraciones donde existe la combinación del Au y Pt, el resultado más bajo obtenido de conductividad es para el Au
- Los campos electrofílicos determinados por las funciones de Fukui nos ilustra el mapa de densidades electrónicas de cada una de las configuraciones analizadas. A modo general, es preferible tener átomos de Pt en la superficie que átomos de Au, esto además correlaciona los datos obtenidos de conductividad.
- Los cálculos de mecánica cuántica nos revelan que la energía de unión de los clusters depende directamente del tipo y cantidad de átomos, y que la estructura no tiene un fuerte impacto en el valor obtenido.

- Para el caso particular de los clusters simulados de Au con una estructura del tipo cubo-octaedral, los clusters más pequeños así como los más grandes no son las que presentan las mejores propiedades de conductividad, sino que existe un tamaño intermedio. En cambio, cuando se tienen estructuras decaedrales, lo que se pretende es tener tamaños de clusters pequeños, puesto que la conductividad es mayor.
- El estudio electroquímico de las soluciones coloidales analizadas nos indica que el Pt es el elemento con el mejor comportamiento catalítico, seguido por una solución PtAu (1:1). Como era de esperarse, el Au resultó con el comportamiento más bajo, como se había predicho por las simulaciones teóricas. Sin embargo, existen dos composiciones de Au que tienen un comportamiento superior a todas las composiciones del mismo material (0.014 y 0.066 mmol con 7.5 y 7.8 ml de agente reductor respectivamente). Ambas muestras tienen un tamaño promedio de 3 nm y las principales estructuras son multi-deformadas y multimacladas.
- El desempeño de las celdas de combustible producidas con los catalizadores desarrollados superan los valores de celdas comerciales, lo que indica que con el cambio en las estructuras y tamaño de nanopartícula podemos incrementar las propiedades de dichas celdas con una menor cantidad de material depositado, puesto que la impregnación de la membrana fue solo por inmersión de ésta en la solución coloidal.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Fuel Cells Technology.
2. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104, pp. 4245-4269, 2004.
3. SERC: Hidrógeno como portador de energía y celdas de combustible, Schatz Energy Research Center.
4. Brian Cook, An introduction to Fuel Cells and Hydrogen technology, Vancouver, Canada, April 2002.
5. Ficha Técnica: Celdas de Combustible aplicadas al transporte, CONAE.
6. Víctor Báez Báez, William M. González, Gloria M. Aponte y Valmore Rodríguez, Las celdas de combustible: fuente energética del futuro, *Visión Tecnológica* Vol. 7, pp. 91-110, 2000.
7. Fuel Cell Handbook Sixth Edition, DOE-NETL, November 2002.
8. Miguel L. Garzón M., Celdas de Combustible, Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de los Andes, Perú.
9. Sossina M. Haile, Fuel cell materials and components, *Acta Materialia* 51, pp. 5981-6000, 2003.
10. Celdas de Combustible, Ed. por Roberto Ruelas.
11. Carl H. Hamann, Andrew Hamnett and Wolf Vielstich, *Electrochemistry* 2nd Edition, Ed. Wiley-VCH Copyright © 1998.
12. Mahesh Murthy, Manuel Esayan, Steve MacKenzie, Alex Hobson, W. Lee and J.W. Van Zee, Effect of temperature and pressure on the performance of a PEMFC during CO poisoning, Department of Chemical Engineering, University of South Carolina, U.S.A.
13. An International Newsletter, *Fuel Cells Bulletin*, January 2004.
14. John O'M Bockris, On hydrogen futures: toward a sustainable energy system, *International Journal of Hydrogen Energy* 28, pp. 131-133, 2003.

15. Gautam Gundiah, A. Govindaraj, N. Rajalakshmi, K.S. Dhathathreyan and C.N.R. Rao, Hydrogen storage in carbon nanotubes and related materials, *Journal of Materials Chemistry* 13, pp. 209-213, 2003.
16. J.Y. Verde G. and A. Keer R., Retos y perspectivas en la instrumentación de las pilas de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC), *Memorias del Congreso Nacional de Instrumentación*, 2002.
17. Mikael Ludvigsson, Materials for future power sources, *Acta Universitatis Upsaliensis*, Uppsala 2000.
18. Patric Jannasch, Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* Vol. 8, pp. 96-102, 2003.
19. Jun Cao and Ned Djilali, Computacional simulation of water transport in PEM fuel cells using an improved membrane model, Institute for Integrated Energy Systems (IESVic), University of Victoria, Canada.
20. M. Ceraolo, C. Miulli and A. Pozio, Modelling static and dynamic behaviour of proton exchange membrane fuel cells on the basis of electro-chemical description, *Journal of Power Sources* 113, pp. 131-144, 2003.
21. T.R. Ralph and M.P. Hogart, Catalysis for low temperature Fuel Cells, *Platinum Metals Rev.* 46, pp. 9-14, 2002.
22. M.J. Escudero, E. Hontañón, S. Schwartz, M. Boutonner and L. Daza, Development and performance characterisation of new electrocatalysts for PEMFC, *Journal of Power Sources* 106, pp. 206-214, 2002.
23. S. Sharmin, S. Irulappan and S. Ilias, Synthesis of novel electro-catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Separation Science and Technology* 38, pp. 2963-2977, 2003.
24. Juan Antonio Asensio, Salvador Borrós and Pedro Gómez-Romero, Enhanced conductivity in polyanion-containing polybenzimidazoles. Improved materials for proton-exchange membranes and PEM fuel cells, *Electrochemistry Communications* 5, pp. 967-972, 2003.
25. Y. Y. Takasu, T. Kawaguchi, W. Sugimoto and Y. Murakami, Effects of the surface area of carbon support on the characteristics of highly-dispersed Pt-

- Ru particles as catalysts for methanol oxidation, *Electrochimica Acta* 48, pp. 3861-3868, 2003.
26. C. Roth, M. Goetz and H. Fuess, Synthesis and characterization of carbon-supported Pt-Ru-WO_x catalysts by spectroscopic and diffraction methods, *Journal of Applied Electrochemistry* 31, pp. 793-798, 2001.
27. F. Montilla, E. Morallón, I. Duob, Ch. Comninellis and J.L. Vázquez, Platinum particles deposited on synthetic boron-doped diamond surfaces: Application to methanol oxidation, *Electrochimica Acta* 48, pp. 3891-3897, 2003.
28. Richard C. Urian, Andrea F. Gullá and Sanjeev Mukerjee, Electrocatalysis of reformat tolerance in proton exchange membranes fuel cells: Part I, *Journal of Electroanalytical Chemistry* Vols. 554-555, pp. 307-324, 2003.
29. Clemens Burda, Xiaobo Chen, Radha Narayanan, and Mostafa A. El-Sayed, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, *Chem. Rev.* 105, pp. 1025-1102, 2005.
30. Savka I. Stoeva, B. L. V. Prasad, Sitharaman Uma, Peter K. Stoimenov, Vladimir Zaikovski, Christopher M. Sorensen, and Kenneth J. Klabunde, Face-Centered Cubic and Hexagonal Closed-Packed Nanocrystal Superlattices of Gold Nanoparticles Prepared by Different Methods, *J. Phys. Chem. B* 107, pp. 7441-7448, 2003.
31. M. Wautelet, J.P. Dauchot and M. Hecq, Size effects on the phase diagrams of nanoparticles of various shapes, *Materials Science and Engineering C* 23, pp. 187-190, 2003.
32. Jørgen Møller Jørgensen, Kurt Erlacher, Jan Skov Pedersen, and Kurt Vesterager Gothelf, Preparation Temperature Dependence of Size and Polydispersity of Alkylthiol Monolayer Protected Gold Clusters, *Langmuir* 21, pp. 10320-10323, 2005.
33. M. Marandi, N. Taghavinia, A. Iraj-Zad and S. M. Mahdavi, A photochemical method for controlling the size of CdS nanoparticles, *Nanotechnology* 16, pp. 334-338, 2005.

