

UNIVERSIDAD NACIONAL PEDRO RUIZ GALLO

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



TESIS

“Síntesis de nanopartículas de cobre recubiertas con carbono, a partir

de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ Y H_2O ”

Para optar el título profesional de

Licenciado en Física

Investigador: Acuña Chiclayo Nelson Hugo

Asesor: Lic. Francisco García Roque

Lambayeque, 2020

UNIVERSIDAD NACIONAL PEDRO RUIZ GALLO

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

Lic. José Fernández Calderón

Presidente

Lic. Javier Alejandro Castañeda Akamine

Secretario

Dr. Elmer Augusto Cueva Guevara

Vocal

UNIVERSIDAD NACIONAL PEDRO RUIZ GALLO

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

Bach. Nelson Hugo Acuña Chiclayo.

Investigador

Lic. Francisco García Roque

Asesor

Declaración Jurada de Originalidad

Yo, Nelson Hugo Acuña Chiclayo investigador principal, y Lic. Francisco García Roque, asesor del trabajo de investigación “SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE COBRE RECUBIERTAS CON CARBONO, A PARTIR DE $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ y H_2O ” declaramos bajo juramento que este trabajo no ha sido plagiado, ni contiene datos falsos. En caso se demostrará lo contrario, asumo responsablemente la anulación de este informe y por ente el proceso administrativo a que hubiera lugar. Que puede conducir a la anulación del título o grado emitido como consecuencia de este informe.

Lambayeque, 30 de enero de 2020

Nelson Hugo Acuña Chiclayo

Investigador

Lic. Francisco García Roque

Asesor

Agradecimientos

Expreso mi agradecimiento a mi asesor de tesis el Lic. Francisco García Roque, por su guía, apoyo y amistad que he recibido de él.

Un agradecimiento especial a mis padres, Hugo Americo Acuña Peralta y María Elena Chiclayo Domenech; por su guía, ejemplo y apoyo incondicional durante el transcurso de mi vida.

Un gran agradecimiento al profesor Justiniano Quispe Marcatoma, al profesor Carlos Landauro, abrireme las puertas de la UNMSM, además, por sus consejos, apoyo, guía, amistad y oportunidad de realizar este trabajo de investigación y formar parte de la gran familia del Grupo de Investigación de Materia Condensada (GIMC).

Por último, un gran agradecimiento al artífice de todo mi destino, a su guía y protección “GRACIAS DIOS”.

Índice General

Contenido	Pág.
Agradecimientos	v
Lista de tablas	4
Lista de Figuras.....	5
Resumen.....	0
Abstrac	0
Introducción	1
Capítulo 1.....	1
Fundamento teórico	1
1.1 Introducción a las estructuras cristalinas.....	1
1.1.1 Aspectos generales.....	1
1.1.2 Distribución periódica de los átomos.....	2
1.1.3 Simetría de los cristales	2
1.1.4 Sistema de coordenadas cristalográficas y Redes de Bravais.....	2
1.1.5 Planos atómicos e índices de Miller	3
1.2 Procesos de Activación de los Sólidos.....	3
Capítulo 2.....	4
Parte experimental	4
2.1 Materias primas	4

2.1.1	Acetato de cobre	4
2.1.2	Ácido ascórbico	6
2.2	Método de síntesis.....	7
2.2.1	Mecano síntesis.....	7
2.2.2	Descripción del equipo empleado.....	8
2.2.3	Preparación de muestras por reacción mecano-química.....	9
2.2.4	Programación de molino planetario	12
2.3	Proceso de calcinación	12
2.3.1	Proceso I.	12
2.3.2	Proceso II	14
2.4	Técnicas de caracterización.....	15
2.4.1	Difracción de rayos X.....	15
2.4.2	Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total	16
2.4.3	Espectroscopia de UV visible	16
Capítulo 3.....		17
Resultados y Discusión.....		17
3.1	Síntesis de nano-partículas de Cu.....	17
3.2	Estabilidad térmica.....	19
3.2.1	Primer proceso de Calcinación	19
3.2.2	Segundo proceso de calcinación	22

Capítulo 4.....	28
Conclusiones	28
4.1 Conclusiones	28
Capítulo 5.....	29
Recomendaciones	29
5.1 Recomendaciones.....	29
Anexos	34
Estructuras Cristalinas	35
6.1 Estructuras Cristalinas.....	35
6.1.1 Distribución periódica de los átomos.....	37
6.1.2 Simetría de los cristales	39
6.1.3 Grupos espaciales	40
6.1.4 Periodicidad en una dimensión	40
6.2 Sistema de coordenadas cristalográficas y Redes de Bravais	41
6.3 Planos atómicos e índices de Miller.....	44
Mecano Síntesis	46
7.1 Procesos de Activación de los Sólidos.....	46
7.1.1 Procesos de activación térmicos	46
7.2 Procesos mecánicos de activación.....	47
7.3 Mecano Síntesis.....	48

Técnicas de Caracterización	51
8.1 Difracción de rayos X	51
8.1.1 Ley de Bragg.....	51
8.2 Fluorescencia de rayos x	53
8.3 Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF).....	54
8.4 Espectroscopia de UV visible	56
8.4.1 Ley de Beer.....	56

Lista de tablas

Contenidos	Pág.
Tabla 1 Relación masa de reactivos y billas	10
Tabla 2 Relación de masa de reactivos, billas y mililitros de agua	11
Tabla 3 Programación de molino planetario	12
Tabla 4 Primer proceso de calcinación	12
Tabla 5 Segundo proceso de calcinación	14
Tabla 6 Los 7 sistemas cristalinos y sus 14 redes de Bravais	42

Lista de Figuras

Contenido	Pág.
Figura: 1. Difractograma del $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.	5
Figura: 2. Espectro UV del $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.	5
Figura: 3 Difractograma del $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.	6
Figura: 4 Espectro UV del $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.	6
Figura: 5. Sistema de molino planetario de bolas PM 400, marca Resch.	8
Figura: 6 Contenedor de acero inoxidable, billas de acero inoxidable.	8
Figura: 7 Horno de secado de muestras.	9
Figura: 8 Horno tubular.	9
Figura: 9 Muestras de a) ácido ascórbico y b) acetato de cobre.	11
Figura: 10 Muestras obtenidas en el horno “Efisa” a una $T=200^\circ\text{C}$, HA1/4-MH.	13
<i>Figura: 11</i> Muestras HA1/4-MH después del proceso de tamizado.	14
<i>Figura: 12</i> Sistema del segundo proceso (calcinación).	15
Figura: 13 Difractograma HA1/4-MS	18
Figura: 14 Difractograma HA1/4-MH.	19
Figura: 15 Muestra después del tratamiento térmico a $T=200^\circ\text{C}$, por 30 min..	20
Figura: 16 Difractograma HA1/4-MH, $T=200^\circ\text{C}$.	20
Figura: 17 Muestra HA1/6-MH, después del tratamiento térmico a $T=200^\circ\text{C}$,	21
Figura: 18 Difractograma HA1/6-MH, $T=200^\circ\text{C}$	21
Figura: 19 Difractograma HA1/8-MH, $T=200^\circ\text{C}$	22
Figura: 20 Difractograma HA1/4-MH, después de los dos procesos de calcinación	23