34. Thomas Maier, Mark Jarrell, Thomas Pruschke, Matthias H. Hettler, Quantum cluster theories, *Reviews of Modern Physics* 77, pp. 1027-1080, 2005.
35. Brian L Cushing, Vladimir O Golub, Marcia Henry, Brittany L Oliva, Ebony Cook, Corey W Holmes and Charles J O'Connor, Effects of annealing on the magnetic properties, size and strain of gold-coated Permalloy nanoparticles, *Nanotechnology* 16, pp. 1701–1706, 2005.
36. M. José Yacamán, J.A. Ascencio, H.B. Liu and J. Gardea-Torresdey, Structure shape and stability of nanometric sized particles, *J. Vac. Sci. B* 19, pp. 1091-1103, 2001.
37. Size-dependent fivefold and icosahedral symmetry in silver clusters, *Physical Review B* 72, pp. 081405, 2005.
38. Kevin Elkins, Daren Li, Narayan Poudyal, Vikas Nandwana, Zhiqiang Jin, Kanghua Chen and J Ping Liu, Monodisperse face-centred tetragonal FePt nanoparticles with giant coercivity, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, pp. 2306–2309, 2005.
39. Rong-bin Huang, Su-yuan Xie, Zi-chao Tang, Yu-huang Wang, Wei-jie Huang, Hong Chen, and Lan-sun Zheng, Studies of the Formation of Carbon Clusters, *Journal of Cluster Science.* 10, pp. 383-396, 1999.
40. J. Narayan, Size and interface control of novel nanocrystalline materials using pulsed laser deposition, *Journal of Nanoparticle Research* 2, pp. 91–96, 2000.
41. Victor F. Puentes and Kannan M. Krishnana, Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal Co nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 78, pp. 2187- 2189, 2001.
42. Benjamin W. van de Waal, Icosahedral, decahedral free, and defect-free structural models for Ar_N clusters, $N \approx 500$: How plausible are they?, *J. Chem. Phys.* 98, pp. 4909-4919, 1993.
43. Vijay Kumar, Satadeep Bhattacharjee, Yoshiyuki Kawazoe, Silicon-doped icosahedral, cuboctahedral, and decahedral clusters of aluminum, *Physical Review B* 61, pp. 8541-8547, 2000.

44. G. E. Tommei, F. Baletto, R. Ferrando, R. Spadacini, and A. Danani, Energetics of fcc and decahedral nanowires of Ag, Cu, Ni, and C₆₀ : A quenched molecular dynamics study, *Physical Review B* 69, pp. 115426, 2004.
45. S.C. Tjong, Haydn Chen, Nanocrystalline materials and coatings, *Materials Science and Engineering R* 45, pp. 1–88, 2004.
46. H. Sato and S. S. Shinozaki, *J. Appl. Phys.* 41, pp. 3165, 1970.
47. S. Ogawa and S. Ino, *J. Cryst. Growth* 13/14, pp. 48, 1972.
48. A. Renou and M. Gillet, *Surf. Sci.* 106, pp. 27, 1981.
49. P. F. McMillan, H. Hubert, A. Chizmeshya, W. T. Petuskey, L. A. J. Garvie, and B. Devouard, *J. Solid State Chem.* 147, pp. 281, 1999.
50. N. Uyeda, M. Nishino, and E. Suito, *J. Colloid Interface Sci.* 43, pp. 264 1973.
51. I. Epelboin, M. Froment, and G. Maurin, in *Electrocyclization*; Proc. 28, *Meeting Int. Soc. Electrochem*, p. 371, 1977.
52. T. Okabe, Y. Kagawa, and S. Takai, *Philos. Mag. Lett.* 63, pp. 233, 1991.
53. T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, and T. Lange, *Chem. Phys. Lett.* 176, pp. 343, 1991.
54. T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, and T. Lange, *J. Phys. Chem. B* 95, pp. 6421, 1991.
55. J. P. K. Doye and D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* 247, pp. 339, 1995.
56. V. V. Volkov, G. van Tendeloo, G. A. Tsirkov, N. V. Cherkashina, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev, V. M. Novotortsev, A. V. Kvit, and A. L. Chuvilin, *J. Cryst. Growth* 163, pp. 377, 1996.
57. W. Vogel, J. Bradley, O. Vollmer, and I. Abraham, *J. Phys. Chem. B* 102, pp. 10853, 1998.
58. H. Hofmeister, in “Nanophase Materials, NATO ASI Series E” (G. C. Hadjipanayis and R. W. Siegel, Eds.), pp. 209. Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Copyright © 1994.
59. G. Honjo and Yagi K, *J. Vac. Sci. Technol.* 6, pp. 576, 1969.

60. K. Yagi, K. Takayanagi, K. Kobayashi, and G. Honjo, *J. Cryst. Growth* 28, pp. 117, 1975.
61. H. Hofmeister, *Thin Solid Films* 116, pp. 151, 1984.
62. Z. L. Wang, Transmission Electron Microscopy of Shape-Controlled Nanocrystals and Their Assemblies, *J. Phys. Chem. B* 104, pp. 1153-1175, 2000.
63. W. Sinkler and I. D. Marks, A simple channelling model for HREM contrast transfer under dynamical conditions, *Journal of Microscopy Vol. 194*, pp. 112–123, 1999.
64. Martin Hÿtch, Pascale Bayle-Guillemaud, Etienne Snoeck, Rafal Dunin-Borkowski, Quantitative nanoscale characterisation by electron microscopy, 2003.
65. Miroslav Karlík, Lattice imaging in transmission electron microscopy, *Materials Structure* vol. 8, pp. 3-16, 2001.
66. Bernd Jähne, Digital Image Processing, Springer-Verlag Copyright © 2002.
67. Tinku Acharya and Ajoy K. Ray, Image Processing Principles and Applications, John Wiley & Sons, Inc. Copyright © 2005.
68. Christophe Chipot, Métodos numéricos para dinámica molecular, Centre National de la Recherche Scientifique, Copyright © 2003.
69. Materials Studio Modeling by Accelrys, Copyright © 2004.
70. Jorge A. Ascencio Gutiérrez, Tesis Doctoral, UAEM 2001.
71. I. L. Garzón, K. Michaelian, M. R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, and J. M. Soler, Lowest Energy Structures of Gold Nanoclusters, *Physical Review Letters* 81, pp. 1600-1603, 1998.
72. H. A. Bethe, *Ann. Phys. Lpz.* 87, pp. 55, 1928.
73. J. M. Cowley, and A. F. Moodie, *Acta Cryst.* 10, pp. 609-619, 1957.
74. S. Kurth, G. Stefanucci, C.-O. Almbladh, A. Rubio, and E. K. U. Gross, Time-dependent quantum transport: A practical scheme using density functional theory, *Physical Review B* 72, 035308 2005.

75. Yi Gao, Satya Bulusu, and Xiao Cheng Zeng, Gold-Caged Metal Clusters with Large HOMO-LUMO Gap and High Electron Affinity, *J. Am. Chem. Soc.* 127, pp. 15680-15681, 2005.
76. W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent equations including exchange and corrections effects, *Physical Review* 140, pp. 1133-1138, 1965.
77. Guofeng Wang, M. A. Van Hove, P. N. Ross, and M. I. Baskes, Monte Carlo simulations of segregation in Pt-Ni catalyst nanoparticles, *The Journal of Chemical Physics* 122, pp. 024706, 2005.
78. Peter Knowles, Martin Schütz, and Hans-Joachim Werner, Ab Initio Methods for Electron Correlation in Molecules, published in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry Proceedings, Second Edition*, J. Grotendorst (Ed.), John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, Vol. 3, pp. 97-179, 2000.
79. Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition, Wiley-VCH Verlag, Copyright © 2001.
80. P. Geerlings, F. De Proft, and W. Langenaeker, Conceptual Density Functional Theory, *Chem. Rev.* 103, pp. 1793-1873, 2003.
81. P. Hohenberg and W. Kohn, *Physical Review B* 140, pp. 864, 1964.
82. Svetlana Kotochigova, Zachary H. Levine, Eric L. Shirley M. D. Stiles, and Charles W. Clark, Local-density functional calculations of the energy of atoms, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1997.
83. Frank De Proft and Paul Geerlings, Conceptual and Computational DFT in the Study of Aromaticity, *Chem. Rev.* 101, pp. 1451-1464, 2001.
84. Naoki Toshima, Masafumi Harada, Yoshinao Yamazaki, and Kiyotaka Asakura, Catalytic Activity and Structural Analysis of Polymer-Protected Au-Pd Bimetallic Clusters Prepared by the Simultaneous Reduction of HAuCl_4 and PdCl_2 , *J. Phys. Chem.* 96, pp. 9927-9933, 1992.
85. Masafumi Harada, Kiyotaka Asakura, and Naoki Toshima, Catalytic Activity and Structural Analysis of Polymer-Protected Au/Pd Bimetallic Clusters