Figura: 21 Difractogramas relación de masas 1/4 respectivamente, la relación entre masa de la muestra y masa billas 1/4, 1m de H2O y molienda seca.....	24
Figura: 22 Difractograma de la muestra HA1/4-MH, después de los dos procesos de calcinación y su exposición al medio ambiente por un periodo de 3 meses.....	25
Figura: 23 Espectrometría de UV-visible de la muestra HA1/4-MH (después de los procesos de calcinación y expuestas por 3 meses al medio ambiente).....	26
Figura: 24 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) de la muestra HA1/4-MH (después de los procesos de calcinación y expuestas por 3 meses al medio ambiente).....	27
Figura: 25 Dos formas cristalinas generadas mediante el apilamiento de moléculas de Haiüy.	36
Figura: 26 Red espacial	37
Figura: 27 a) Celda primitiva en el espacio tridimensional. b) La cara ABC corta a los ejes de coordenadas en un número entero de segmentos	38
Figura: 28 Arreglo unidimensional de puntos ó átomos distribuidos equidistantemente a lo largo de una dirección horizontal. La cadena se distribuye de la siguiente manera: (a) átomos del mismo tipo, (b) átomos diferentes, (c) dos átomos juntos, obedeciendo todos ellos a simetría de traslación.....	41
Figura: 29 Se muestran las 14 redes de Bravais en el espacio tridimensional (3D).....	43
Figura: 30 Red bidimensional mostrando distintas familias de planos reticulares.	44
Figura: 31 Clasificación de los procesos de activación de los sólidos.....	46
Figura: 32 Esquema de un sistema mecano-síntesis planetario. ωv y ωp	49
Figura: 33. Representación de una bola dentro del vial sin polvo (I) y con recubrimiento de polvo sobre las bolas y las superficies..	49

Figura: 34. Representación de la formación de los compuestos, cuando se parte de una mezcla inicial de polvos elementales A y B.	50
Figura: 35. Difracción de rayos X producida por un cristal	52
Figura: 36. Espectro de absorción de rayos X para el plomo y la plata	53
Figura: 37. Reflexión y refracción de un haz de rayos X en función de los índices de refracción n de los medios que atraviesa.	54
Figura: 38. Atenuación de una radiación con una potencia inicial P_0	56
Figura: 39. Pérdidas por reflexión y dispersión.....	57

Resumen

En el presente trabajo de tesis mostramos los resultados experimentales de la síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre recubiertas por estructuras de carbono; partiendo de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ y H_2O . El proceso de nano estructuración se realizó por el método de molienda energética para las muestras HA1/4, HA1/6 y HA1/8; el recubrimiento se da por medio de dos procesos de calcinación. La caracterización estructural se llevó a cabo por la técnica de difracción de rayos X, espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) y espectrometría de UV-visible. Los resultados de difracción de rayos X, muestran la formación de estructuras cristalina de alta calidad de C-Cu en forma de Cu metálico puro. Se determinó un tamaño de grano promedio de 59.51 nm. El resultado de TXRF la cual se aplicó a la muestra HA1/4-MH después de estar expuesta al aire a condiciones ambientales por un periodo de 3 meses, identifica C-Cu en forma de Cu metálico puro. En el análisis de espectrometría de UV-visible no se pudo identificar el plamón.

Abstrac

This thesis work demonstrates the experimental results of the synthesis and characterization of copper nanoparticles coated by carbon structures, starting from Cu (CH₃COO)₂, C₆H₈O₆ and H₂O. The nano structuring process was carried out by the energy grinding method for samples HA 1/4, HA1/6 and HA1/8; The coating is given by means of two calcination processes. Structural characterization was carried out by the technique of X-ray diffraction, total reflection X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF) and UV-visible spectrometry. The results of X-ray diffraction show the formation of high-quality crystalline structures of C-Cu in the form of pure metallic Cu. An average grain size of 59.51 nm was determined. The result of TXRF, which was applied to the HA1/4-MH sample after being exposed to air at ambient conditions for a period of 3 months, identifies C-Cu in the form of pure metallic Cu. By last, UV-visible spectrometry analysis, the copper nanoparticles plasmon coated by carbon structure was not identified.

Introducción

En los últimos 20 años el desarrollo de nuevas tecnologías ha tenido un crecimiento exponencial, causando gran impacto en diversos sectores de la sociedad, tal como, economía, medicina, metalurgia, tecnología, entre otros. La ciencia de los materiales está dirigida hacia la obtención de materiales novedosos, con propiedades específicas para una aplicación determinada.

Hoy en día, el interés científico se centra en la producción de nanopartículas de metales; esto debido a su aplicación en diversos campos, tales como, la optoelectrónica, mecánica, ópticas, catálisis y medios de degradación magnética o microelectrónica; por ejemplo, las tintas conductoras (consideradas como el factor más crítico), y las suspensiones de nanopartículas de metal, parecen ser los candidatos más probables para la preparación de tintas conductoras, debido a su alta conductividad y excelentes propiedades no oxidantes. Las nanopartículas de metales nobles, como la plata y el oro, hasta ahora han sido los objetos de investigación más activos en los últimos años.

En la actualidad, se conocen varios métodos que permiten preparar estas nanopartículas, tales como, deposición de vapor metálico, la reducción electroquímica, la reducción radio lítica, la descomposición térmica, la atrición mecánica y la reducción química [14]. En la presente investigación se utiliza el método de molienda mecánica, la cual es considerada una de las más eficaces controlando el tamaño de grano de la muestra en estudio, lo cual proporciona la posibilidad de mejorar sus propiedades físicas.

En paralelo se vienen realizando investigaciones en el encapsulamiento de nanopartículas metálicas en clústeres de carbono, atrayendo el interés la morfología de estas jaulas de carbono,

como es el crecimiento de las estructuras alrededor de las partículas metálicas y por supuesta la promesa tecnológica que traerá su aplicación [12]. Esto se debe, que al trabajar con partículas metálicas a escala nanométricas estas al ser expuestas al ambiente tienden a oxidarse en cuestión de minutos.

Las propiedades físicas dependen de la periodicidad, simetría del material, su estequiometría y el tamaño de grano del material. Para desarrollar un material con propiedades físicas específicas se necesita controlar su composición química y su microestructura. Muchos nuevos materiales que se han encontrado se estudiaron empezando con una fase conocida y variando sistemáticamente su estequiometría; además, de tener el control de su microestructura, lo que da lugar a un nuevo material con propiedades físicas específicas.

El objetivo principal de esta tesis es **recubrir las nanopartículas de cobre en estructuras de carbono**. Este estudio se centra primero en sintetizar nanopartículas de cobre por el método de molienda energética, a partir de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ y H_2O ; dónde se espera que a partir del acetato de cobre se obtenga las nanopartículas de Cu, y, por otro lado, el carbono obtenido del ácido ascórbico se manifieste en formas de jaulas alrededor del cobre; esto permitirá evitar la oxidación instantánea de las nanopartículas de cobre al ser expuestas al medio ambiente. Con el fin de caracterizar la calidad estructural, se realizan medidas de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) y Espectrometría de UV-visible.

Para este propósito se organiza la tesis de la siguiente manera. En el capítulo 1 se presenta los aspectos fundamentales de estructuras cristalinas, distribución periódica de átomos, simetría de cristales, grupos espaciales, sistemas de coordenadas cristalográficas y redes de Bravais, planos atómicos e índices de Miller y procesos de Activación de los Sólidos, entre los que destacamos, procesos de activación térmicos y procesos mecánicos de activación. El capítulo 2

presenta los detalles experimentales y fundamentos de las técnicas de caracterización comentadas. En el capítulo 3 detallamos los resultados y sus respectivas discusiones. En el capítulo 4 resumimos las conclusiones. Por último, el capítulo 5 se proponen recomendaciones para futuras investigaciones.

Capítulo 1

Fundamento teórico

1.1 Introducción a las estructuras cristalinas

1.1.1 Aspectos generales

En sus inicios la cristalografía era una pequeña rama de la mineralogía; esto hasta fines del siglo XIX cuando logra su independencia. La cristalografía es la ciencia de los cristales¹ que estudia su origen, forma externa, estructura interna, sus propiedades físicas y la interacción con la radiación [18]. La palabra cristal proviene del griego *krustallas* el cual significa solidificado por enfriamiento [10].

Haüy, llegó a la conclusión que se podría construir cristales mediante el apilamiento de paralelepípedos sencillos tales como cubos, prismas o romboedros, esto plasma el concepto actual de los cristales² [10,18].

¹ Cristal, es todo sólido que presenta un patrón discreto de puntos, por ejemplo el diagrama de Laue.

² La concepción actual de los cristales se describe como el resultado de la repetición de un motivo formado por átomos, iones o moléculas.

1.1.2 Distribución periódica de los átomos

La estructura de todo cristal se puede describir en función de una red, con un grupo de átomos ligados a cada punto de esta.

Cuando una base,¹ se repite en el espacio forma una estructura cristalina. Para definir una red² se necesitan sus tres vectores de traslación fundamentales a_1 , a_2 y a_3 ; los cuales son no coplanares [15].

$$r' = r + u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3 \quad (1)$$

u_1, u_2 y u_3 son números enteros y arbitrarios. Una estructura cristalina, se obtiene cuando se une, una base de átomos de formas idénticas a todos los puntos de la red.

$$red + base = estructura cristalina \quad (2)$$

1.1.3 Simetría de los cristales

Un cristal, posee simetría si las caras y aristas homogéneas se repiten; los cristales tienen una simetría puntual a diferencia de la simetría espacial propias de las redes cristalinas, cuyo elemento fundamental es una simetría de traslación.

1.1.4 Sistema de coordenadas cristalográficas y Redes de Bravais

La descripción de los cristales depende de un sistema de coordenadas tridimensional, el cual está relacionado con la simetría del cristal; los ejes de coordenadas por lo general coinciden con las aristas de la celdilla elemental, la cual se caracteriza por los parámetros, $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. [21].

¹Base es el grupo de átomos ligados a la red.

²Red es una distribución periódica regular de puntos en el espacio.

1.1.5 Planos atómicos e índices de Miller

Es posible caracterizar un plano en el espacio tridimensional, para esto introduciremos los llamados índices de Miller, los cuales están representados por las letras h , k y l . Así mismo, solo poseen valores enteros; los índices de Miller permiten identificar la posición y orientación del plano cristalino con respecto de los ejes cristalográficos [21].

1.2 Procesos de Activación de los Sólidos

Los procesos de activación buscan transferir a los sólidos propiedades especiales tales como: catalizadores, absorbentes o puzolanas. Los principales procesos de activación de sólidos son: térmico, químico y mecánico.

Hasta este punto se presentó un resumen sobre los aspectos fundamentales de la cristalografía convencional, lo cual será de mucha utilidad para el desarrollo de este proyecto de investigación; para más información consultar el capítulo dedicado a estructuras cristalinas adjuntado en los anexos. A continuación, se presentan conceptos básicos sobre la activación de los sólidos y mecano síntesis.

Capítulo 2

Parte experimental

El presente capítulo está subdividido en tres partes. La primera; donde se realiza una breve descripción sobre los reactivos y/o materias primas utilizadas en la síntesis de las muestras. La segunda; abarca el método de síntesis. Por último; se realiza una breve descripción de las técnicas que fueron empleadas en la caracterización de muestras producidas.

2.1 Materias primas

La producción de nanopartículas de cobre se realiza a partir de óxidos de cobre, carboxilato de hidracina de cobre, acetilacetonato de cobre, entre otros; en nuestro caso utilizamos en acetato de cobre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y ácido ascórbico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

2.1.1 Acetato de cobre

2.1.1.1 Descripción

El reactivo químico Acetato de Cobre $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ de 99.2% de pureza, fue utilizado como fuente de cobre, y ha sido suministrado por FISHER CHEMICALS. En la figura 1 se observa su difractograma, y la figura 2 muestra su espectro UV.

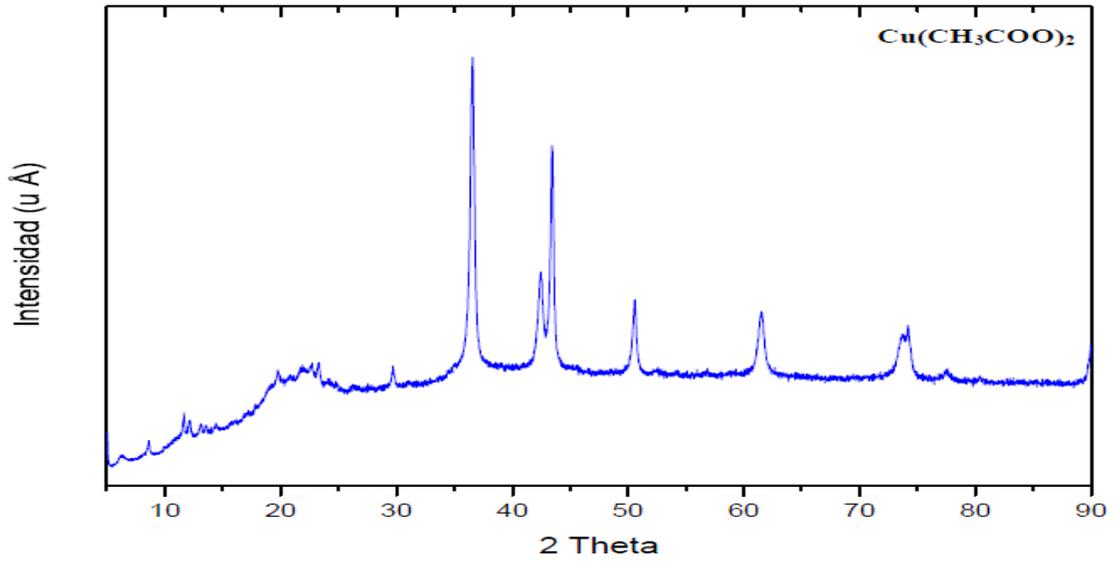


Figura: 1. Difractograma del $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Los picos más altos indica el acetado de cobre. Fuente Elaboración y Formulación propia