- Prepared by the Successive Reduction of HAuCl_4 and PdCl_2 , *J. Phys. Chem.* 97, pp. 5103-5114, 1993.
86. Jianyi Shen, Zhiyu Li, Qijie Yan, and Yi Chen, Reactions of Bivalent Metal Ions with Borohydride in Aqueous Solution for the Preparation of Ultrafine Amorphous Alloy Particles, *J. Phys. Chem.* 97, pp. 8504-8511, 1993.
 87. David Brandon and Wayne D. Kaplan, Microstructural Characterization of Materials, John Wiley & Sons, Copyright © 1999.
 88. M. A. Sutton, W. Zhao, S. R. McNeill, H. W. Schreier and Y. J. Chao, Development and Assessment of a Single-image Fringe Projection Method for Dynamic Applications, *Experimental Mechanics* Vol. 41, pp. 205-217, 2001.
 89. L. Beltran del Rio and A. Gómez, *SimulaTEM* Copyright © 1999.
 90. Materials Studio Modeling 3.1 by Accelrys Software Inc., Copyright © 2004.
 91. B. Delley, From molecules to solids with the DMol3 approach, *J. Chem. Phys.* 113, pp. 7756-7764, 2000.
 92. J. P. Perdew, and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45, pp. 13244-13249, 1992.
 93. Materials Explorer 2.0 by Fujitsu Limited, Copyright © 2002.
 94. Drew Myers, Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., Copyright © 1999.
 95. Raymon A. Serway and John W. Jewett, Física II, Tercera Edición, Editorial Thomson, Copyright © 2004.
 96. Kenneth J. Klabunde, Nanoscale Materials in Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., Copyright © 2001.
 97. Marie-Christine Daniel and Didier Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.* 104, pp. 293-346, 2004.

98. T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka, and M. Miyake, Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition, *J. Phys. Chem. B* 103, pp. 3818-3827, 1999.
99. Wei Chen, Shi-Gang Sun, Zhi-You Zhou, and Sheng-Pei Chen, IR Optical Properties of Pt Nanoparticles and Their Agglomerates Investigated by in Situ FTIRS Using CO as the Probe Molecule, *J. Phys. Chem. B* 107, pp. 9808-9812, 2003.
100. Luigi Nicolais and Gianfranco Carotenuto, Metal-Polymer Nanocomposites, by John Wiley & Sons, Inc. Copyright © 2005.
101. H. A. Andreas and V. I. Birss, Synthesis and Characterization of Alkoxide-Derived Pt Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 109, 3743-3750, 2005.
102. Ashavani Kumar, Hrushikesh M Joshi, Anandrao B Mandale, Rajendra Srivastava, Suguna D Adyanthaya, Renu Pasricha And Murali Sastry, Phase transfer of platinum nanoparticles from aqueous to organic solutions using fatty amine molecules, *J. Chem. Sci.* 116, pp. 293–300, 2004.
103. T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka, and M. Miyake, Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition, *J. Phys. Chem. B* 103, pp. 3818-3827, 1999.
104. Radoslav Adzic, Kotaro Sasaki, Yibo Mo, Jia Wang, Miomir Vukmirovic, Low Platinum Loading Catalysts for Fuel Cells, Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies, Brookhaven National Laboratory Progress Report, 2003.
105. Marie-Christine Daniel and Didier Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.* 104, pp. 293-346, 2004.
106. Jin-Pei Deng, Chunhung Wu, Cheng-His Yang, and Chung-Yuan Mou, Pyrene-Assisted Synthesis of Size-Controlled Gold Nanoparticles in Sodium Dodecyl Sulfate Micelles, *Langmuir* 21, pp. 8947-8951, 2005.

107. Howard Reiss, The growth of uniform colloidal dispersions, *J. Chem. Phys.* 19, pp. 482-487, 1951.
108. D. Saya, L. Nicu, M. Guirardel, Y. Tauran, and C. Bergaud, Mechanical effect of gold nanoparticles labeling used for biochemical sensor applications: A multimode analysis by means of SiNx micromechanical cantilever and bridge mass detectors, *Rev. Sci. Instrum.* 75, pp. 3010-3015, 2004.
109. T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein, and M. A. El-Sayed, Cubic Colloidal Platinum Nanoparticles, *Chem. Mater.* 8, pp. 1161-1163, 1996.
110. Domingo I. Garcia-Gutierrez, Claudia E. Gutierrez-Wing, Lisandro Giovanetti, José M. Ramallo-López, Félix G. Requejo, and Miguel Jose-Yacaman, Temperature Effect on the Synthesis of Au-Pt Bimetallic Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 109, pp. 3813-3821, 2005.
111. Seong-Ho Choia, Seungho Leea, Sang-Jun Kima, Sang-Ho Sohnb, Hee-Dong Kangb, Yu-Ping Zhangc, Kwang-Pill Leec, and Jong-Han Chund, Preparation of polymer-stabilized palladium–silver bimetallic nanoparticles by c-irradiation and their catalytic properties for hydrogenation of cis, cis-1,3-cyclooctadiene, *Catalysis Letters* 105, pp. 59-65, 2005.
112. Ivana Srnová-Šloufová, František Lednický, Antonín Gemperle, and Juliana Gemperlová, Core-Shell (Ag)Au Bimetallic Nanoparticles: Analysis of Transmission Electron Microscopy Images, *Langmuir* 16, pp. 9928-9935, 2000.
113. U. Pal¹, J.F. Sanchez Ramirez, H.B. Liu, A. Medina, and J.A. Ascencio, Synthesis and structure determination of bimetallic Au/Cu nanoparticles, *Appl. Phys. A* 00, pp. 1–6, 2003.
114. D. Garcia-Gutierrez, C. Gutierrez-Wing, M. Miki-Yoshida, and M. Jose-Yacaman, HAADF study of Au-Pt core-shell bimetallic nanoparticles, *Appl. Phys. A* 79, pp. 481–487, 2004.
115. Tapan K. Sau, Anjali Pal, N.R. Jana, Z.L. Wang and Tarasankar Pal, Size controlled synthesis of gold nanoparticles using photochemically

- prepared seed particles, *Journal of Nanoparticle Research* 3, pp. 257–261, 2001.
116. Krisztian Niesz, Michael Grass, and Gabor A. Somorjai, Precise Control of the Pt Nanoparticle Size by Seeded Growth Using EO₁₃PO₃₀EO₁₃ Triblock Copolymers as Protective Agents, *Nano Letters* 5, pp. 2238-2240, 2005.
117. Ximei Yao, Daoyong Chen, and Ming Jiang, Formation of PS-*b*-P4VP/Formic Acid Core-Shell Micelles in Chloroform with Different Core Densities, *J. Phys. Chem. B* 108, pp. 5225-5229, 2004.
118. M. V. Seregina, L. M. Bronstein, O. A. Platonova, D. M. Chernyshov, P. M. Valetsky, J. Hartmann, E. Wenz, and M. Antonietti, *Chem. Mater.* 9, pp. 923, 1997.
119. M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, and M. Seregina, *Adv. Mater.* 7, pp. 1000, 1995.
120. T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* 272, pp. 1924, 1996.
121. R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 108, pp. 5726, 2004.
122. X. Fu, Y. Wang, N. Wu, L. Gui, Y. Yang, *Langmuir* 18, pp. 4619, 2002.
123. J. Chen, T. Herricks, M. Geissler, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* 126, pp. 10854, 2004.
124. T. Herricks, J. Chen, Y. Xia, *Nano Lett.* 4, pp. 2367, 2004.
125. 65-2868, JCPDS - International Centre for Diffraction Data Copyright © 2003.
126. M. José-Yacamán, J.A. Ascencio, S. Tehuacanero, and M. Marin, Modern applications of electron microscopy to catálisis, *Topics in Catalysis* 18, pp. 167-173, 2002.
127. J.A. Ascencio, C. Gutiérrez-Wing, M.E. Espinosa-Pesqueira, M. Marín, S. Tehuacanero, C. Zorrilla, and M. José-Yacamán, *Surf. Sci.* 396, pp. 349, 1998.

128. Eli Sutter, Peter Sutter, and Yimei Zhu, Assembly and Interaction of Au/C Core-Shell Nanostructures: In Situ Observation in the Transmission Electron Microscope, *Nano Letters* 5, pp. 2092-2096, 2005.
129. V. Rodrigues, D. Ugarte, *Phys. Rev. B* 63, pp. 073405, 2001.
130. P. Z. Coura, S. G. Legoas, A. S. Moreira, F. Sato, V. Rodrigues, S. O. Dantas, D. Ugrate, D. Galvao, *Nano Lett.* 4, pp. 1187, 2004.
131. S. Iijima, T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* 56, pp. 616, 1986.
132. J. Kim, H. Uchida, K. Yoshida, H. Kim, K. Nishimura, M. Inoue, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42, pp. 3616, 2003.
133. D. A. Jefferson, P. J. F. Harris, *Nature* 332, pp. 617, 1988.
134. K. J. Hayek, *Mol. Catal.* 51, pp. 347, 1989.
135. E. Dominguez, J. M. Yacaman, *J. Catal.* 64, pp. 223, 1980.
136. Y. Li, J. Petroski, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* 104, pp. 10956, 2000.
137. R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* 4, pp. 1343, 2004.
138. Radha Narayanan and Mostafa A. El-Sayed, Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution, *Nano Lett.* 4, pp. 1343-1348, 2004.
139. R. Narayanan and M. A. El-Sayed, Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability, *J. Phys. Chem. B* 109, pp. 12663-12676, 2005.
140. W.H. Qi and M.P. Wang, Size and shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research* 7, pp. 51–57 2005.
141. S. Ino, *J. Phys. Soc. Jpn.* 21, pp. 346, 1966.
142. J. G. Allpress, J. V. Sanders, *Surf. Sci.* 7, pp. 1, 1967.
143. S.A. Nepijko, H. Hofmeister, H. Sack-Kongehl, R. Schlögl, Multiply twinned particles beyond the icosahedron, *Journal of Crystal Growth* 213, pp. 129-134, 2000.

144. Jorge A. Ascencio, Mario Pérez, Miguel José-Yacamán, A truncated icosahedral structure observed in gold nanoparticles, *Surface Science* 447, pp. 73–80, 2000.
145. C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaff, M. N. Shafigullin, P. W. Stephens, R. L. Whetten, Structural Evolution of Smaller Gold Nanocrystals: The Truncated Decahedral Motif, *Phys. Rev. Lett.* 79, pp. 1873, 1997.
146. H. Hofmeister, Fivefold Twinned Nanoparticles, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* Edited by H. S. Nalwa, Vol. 3, pp. 431-452, 2004.
147. 4-784, JCPDS - International Centre for Diffraction Data Copyright © 2003.
148. Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 10, pp. 13-30, 1998.
149. D. Zanchet, B. D. Hall, D. Ugarte, Structure Population in Thiol-Passivated Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 104, pp. 11013-11018, 2000.
150. B. Bhattacharjee, Synthesis and Optical Characterization of Sol-Gel Derived Zinc Sulphide Nanoparticles Confined in Amorphous Silica Thin Films, *Mater. Chem. Phys.* 78, pp. 372–379, 2002.
151. L Cervera Gontard, R E Dunin-Borkowski, M J Hÿtch and D Ozkaya, Delocalisation in images of Pt nanoparticles, *Journal of Physics: Conference Series* 26, pp. 292–295, 2006.
152. H W Zandbergen, D Tang and D Van Dyck, *Ultramicroscopy* 64, pp. 185-198, 1996.
153. A. Zaluska, L. Zaluski, and J.O. Ström-Olsen, *Appl. Phys. A* 72, pp. 157, 2001.
154. J. A. Ascencio, M. Pérez, S. Tehuacanero, and M. José-Yacamán, *Appl. Phys. A* 73, pp. 295, 2001.
155. H. Hofmeister, Five twinning in nanosized particles and nanocrystalline thin films – Ubiquitous metastable structures, *J. Met. Nano. Mat.* 2-6, pp. 325-332, 1999.

156. J. Urban, H. Sack-Kongehl, K. Weiss, I. Lisiecki, M.-P. Pileni, Structures of Clusters, *Cryst. Res. Technol.* 35, pp. 731–743, 2000.
157. P. M. Paulus, A. Goossens, R. C. Thiel, A. M. van der Kraan, G. Schmid, and L. J. de Jongh, Surface and quantum-size effects in Pt and Au nanoparticles probed by ^{197}Au Mössbauer spectroscopy, *Phys. Rev. B* 64, 205418, 2001.
158. L. D. Marks, Experimental studies of small particle structures, *Rep. Prog. Phys.* 57, pp. 603, 1994.
159. S. Sun, C. B. Murray, Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices, *J. Appl. Phys.* 85, pp. 4325, 1999.
160. Yuan Sun, Anatoly I. Frenkel, Rebecca Isseroff, Cheryl Shonbrun, Michelle Forman, Kwanwoo Shin, Tadanori Koga, Henry White, Lihua Zhang, Yimei Zhu, Miriam H. Rafailovich, and Jonathan C. Sokolov, Characterization of Palladium Nanoparticles by Using X-ray Reflectivity, EXAFS, and Electron Microscopy, *Langmuir* 22, pp. 807-816, 2006.
161. D. P. Dinega, M. G. Bawendi, A Solution-Phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt, *Angew. Chem., Int. Ed.* 38, pp. 1788-1791, 1999.
162. Yoshizo Takai, Toshiyuki Ando, Takashi Ikuta and Ryuichi Shimizu, Principles and applications of defocus-image modulation processing electron microscopy, *Scanning Microscopy* 11, pp. 391-405, 1997.
163. Philippe André Buffat, Dynamical behaviour of nanocrystals in transmission electron microscopy: size, temperature or irradiation effects, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 361, pp. 291 – 295, 2003.
164. Williams and Carter, Transmission Electron Microscopy – A text for Materials Science, by Plenum Press, NY, Copyright © 1996.
165. Shin-Pon Ju, A molecular dynamics simulation of the adsorption of water molecules surrounding an Au nanoparticle, *The Journal of Chemical Physics* 122, pp. 094718, 2005.

166. Toby Sainsbury, Jacek Stolarczyk, and Donald Fitzmaurice, An Experimental and Theoretical Study of the Self-Assembly of Gold Nanoparticles at the Surface of Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B* 109, pp. 16310-16325, 2005.
167. Natalia C. Tansil and Zhiqiang Gao, Nanoparticles in biomolecular detection, *Nano Today* 1, pp. 28-37, 2006.
168. D. Tomanek, A. A. Aligia, and C. A. Balseiro, Calculation of elastic strain and electronic effects on surface segregation, *Phys. Rev. B* 32, pp. 5051-5056, 1985.
169. S. Iijima, Fine Particles of Silicon. I. Crystal Growth of Spherical Particles of Si, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, pp. 357-364, 1987.
170. Asher Peres, Quantum Theory: Concepts and Methods, by Kluwer Academic Publishers, Copyright © 2002.
171. John P. Perdew and Stefan Kurth, Density Functionals for Non-relativistic Coulomb Systems in the New Century, C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques (Eds.): LNP 620, pp. 1–55, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Copyright © 2003.
172. Errol Lewars, Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics, by Kluwer Academic Publishers, Copyright © 2004.
173. S. Kotochigowa, Z.H. Levine, E.L. Shirley, M.D. Stiles and C.W. Clark, National Institute of Standards and Technology, Local-density functional calculations of the energy of atoms, Gaithersburg, MD, 1997.
174. I. L. Garzón, K. Michaelian, M. R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejon, E. Artacho, D. Sanchez-Portal, J. M. Soler, Structure and thermal stability of gold nanoclusters: The Au-38 case, *Eur Phys J D9*, pp. 211-215, 1999.
175. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 110, pp. 2092, 1988.
176. J. A. Ascencio-Gutiérrez, L. Pérez-Marín, E. Otazo Sánchez, M. Castro, D. Contreras-Pulido, and G. A. Cisneros, *Afinidad* 487, pp. 180, 2000.