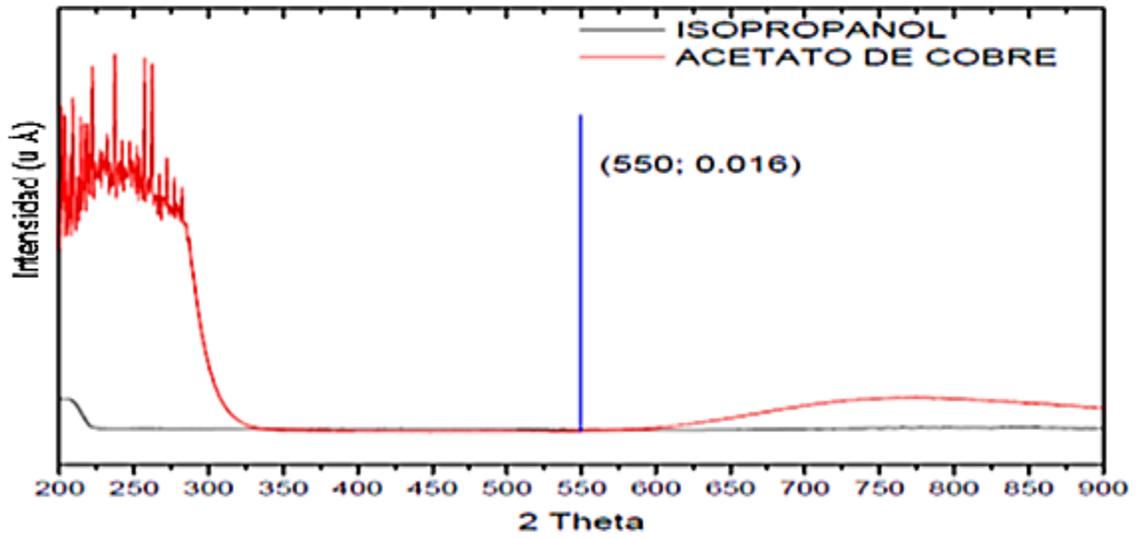


Figura: 2. Espectro UV del $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Fuente Elaboración y Formulación propia.

2.1.2 Ácido ascórbico

2.1.2.1 Descripción

El reactivo químico ácido ascórbico $C_6H_8O_6$ de 99.2% de pureza, fue utilizado como fuente de carbono y ha sido suministrado por FISHER CHEMICALS. En la figura 3 se observa su difractograma y en la figura 4 se expone su espectro UV.

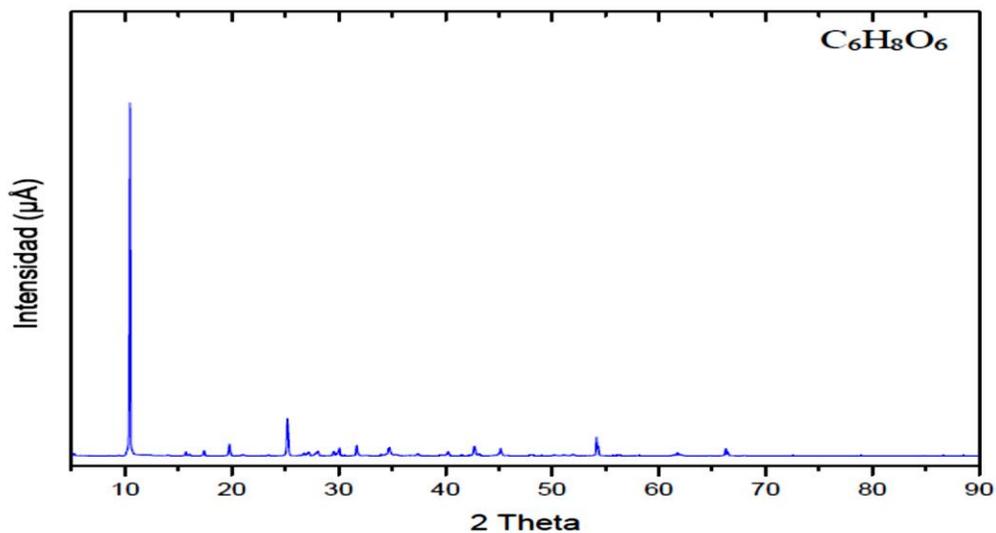


Figura: 3 Difractograma del $C_6H_8O_6$. El pico en la posición 10.13 indica la presencia del ácido ascórbico.

Fuente Elaboración y Formulación propia.

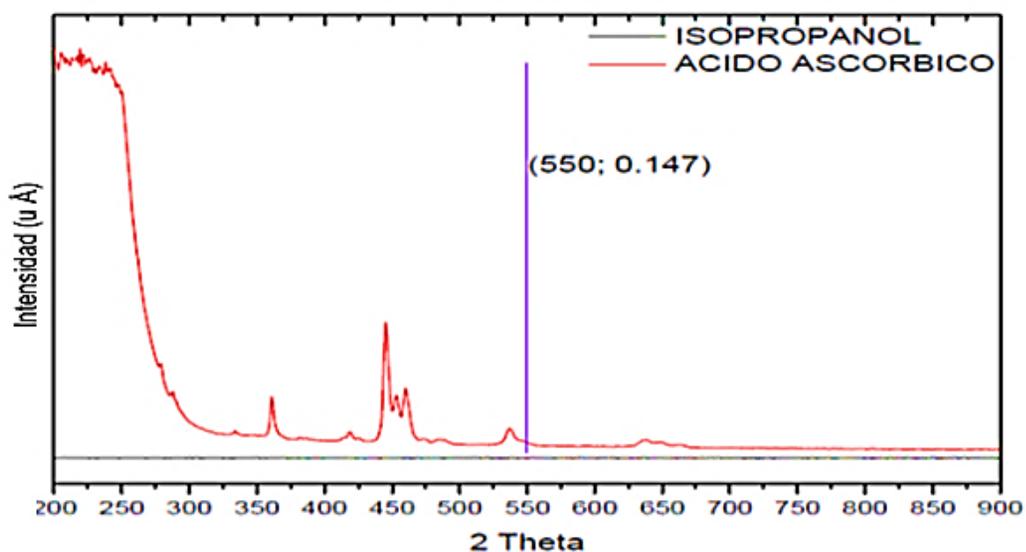


Figura: 4 Espectro UV del $C_6H_8O_6$. Fuente Elaboración y Formulación propia.

2.2 Método de síntesis

2.2.1 Mecano síntesis

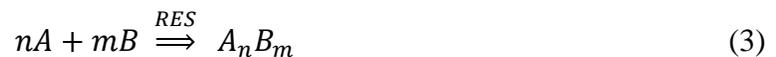
Mecano síntesis es considerada una técnica “a frio”, debido a que se basa fundamentalmente en reacciones de estado sólido, producidas por procesos de difusión atómica ultra rápidos [1,4,23]. Para desarrollar la técnica de mecano síntesis, en el mercado solo existen dos tipos de equipos, estos son: sistemas planetarios y sistemas vibrantes. En la presente investigación emplearemos un sistema planetario.

2.2.1.1 Elementos básicos del proceso

Mecano síntesis es un método donde se pueden producir.

- “Partícula compuesta” de polvo metálico con una microestructura controlada.
- Soluciones sólidas extendidas super saturadas.
- Soluciones sólidas amorfas.
- Materiales metálicos nanoestructurados.
- Materiales metálicos nano vítreos.

La mecano síntesis a partir de, polvos metálicos elementales. Se observa una partícula compuesta como resultado de la aplicación mecánica sobre una mezcla de metales puros A y B. casi siempre se produce una fase de deformación plástica, donde se definen las interfaces de los metales A-B. Con las condiciones de temperatura y presión adecuadas se produce una RES¹ [4,5,7,9].