177. Estudio de la interfase electrodo/electrolito de una celda de combustible del tipo PEM mediante la técnica de espectroscopia de impedancia, Edgar Eduardo Valenzuela Mondaca, Tesis de Doctorado, CIE-UNAM, 2006.
178. Platinum-based alloys as oxygen-reduction catalysts for solid-polymer-electrolyte direct methanol fuel cells, M. Neergat, A.K. Shukla and K.S. Gandhi, *Journal of Applied Electrochemistry* 31, pp. 373-378, 2001.
179. Zhigang Qi, Arthur Kaufman, Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 113, pp. 37–43, 2003.
180. R. González-Huerta, M. Leyva, O. Solorza-Feria, Estudio comparativo de la reducción electrocatalítica de oxígeno sobre rutenio y su desempeño en una celda de combustible con membrana polimérica, *Rev. Soc. Quím. Méx.* 48, pp. 1-6, 2004.
181. Qi, Z.; Kaufman, A. J. *Power Sources* 2003, 113, 37-43.
182. Copyright © 2002, 2003 FuelCellStore.com

APENDICE I.

Microscopía Electrónica de Transmisión.

I.1 Formación de las imágenes.

Como principio, ilustraremos el proceso de formación de imágenes en un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM). Para fácil su ilustración, un TEM es simplificado en un microscopio de simples lentes, como se muestra en la figura I.1, en la cual, solamente se considera una simple lente objetiva para la formación de la imagen y las lentes intermedias y proyectoras son omitidas. Esto es porque la resolución del TEM es principalmente determinada por la lente objetiva.

La superficie de una lámina delgada es iluminada por un haz de electrones paralelos o casi paralelos. El haz de electrones es difractado por la red del cristal, formando los “haces de Bragg”, los cuales son propagados a lo largo de diferentes direcciones. La interacción electrón-espécimen resulta en cambios de fase y amplitud en la onda del electrón que es determinada por la teoría de difracción de la mecánica cuántica. Para un espécimen delgado y electrones altamente energéticos, la función de onda transmitida $\Psi(x,y)$ a la salida del espécimen puede ser asumida como una onda dispersada. La onda de salida $\Psi(x,y)$ contiene la información total estructural del espécimen. Desafortunadamente, esta onda será transmitida no-linealmente por el sistema óptico.

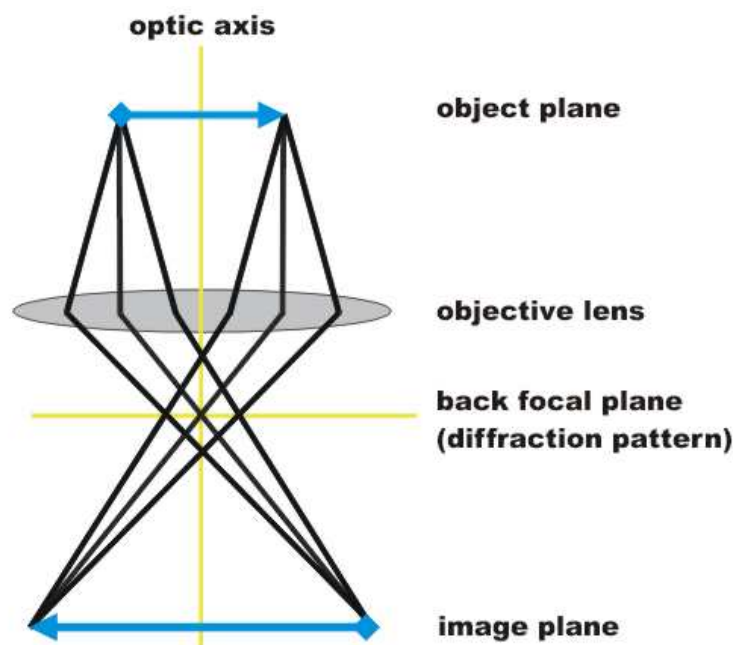


Figura I.1. Teoría de Abbe para la formación de la imagen en TEM.

La propagación de los electrones cercanos al eje a través de la lente objetiva es la principal fuente de información no-lineal transferida en el TEM. Los haces difractados serán enfocados en el plano focal posterior, donde puede ser aplicada una apertura objetiva. Una lente delgada ideal lleva las ondas transmitidas paralelas al foco sobre el eje en el plano frontal posterior. Las ondas del espécimen viajando en la misma dirección (o ángulo θ con el eje óptico) son llevadas junto a un punto en el plano focal posterior, formando el patrón de difracción. Los electrones dispersados a un ángulo θ experimentan un cambio de fase introducido por la aberración esférica y el desenfoque (defocus) de las lentes, y este cambio de fase es una función del ángulo dispersado. El cambio de fase debido a la aberración esférica es causado por un cambio en la longitud focal como una función del ángulo dispersado, y el cambio de fase debido al desenfoque es causado por las características esféricas de las ondas emitidas en el espacio libre (el principio de Huygens). La onda de los electrones en el espacio real es relacionada al espacio recíproco por una transformada de Fourier para el caso de difracción de Fraunhofer. Si $\psi(u)$ es la transformada de Fourier (FT) de la

onda $\Psi(r)$ a la salida del espécimen, la función de amplitud de difracción en el plano focal posterior (plano de difracción) es:

$$\psi'(u) = \psi(u) \exp[i\chi(u)] \quad (1.1)$$

donde u es el vector del espacio recíproco que es relacionado al ángulo de dispersión por $u = 2 \sin \theta / \lambda$ y $\chi(u)$ es la función de fase introducida por la lente objetiva, la cual es determinada por el coeficiente de aberración esférica C_s de la lente objetiva y el desenfoque de la lente Δf ,

$$\chi(u) = \frac{\pi}{2} C_s \lambda^3 u^4 - \pi \Delta f \lambda u^2 \quad (1.2)$$

donde λ es la longitud de onda del electrón. La aberración y el desenfoque de las lentes es para ajustar las fases de los haces de Bragg distribuidos en el espacio recíproco. El cambio de fase introducido por la aberración esférica es debido a la variación de la longitud focal como una función del ángulo dispersado por el electrón, resultando en una diferencia de longitud de trayectoria (figura 1.2a). La línea dispersada OA a más alto ángulo será enfocada a una longitud focal más corta en comparación a la línea OB dispersada a un ángulo menor; así, el ensanchamiento de la imagen será observado en el plano focal posterior. El factor fase introducido por el desenfoque representa el cambio de fase relativo de los electrones dispersados a un ángulo θ debido al incremento en la longitud de la trayectoria (figura 1.2b). Del principio de Huygens, la onda esférica emitida desde el punto O' hasta el punto C y D tendrá una diferencia de longitud de trayectoria de $\delta = \Delta f (1 - \cos \theta) / \cos \theta \approx \Delta f \theta^2 / 2$. De la relación se obtiene que, el cambio de fase se incrementa cuando el ángulo de dispersión aumenta.