¹ RES se refiere a Reacción de Estado Sólido.

En este capítulo se ha presentado información sustancial sobre la activación de los sólidos; una información más detallada se expone en el anexo concerniente a mecano síntesis.

2.2.2 Descripción del equipo empleado

La preparación de muestras mediante el método de mecano síntesis, se realizó mediante un sistema de molino planetario de bolas PM 400, marca Resch, (ver figura 5) y un contenedor de acero inoxidable (ver figura 6).

2.2.2.1 Características del contenedor

Contenedor de acero inoxidable de 500ml con superficie interior ovalado, junto con 24 billas de acero inoxidable de 0.5Ømm.



Figura: 5. Sistema de molino planetario de bolas PM 400, marca Resch. Fuente Elaboración y Formulación propia

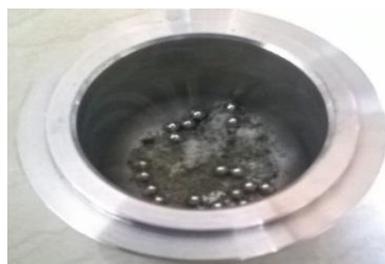


Figura: 6 Contenedor de acero inoxidable, billas de acero inoxidable de 0.5 Ø mm. Fuente Elaboración y Formulación propia

Para el proceso de calcinación, se empleó un horno de secado muestras marca Efisa (ver figura 7), el cual llega hasta los 300°C y, por último, un horno tubular de la marca Vecstar Ltd. (ver figura 8)



Figura: 7 Horno de secado de muestras. Fuente Elaboración y Formulación propia.



Figura: 8 Horno tubular. Fuente Elaboración y Formulación propia

2.2.3 Preparación de muestras por reacción mecano-química

La descripción del proceso de la preparación de muestras de nanopartículas de cobre recubiertas con carbono a partir de $C_6H_8O_6$, $Cu(CH_3COO)_2$, y H_2O , se presentan en el siguiente orden:

Preparación de nanopartículas de cobre y carbono (Cu, C) por molienda seca; se realizó en el contenedor de acero inoxidable de 500ml.

Preparación de nanopartículas de cobre y carbono (Cu, C, H_2O) por molienda húmeda; se realizó en el contenedor de acero inoxidable de 500ml.

2.2.3.1 Preparación de nanopartícula de cobre por molienda seca

A continuación, se presentan en (tabla 1) la relación de masa del $C_6H_8O_6$, $Cu(CH_3COO)_2$ y la masa de billas.

Tabla 1
Relación masa de reactivos y billas

Muestra	C ₆ H ₈ O ₆ mg	Cu(CH ₃ COO) ₂ mg	Billas mg	Relación muestra/billas
HA1/4-MS	2000	500	10000	1/4
HA1/6-MS	1530,6	256	10719,6	1/6
HA1/8-MS	800	100	7200	1/8

Relación de masa del C₆H₈O₆, Cu(CH₃COO)₂ y la masa de billas en molienda seca. Fuente Elaboración y Formulación propia

Se procedió pensando 2000mg de ácido ascórbico, 500mg de acetato de Cu y 10000mg de masa en billas de 0.5mm de diámetro; posteriormente se coloca los reactivos y las billas en un contenedor de acero inoxidable; el cual será colocado en el molino planetario, para el proceso de molienda. Procedimientos similares se realizó para relaciones de masas 1/6 y 1/8 (ver figura 9).

2.2.3.2 Preparación de nanopartícula de cobre por molienda húmeda

Las relaciones con respecto a la molienda humedad se presentan en (tabla 2) la relación de masa de C₆H₈O₆, Cu(CH₃COO)₂, la masa de billas y la proporción de agua [9].

Tabla 2
Relación de masa de reactivos, billas y mililitros de agua

Muestra	$C_6H_8O_6$ mg	$Cu(CH_3COO)_2$ mg	Billas mg	H_2O ml	Relación muestra/billas
HA1/4-MH	2000	500	6000	1	1/4
HA1/6-MH	3000	500	21000	1.4	1/6
HA1/8-MH	1600	200	14400	0.72	1/8

Relación de masa de $C_6H_8O_6$, $Cu(CH_3COO)_2$, la masa de billas, molienda humedad. Fuente Elaboración y Formulación propia.

Se procedió pensando 2000 mg de ácido ascórbico, 500 mg de acetato de Cu, 6000 mg de masa en billas de 0.5mm de diámetro y 1 ml de Agua destilada; posteriormente se coloca los reactivos y las billas en un contenedor de acero inoxidable, el cual será colocado en el molino planetario, para el proceso de molienda. Procedimientos similares se realizó para relaciones de masas 1/6 y 1/8



Figura: 9 Muestras de a) ácido ascórbico y b) acetato de cobre respectivamente. Fuente Elaboración y Formulación propia.

2.2.4 Programación de molino planetario

La programación del molino planetario se basó en el estudio de mecano síntesis [24].

Tabla 3
Programación de molino planetario

Tiempo	Velocidad (rpm)	Intervalos
1:00:18	200	10 minutos

Programación de molino planetario. Fuente Elaboración y Formulación propia.

El producto es retirado con cuidado, para ser colocado en una luna de reloj; posteriormente se dirige al proceso de calcinación.

2.3 Proceso de calcinación

2.3.1 Proceso I.

Tabla 4
Primer proceso de calcinación

Horno	Temperatura	Tiempo	Enfriamiento
HA1/4-MH	200°C	30'	Ambiente
HA1/6-MH	200°C	30'	Ambiente
HA1/8-MH	200°C	30'	Ambiente

Primer proceso de calcinación (secado) de las muestras de molienda humedad, temperatura 200°C. Fuente. Elaboración y Formulación propia.

A continuación, se presentan las muestras obtenidas en el horno “Efisa”, después del proceso de secado, las muestras se realizaron en condiciones normales y se enfriaron a temperatura ambiente. (ver figura 10) [9, 13]



Figura: 10 Muestras obtenidas en el horno “Efisa” a una $T=200^{\circ}\text{C}$, HA1/4-MH se observa en a), HA1/6-MH se aprecia en b), HA1/8-MH imagen en c) y muestra un corte de HA1/4-MH en d). Fuente Elaboración y Formulación propia.

Las muestras son retiradas y llevadas para su nano estructuración, por medio de mortero; para luego, realizar un análisis DRX. (ver figura 11) [9, 13]



Figura: 11 Muestras HA1/4-MH después del proceso de tamizado. Fuente Elaboración y Formulación propia.

2.3.2 Proceso II

Tabla 5
Segundo proceso de calcinación

Horno Tubular					
Muestra	Temperatura	Tiempo	Paso	Atmosfera	Temperatura
				Ar	Enfriamiento
HA1/4-MH	600°C	3 horas	10°C/min	Si	Ambiente
HA1/6-MH	600°C	3 horas	10°C/min	Si	Ambiente
HA1/8-MH	600°C	3 horas	10°C/min	si	Ambiente

Segundo proceso de calcinación (recubrimiento de nanopartículas de cobre por estructuras de carbono), con relación a las muestras de molienda humedad, temperatura 600°C. Fuente Elaboración y Formulación propia

A continuación, se presenta el sistema armado para el presente proceso, (ver figura 12)



Figura: 12 Sistema del segundo proceso (calcinación). Fuente Elaboración y Formulación propia.

2.4 Técnicas de caracterización

En la presente sección, detallaremos las distintas técnicas empleadas en la caracterización de las muestras sintetizadas, las cuales son: Difracción de rayos X, espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total y Fluorescencia de rayos X [5, 7, 13].

2.4.1 Difracción de rayos X

La interacción del vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que penetran originan una dispersión. Al dispersar los rayos X, se originan interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, por presentar el mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Originando una difracción.

2.4.2 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total

La variación geométrica del sistema Fuente-Muestra-Detector que diferencia la TXRF respecto a la EDXRF convencional, introduce drásticas consecuencias en aspectos tanto físicos como analíticos, que la diferencian de las técnicas espectro métricas de rayos X convencionales. El trabajar en condición de reflexión total, lleva implícita la generación de un campo de ondas estacionario (XSW), sobre la superficie del reflector porta muestras, responsable de las características únicas que ofrece la técnica de TXRF [11].

2.4.3 Espectroscopia de UV visible

La espectroscopia de absorción molecular se basa en una medida de la transmitancia T , o de la absorbancia A , de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un camino óptico de b cm. Normalmente, la concentración c de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como representa la ecuación.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon bc \quad (4)$$

Esta ecuación es una representación matemática de la Ley de Beer.

Para mayor información sobre las técnicas de caracterización empleadas, se recomienda revisar el anexo referente al capítulo de técnicas de caracterización.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

A continuación, se presentan los resultados obtenidos por los procesos de molienda seca y humedad; a partir, de los reactivos $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ y $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, mezclado en un contenedor de acero inoxidable, con billas de acero de 0.5 mm de diámetro, para la síntesis de nanopartículas de cobre y el encapsulamiento de las mismas en estructuras de carbono.

3.1 Síntesis de nanopartículas de Cu

A continuación, mostramos los resultados y discusión, de la síntesis de nanopartículas de cobre por molienda seca.

En primer lugar; analizamos la muestra HA1/4-MS, a partir de los datos mostrados en la tabla 1. Después de la molienda seca, programación de molino tabla 3, la muestra resulta con coloración marrón y ser higroscópica; por lo cual es secada al vacío, tamizada y llevada para su análisis de DRX. El difracto grama, ver figura 13, muestra la presencia de las fases cristalinas del Cu-111 y Cu-200, así como, la presencia de CO_2 y otros ácidos. Este resultado muestra la formación de nanopartículas de Cu en dos fases cristalinas y la presencia de óxido. Los picos entre 10° a 25° así como de 30° a 40° obedecen a material no cristalino, no pudieron ser identificados; la muestra resulta ser inestable, se oxida rápidamente, aproximadamente en 5 min.

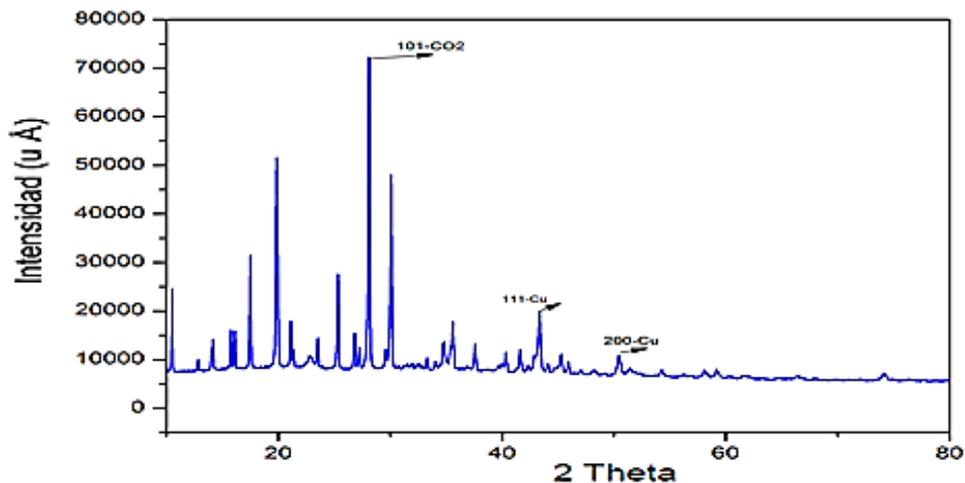


Figura: 13 Difractograma HA1/4-MS se observa la fase cristalina de Cu-111, Cu-200 en coexistencia con CO2. Fuente Elaboración y Formulación propia.

En segundo lugar, al desarrollar las muestras HA1/6-MS y HA1/8-MS, a partir de los datos proporcionados en la tabla 1. El análisis DRX no pudo ser realizado, por ser altamente higroscópica.

A continuación, mostramos los resultados y discusión, de la síntesis de nanopartículas de cobre por molienda húmeda, los parámetros de muestran en la tabla 2.

En primer lugar; analizamos la muestra HA1/4-MH, a partir de los datos mostrados en la tabla 2. Después de la molienda húmeda, programación de molino tabla 3, la muestra resulta con coloración marrón; su secado se realizó al vacío, se tamizó, y analizada en DRX. El difractograma, ver figura 14, se observa la identificación de cobre metálico Cu-111 y Cu-200, además, la disminución de las intensidades de los cuasi cristales entre 0° y 40°, la muestra es ligeramente higroscópica, la muestra es inestable, se oxidada lentamente, aproximadamente en 30 min.

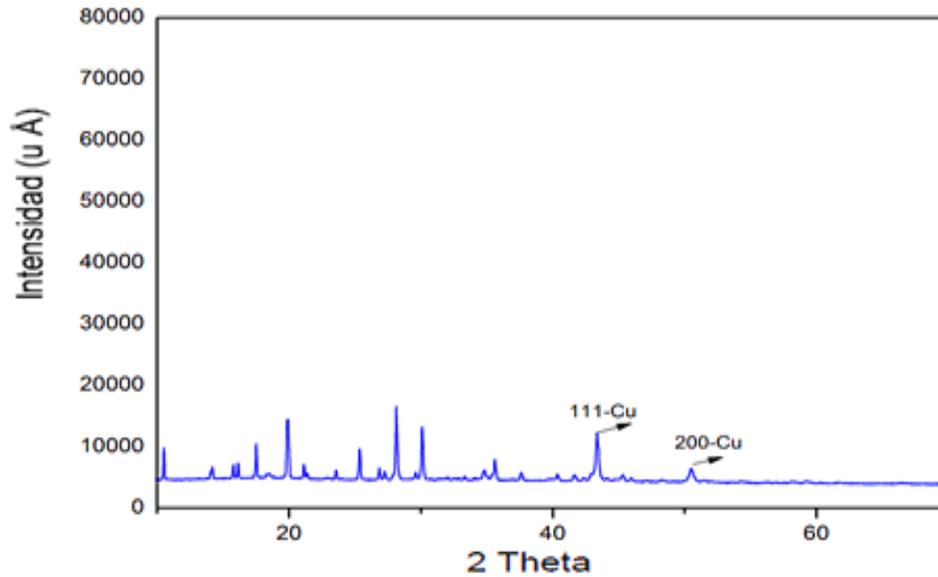


Figura: 14 Difractograma HA1/4-MH, se observa la fase cristalina de Cu-111, Cu-200. Fuente Elaboración y Formulación propia

3.2 Estabilidad térmica

3.2.1 Primer proceso de Calcinación

Para este primer paso, se utilizó un horno de secado de muestras marca EFISA, se programó a $T=200^{\circ}\text{C}$, por 30 minutos. En la figura 15 se presenta la muestra después del tratamiento térmico, la muestra HA1/4-MH. A continuación, se presenta el análisis de DRX de la misma muestra donde se identifican la presencia de cobre metálico, la ausencia de carburos y óxidos. (ver figura 16) [16, 24, 25].