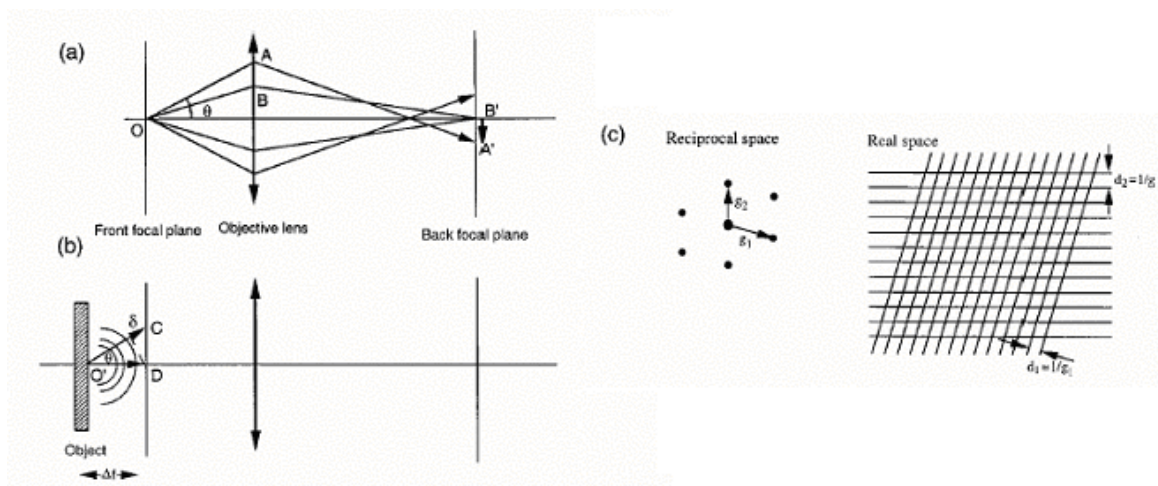


Figura I.2. Diagramas esquemáticos mostrando el cambio de fase introducido por a) la aberración esférica, b) el desenfoque de la lente objetivo y c) la relación entre los haces difractados en el espacio recíproco y las franjas de red en el espacio real.

Una imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) de un espécimen cristalino es formada por la interferencia de los haces reflejados de Bragg (figura I.2c). Puesto que la fase de cada haz de Bragg es alterada por el cambio de fase inducido por la aberración esférica y el desenfoque, la información del objeto será transmitida no-linealmente. Matemáticamente, la onda observada en el plano focal frontal es la inversa de la transformada de Fourier (FT^{-1}) de $\psi'(u)$, y la intensidad de la imagen observada es:

$$I(x, y) = \left| FT^{-1}[\psi'(u)] \right|^2 = \left| \Psi(x, y) \otimes t_{obj}(x, y, \Delta f) \right|^2 \quad (I.3)$$

donde $\otimes$ indica un cálculo de circunvolución de (x, y) , $t_{obj}(x, y, \Delta f)$ es la inversa de la transformada de Fourier de la función fase $\exp[i\chi(u)]$. La circunvolución de la función de transferencia de las lentes introduce la información no-lineal transferida característica de la lente objetiva, llevando una complejidad en la interpretación de la imagen. La ecuación I.3 es la teoría de formación de imágenes de Abbe la cual correlaciona la función de onda objeto $\Psi(x, y)$ con la distribución de intensidad de la

imagen experimentalmente observada $I(x,y)$. Es más fácil trabajar de $\Psi(x,y)$ a $I(x,y)$, pero no viceversa.

I.2 Mecanismos de contraste.

Las imágenes en TEM son usualmente dominadas por tres tipos de contraste. El primero es el contraste por difracción, el cual es producido debido a la perturbación de la deformación local, defectos, y dislocaciones sobre las intensidades de los haces reflectados de Bragg. Este contraste enfatiza el efecto de los defectos sobre la amplitud de la onda transmitida, y es también llamado “contraste de amplitud”. Si la imagen es formada seleccionando solamente el haz central transmitido, el contraste de la imagen es más susceptible a defectos estructurales y la resolución de la imagen es limitada a 2 nm aproximadamente. Para nanocristales, la mayoría de los granos están libres de defectos en volumen, aun cuando una alta densidad de defectos está localizada en la superficie o fronteras de grano, el contraste por difracción puede ser usado para capturar la distribución de la deformación en nanocristales con un tamaño mayor a 15 nm.

Segundo, el contraste de fase, que es producido por la modulación de la fase de la onda del electrón incidente cuando es transmitido a través del potencial del cristal. Este tipo de contraste es sensitivo a la distribución atómica en el espécimen. Para ilustrar el contraste de fase, consideraremos la modulación del potencial de un cristal a la longitud de onda del electrón. De la relación de De Broglie, la longitud de onda λ de un electrón es relacionada a su momento p , por:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (1.4)$$

Cuando el electrón viaja a través del potencial de campo del cristal, su energía cinética es alterada por la variación del potencial de campo, resultando en

un cambio de fase con respecto a la onda del electrón que viaja en el espacio libre del potencial de campo. Para un espécimen de espesor d , el cambio de fase es:

$$\Psi \approx \sigma V_p(x, y) = \sigma \int_0^d dz V(x, y, z) \quad (1.5)$$

donde $\sigma = \pi / \lambda U_0$, U_0 es el voltaje de aceleración, y $V_p(x, y)$ el potencial proyectado del espesor del cristal. La ecuación 1.5 muestra claramente que el contraste de la imagen es el resultado del espesor proyectado a lo largo de la dirección del haz (eje z) de un objeto en 3-D. La forma 3-D del cristal puede ser revelada usando las imágenes grabadas en por lo menos dos orientaciones independientes.

La transmisión de electrones a través de un cristal delgado puede ser caracterizada por la función de modulación de la fase, la cual es conocida como “la aproximación de la fase objeto” (POA). Esta aproximación asume que la onda del electrón es modulada solamente en fase pero no en amplitud (contraste de fase). Sin embargo, la onda del electrón a la salida de un cristal delgado es aproximadamente:

$$\Psi(x, y) = \exp[i\sigma V_p(x, y)] \quad (1.6)$$

Si el haz incidente viaja a lo largo de ejes de zona de bajo índice, la variación de $V_p(x, y)$ a través de la fila de átomos es una notable función variable porque un átomo puede ser aproximado por un potencial reducido y su ancho es del orden de 0.2 a 0.3 Å. Esta función variable es la base del contraste de fase, el fundamento de las imágenes de alta resolución en TEM.

El último, es el contraste por espesor másico o número atómico. Los átomos con diferente número atómico exhiben diferentes factores de dispersión. Si la imagen es formada por la colección de electrones dispersados a altos ángulos,

el contraste de la imagen será sensitivo al promedio del número atómico a lo largo de la dirección del haz. Este tipo de imágenes es más frecuente en STEM.

I.3 Los puntos blancos y negros en la imagen, ¿cuáles representan a los átomos?

En una imagen de HRTEM, usualmente uno desea saber si los átomos son oscuros o claros. Para responder a esta pregunta, uno debe examinar las condiciones de la imagen. Para llevar a cabo una clara discusión, la aproximación de objeto de fase débil (WPOA) es realizada. Si el espécimen es tan pequeño que satisface el potencial proyectado $|\sigma V_p| \ll 1$, la función de la ecuación 1.6 es aproximadamente:

$$\Psi(x, y) \approx 1 + i\sigma V_p(x, y) \quad (1.7)$$

De la teoría de la formación de imágenes presentada en la ecuación 1.3, e ignorando el término σ^2 , la intensidad de la imagen es calculada por:

$$I(x, y) \approx 1 - 2\sigma V_p(x, y) \otimes t_s(x, y, \Delta f) \quad (1.8)$$

donde $t_s(x, y, \Delta f) = \text{Im}[t_{obj}(x, y, \Delta f)]$. El segundo término en la ecuación 1.8 es el resultado de la interferencia del haz central transmitido con los haces reflectados de Bragg. La aproximación de objeto de fase débil falla en la mayoría de los casos prácticos, pero es el más fácil y claro camino para ilustrar la física envuelta en las imágenes de HRTEM. La ecuación 1.8 muestra claramente que una imagen de TEM es una proyección 2-D de un objeto de 3-D. La línea de átomos puede ser resuelta claramente si sus orientaciones son paralelas al haz incidente. Uno debe mantener esto en mente en la interpretación de las imágenes de TEM.

La forma óptima de la función de transferencia de la lente t_{obj} es una función del tipo Gausiana con una pequeña cola. El coeficiente de aberración esférica C_s de un TEM es fijo, solamente es variable el desenfoque de la lente objetivo Δf . Bajo el desenfoque de Scherzer $\Delta f = (4/3 C_s \lambda)^{1/2}$, $t_s(x, y, \Delta f)$ es aproximadamente una función negativa del tipo Gausiana con una pequeña oscilación; así, bajo la WPOA, la imagen es directamente relacionada al potencial proyectado del espesor del cristal en 2-D y los átomos muestran un contraste oscuro. Esta es la base del análisis de estructuras usando HRTEM. Por otro lado, la forma de la función $t_s(x, y, \Delta f)$ depende del desenfoque de la lente objetiva; el cambio de contraste es posible simplemente cambiando el desenfoque de la lente objetiva. Por lo tanto, la ocurrencia de átomos oscuros o claros en la imagen es determinada principalmente por el valor del desenfoque.