Figura: 15 Muestra después del tratamiento térmico a $T=200^{\circ}\text{C}$, por 30 min. Fuente Elaboración y Formulación propia.

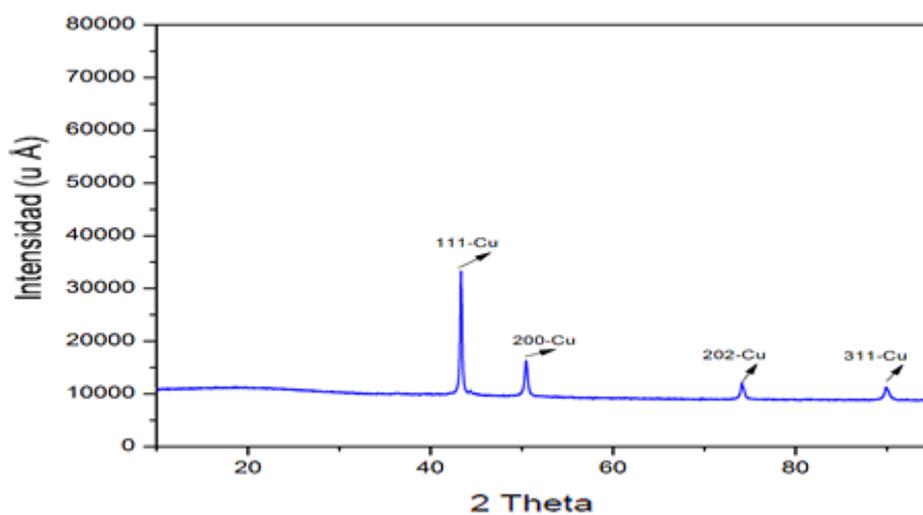


Figura: 16 Difractograma HA1/4-MH, $T= 200^{\circ}\text{C}$, se observa la presencia de las fases cristalinas de Cu-111, Cu-200, Cu-202, Cu-311. Fuente Elaboración y Formulación propia.

Los resultados observados, muestran la presencia de las fases cristalinas del Cu-111, Cu-200, Cu-202 y Cu-311.

A continuación, se programa el horno de secado de muestras marca EFISA, a $T=200^{\circ}\text{C}$, por 30 minutos; la muestra HA1/6-MH es analizada. Se presenta la muestra salida del horno (ver figura 17); su análisis de DRX, donde apreciamos la presencia de cobre metálico, de la misma

manera se nota la ausencia de óxidos y carburos. Además, entre 20° y 30° se aprecia un pico el cual, de material no cristalino, se observaron patrones similares para estructuras amorfas, (ver figura 18).



Figura: 17 Muestra HA1/6-MH, después del tratamiento térmico a $T=200^\circ\text{C}$, por 30 min. Fuente Elaboración y Formulación propia.

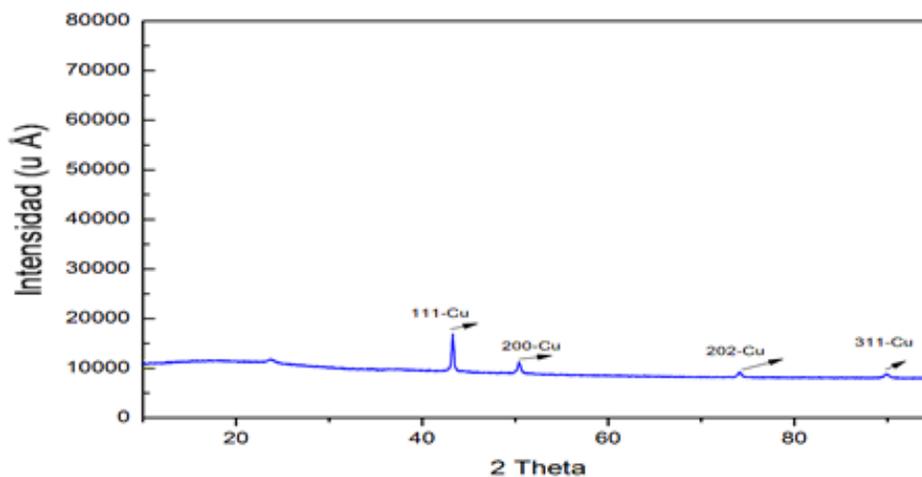


Figura: 18 Difractograma HA1/6-MH, $T=200^\circ\text{C}$, se aprecian las fases cristalinas de Cu-111, Cu-200, Cu-202, Cu-311. Fuente Elaboración y Formulación propia.

Se programa el horno de secado de muestras marca EFISA, a $T=200^\circ\text{C}$, por 30 minutos para la muestra HA1/8-MH. En la figura 19 se presenta la muestra su análisis de DRX; en dónde apreciamos la existencia de cobre metálico, la ausencia de carburos, óxidos. Además, entre 20°

y 30° se aprecia un pico el cual, de material no cristalino, se observaron patrones similares para estructuras amorfas [16, 24, 30].

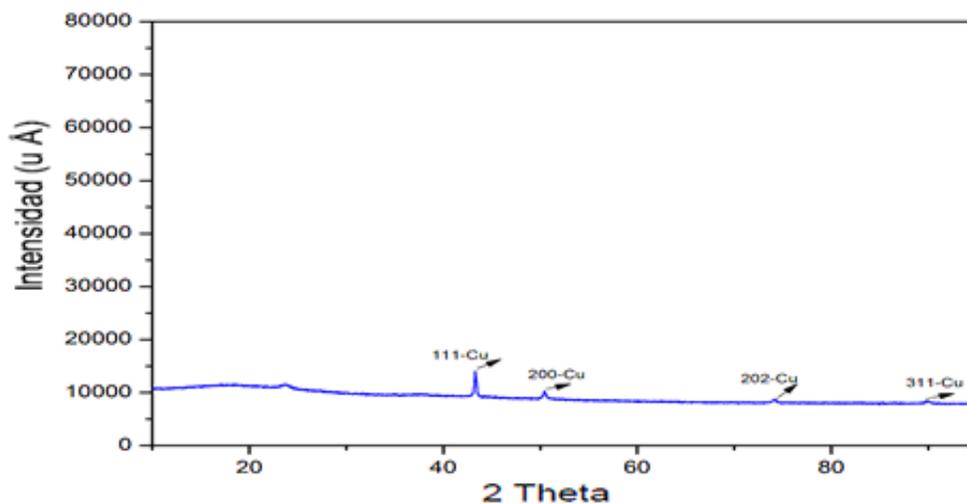


Figura: 19 Difractograma HA1/8-MH, después del primer tratamiento térmico se observa las fases cristalinas de Cu-111, Cu-200, Cu-202, Cu-311. Fuente Elaboración y Formulación propia.