Generalmente, la simulación de imágenes se requiere para cuantificar la información proporcionada por HRTEM. El proceso de difracción dinámica es resolver la ecuación de Schrödinger bajo condiciones de frontera dadas. Hay algunas aproximaciones para realizar los cálculos dinámicos. Para un cristal finito conteniendo defectos y superficies, la teoría de multicapas es la más adecuada para cálculos numéricos. Esta teoría tiene la ventaja de contar completamente con los defectos, superficies, forma de la partícula e interfaces en la imagen calculada. La figura I.3 muestra imágenes simuladas de una partícula decaedra de Au en diferentes orientaciones, bajo dos condiciones de desenfoque. A un desenfoque de 40 nm (figura I.3b), los átomos son oscuros, mientras que el contraste es inverso para un desenfoque $\Delta f = 70$ nm (figura I.3c). El cambio de contraste es establecido principalmente debido a las fases introducidas por el desenfoque de los haces que contribuyen a la formación de la imagen. Por otro lado, la forma de la partícula es evidente solo si el decaedro es orientado a lo largo de su eje de simetría 5 (figura I.3a₁). Esto puede dar algunas dificultades experimentales de estimación de la población de decaedros en el espécimen.

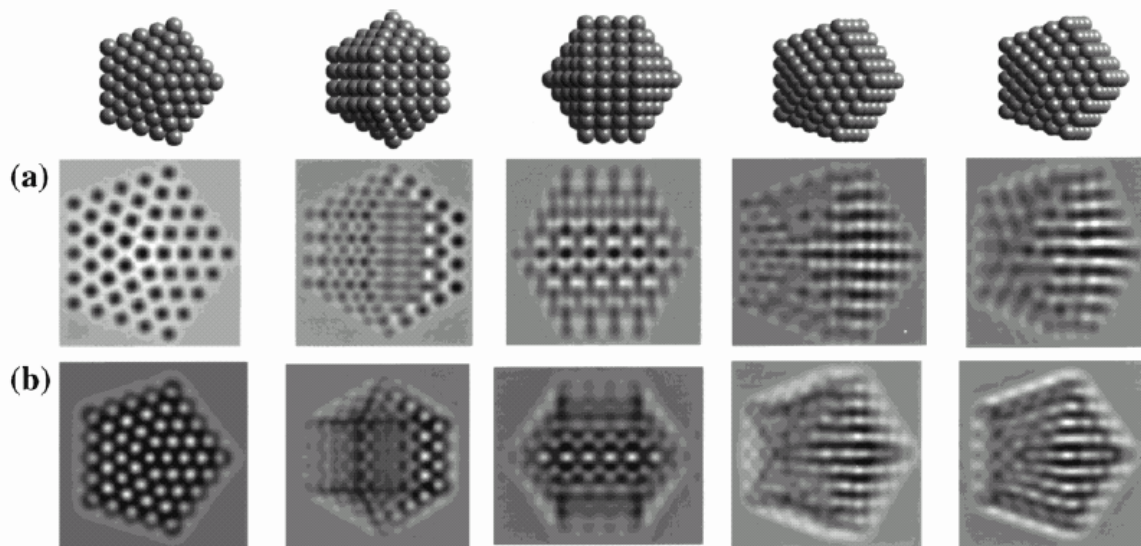


Figura I.3. Imágenes simuladas teóricamente para partículas decaedrales de Au.

a) $\Delta f = 42$ nm y b) $\Delta f = 70$ nm.

I.4 Campo claro, campo oscuro e imágenes de alta resolución.

Hay dos modos básicos de operación del TEM, llamados, el modo de campo claro, donde el haz transmitido (000) contribuye a la imagen (figura I.4a) y el campo oscuro donde tal haz (000) es excluido (figura I.4b). El tamaño de la apertura objetiva en el modo de campo claro directamente determina la información para enfatizar la imagen final. Cuando el tamaño elegido es tan pequeño que excluye a todos los haces difractados, uno tiene la configuración normalmente usada para imágenes de baja magnificación, llamada contraste por difracción. En este caso, un espécimen cristalino es orientado para dar un haz particular difractado, o una fila sistemática de reflexiones y la imagen es sensitiva a las diferencias de espesor del espécimen, por ejemplo, distorsión de la red del cristal debida a los defectos, deformación y doblamiento. Las imágenes de alta resolución son usualmente realizadas en modo de campo claro incluyendo algunos haces difractados dentro de la apertura objetiva (figura I.4c). Cuando un cristal es orientado a lo largo de un eje de simetría de bajo índice (p.j. [110] o [100]), haces reflectados de Bragg aparecen más remarcados. Las imágenes de la

red son el resultado de la interferencia de una cantidad de haces reflejados de Bragg y el haz central transmitido, formando la imagen por contraste de fase.

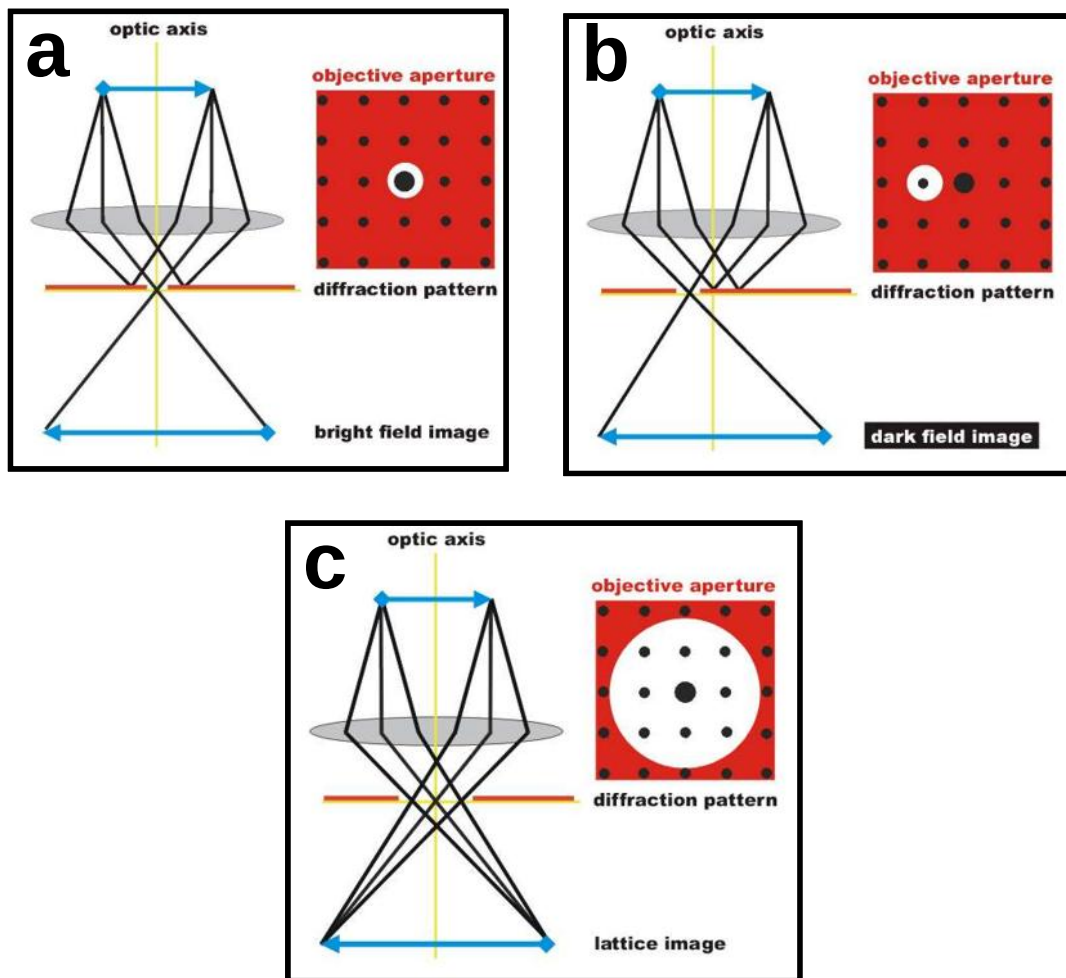


Figura I.4. Diagramas ópticos para formar en un TEM a) campo claro, b) campo oscuro y, c) imágenes de alta resolución.

APENDICE II.

Procesamiento digital de imágenes.

II.1 La Transformada de Fourier.

La Transformada de Fourier es una importante herramienta para el procesamiento de imágenes, la cual es usada para descomponer una imagen en sus componentes seno y coseno. Los resultados de salida de la transformación representan la imagen en *el dominio Fourier o frecuencial*, mientras que los resultados de entrada es el equivalente en *el dominio espacial*. En la imagen en el dominio Fourier, cada punto representa una frecuencia particular contenida en el dominio espacial.

La Transformada de Fourier es usada en un amplio rango de aplicaciones, tales como análisis de imágenes, filtrado de imágenes, reconstrucción de imágenes y compresión de imágenes.

Como solamente estamos interesados con imágenes digitales, restringiremos la discusión a la *Transformada Discreta de Fourier* (DFT). La DFT es la exploración de la Transformada de Fourier, por lo tanto, no contiene todas las frecuencias que forman la imagen, solamente un conjunto de muestras las cuales son bastantes grandes para completar la imagen descrita en el dominio espacial. El número de frecuencias corresponde al número de píxeles en la imagen en el dominio espacial, es decir, la imagen en el dominio espacial y Fourier es del mismo tamaño.

Para una imagen cuadrada de tamaño $N \times N$, la DFT en dos dimensiones es dada por:

$$F(k, l) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j=0}^{N-1} f(i, j) e^{-2\pi i \left(\frac{ki}{N} + \frac{lj}{N} \right)} \quad (II.1)$$

donde $f(i, j)$ es la imagen en el dominio espacial y el término exponencial es la función base correspondiente a cada punto $F(k, l)$ en el espacio Fourier. La ecuación puede ser interpretada como: el valor de cada punto $F(k, l)$ es obtenido multiplicando la imagen espacial con la correspondiente función base y sumando el resultado.

Las funciones bases son ondas seno y coseno con frecuencias incrementándose, es decir, $F(0, 0)$ representa la componente DC de la imagen la cual corresponde a la brillantez promedio y $F(N-1, N-1)$ representa la frecuencia más alta.

Similarmente, la imagen Fourier puede ser re-transformada al dominio espacial. La Transformada Inversa de Fourier es dada por:

$$f(i, j) = \frac{1}{N^2} \sum_{k=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{N-1} F(k, l) e^{-2\pi i \left(\frac{ki}{N} + \frac{lj}{N} \right)} \quad (II.2)$$

Para obtener el resultado de las ecuaciones mencionadas, una doble suma ha sido calculada para cada punto de la imagen. No obstante, como la Transformada de Fourier es separable, puede escribirse como:

$$F(k, l) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=0}^{N-1} P(k, j) e^{-2\pi i \frac{lj}{N}} \quad (II.3)$$

donde:

$$P(k, j) = \frac{1}{N^2} \sum_{i=0}^{N-1} f(i, j) e^{-2\pi \frac{ki}{N}} \quad (11.4)$$

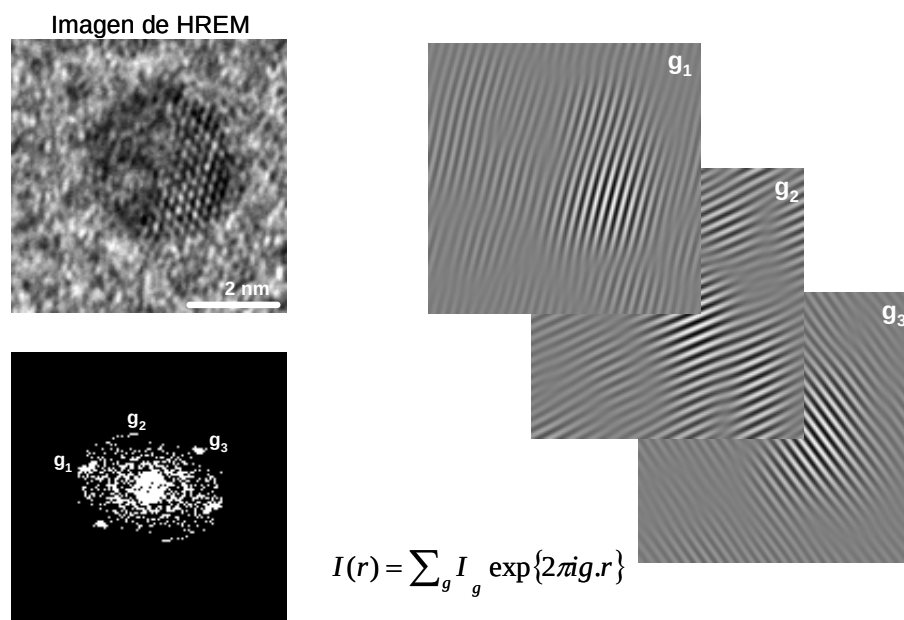
Usando estas dos fórmulas, las imágenes en el dominio espacial son primero transformadas a una imagen intermedia usando N Transformadas de Fourier en una dimensión. Estas imágenes intermedias son entonces transformadas a la imagen final, usando de nuevo N Transformadas de Fourier en una dimensión. Expresando las Transformaciones de Fourier en dos dimensiones en términos de una serie de $2N$ transformadas en una dimensión, disminuye el número de cálculos computacionales requeridos.

Incluso con estos cálculos computacionales, la DFT ordinaria en una dimensión tiene una complejidad N^2 . Esto puede ser reducido a $N \log_2 N$ si empleamos la Transformada Rápida de Fourier (FFT) para calcular las DFT's en una dimensión. Esto es un mejoramiento significativo, en particular para imágenes grandes. Hay varias formas de la FFT y la mayoría de ellas restringe el tamaño de la imagen de entrada que puede ser transformada, muchas veces a $N = 2^n$ donde n es un número entero.

La Transformada de Fourier produce un número complejo como valor de salida de la imagen el cual, puede ser desplegado en dos imágenes, ambas con su parte *real* e *imaginaria* o con *magnitud* y *fase*. En el procesamiento de imágenes, usualmente solo la magnitud de la Transformada de Fourier es desarrollada, porque ésta contiene la mayoría de la información de la estructura geométrica de la imagen en el dominio espacial. Sin embargo, si queremos la re-transformada de la imagen Fourier al dominio espacial correcto después de algunos procesamientos en el dominio frecuencial, debemos de estar seguros de preservar la magnitud y fase de la imagen Fourier. La imagen en el dominio Fourier tiene mayor rango que la imagen en el dominio espacial.

II.2 Análisis de Fourier de imágenes de HRTEM.

Una imagen típica de alta resolución es mostrada en la figura II.1. En general, el número de franjas de la red es limitado a dos o tres, y prácticamente toda la información contenida en una imagen de HRTEM puede ser obtenida analizando esos pocos componentes para la intensidad de la imagen. En este caso, el contraste de la imagen es denominado por las franjas correspondiendo a dos planos atómicos $\{111\}$, (g_2 y g_3 , en la figura II.1); y un plano $\{200\}$ (g_1) como puede ser visto en la transformada de Fourier de la imagen. La intersección de las diferentes franjas produce el contraste como de un punto correspondiente a las columnas atómicas vistas en proyección. El principal esfuerzo trazado detrás en una imagen de HRTEM es la medición de las posiciones de las franjas de la red de la imagen y su relación con el campo de desplazamiento en el espécimen. La técnica de medición se deriva de un método usado en interferometría óptica, aunque desarrollado independientemente para HRTEM.



$$I(r) = \sum_g I_g \exp\{2\pi i g \cdot r\}$$

Figura II.1. Imagen de Au tomada en la orientación $[011]$, la transformada de Fourier, y la descomposición de la imagen en términos de las franjas principales de la red.