3.2.2 Segundo proceso de calcinación

Se utilizó un horno tubular de la marca Vecstar Ltd., se programó a $T=600^{\circ}\text{C}$ [12,16], por 3 horas, paso de 0.02, sistema hermético. La muestra HA1/4-MH (después del primer proceso de calcinación). En la figura 20 se presenta su análisis de DRX. Aquí apreciamos la presencia de cobre metálico, así como la ausencia de grafito y óxidos [25, 30].

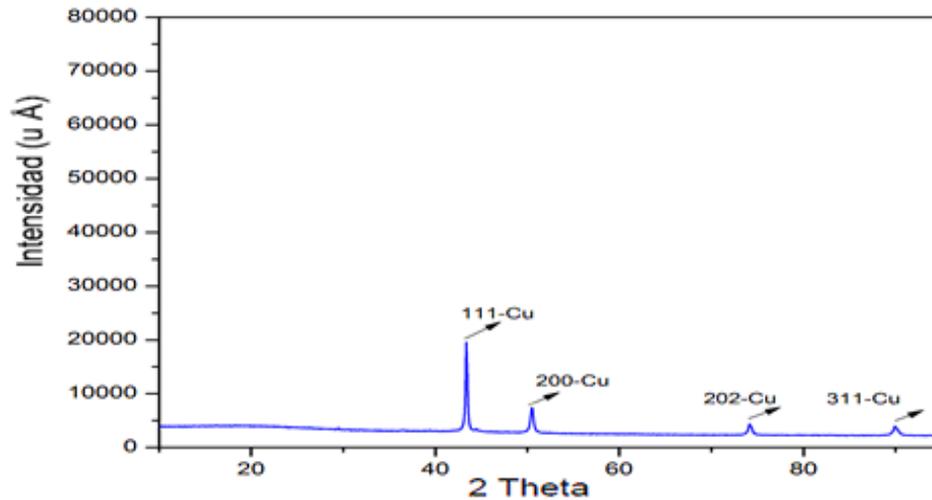


Figura: 20 Difractograma HA1/4-MH, después de los dos procesos de calcinación (segundo proceso de calcinación $T=600^{\circ}\text{C}$, tiempo 3 horas, paso de 0.02), se observa la fase cristalina de Cu-111, Cu-200, Cu-202, Cu-311. Fuente Elaboración y Formulación propia.

A continuación, en la figura 21, comparamos las muestras con relación de masas 1/4 respectivamente, la relación entre masa de la muestra y masa billas 1/4, 1ml de H_2O , en atmosfera de Ar. Entre la molienda seca, humedad, a temperatura de 200°C y temperatura de 600°C (HA1/4-MS y HA1/4-MH). Donde se observa la presencia constante de cobre metálico.

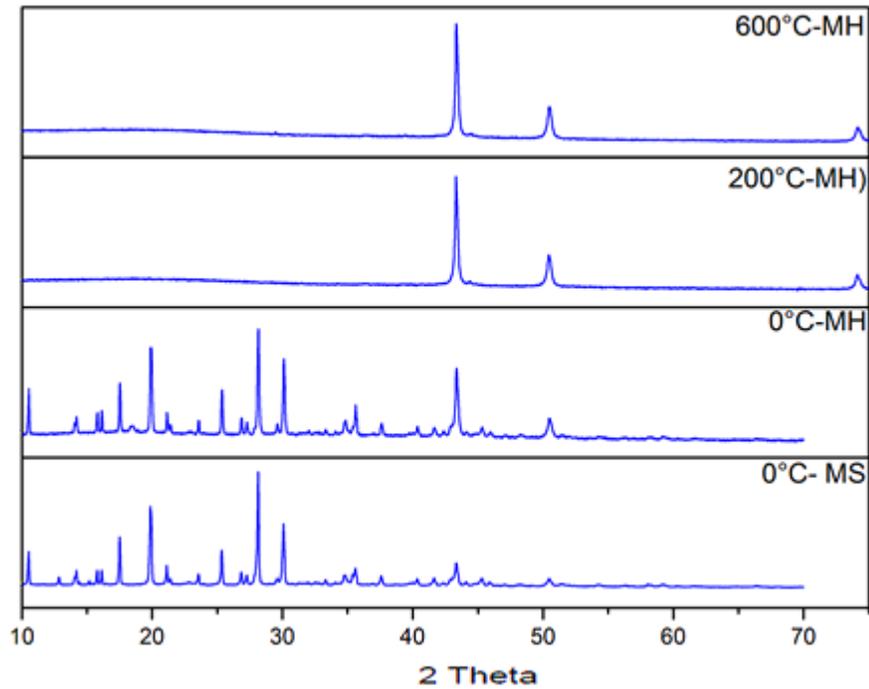


Figura: 21 Difractogramas relación de masas 1/4 respectivamente, la relación entre masa de la muestra y masa billas 1/4, 1m de H₂O y molienda seca. Fuente Elaboración y Formulación propia.

La muestra HA1/4-MH después de los dos procesos de calcinación es expuesta al ambiente por un periodo de 3 meses, posteriormente se realizó a dicha muestra su análisis DRX el cual se muestra a continuación (ver figura 22).

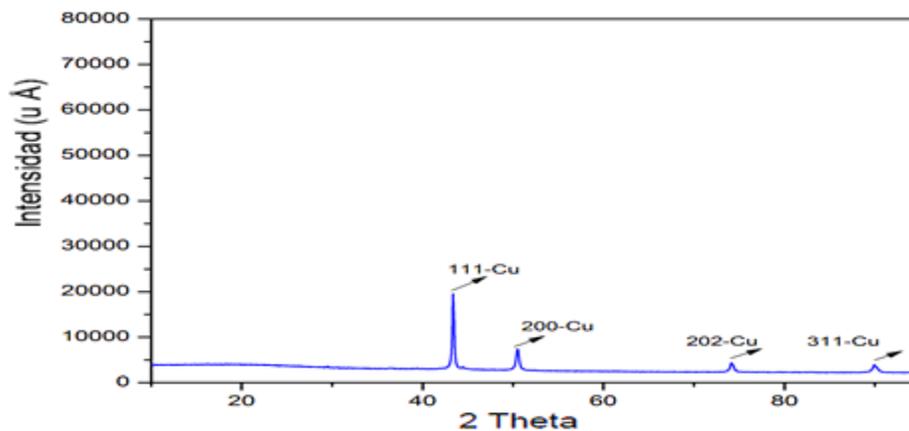


Figura: 22 Difractograma de la muestra HA1/4-MH, después de los dos procesos de calcinación y su exposición al medio ambiente por un periodo de 3 meses. Fuente Elaboración y Formulación propia.

El análisis DRX, identifica al Cu en sus fases cristalinas en forma pura, Cu-111, Cu-200, Cu-202 y Cu-311; así como la inexistencia de óxidos y carburos, además, vemos que no existe reactividad de la muestra con el oxígeno al ser expuestas al aire a temperatura ambiente [30].

El tamaño de grano promedio de las muestras es de 59.51nm, para el cual se utilizó como corundum¹, el óxido de aluminio ya que no proporciona aportes significativos, es decir su resultado solo concentra desviaciones originales del instrumento, a diferencia de otras muestras magnéticas o fluorescentes [25, 30].

Los resultados de espectrometría de uv-visible de la muestra HA1/4-MH (después de los procesos de calcinación y expuestas por 3 meses al medio ambiente), no proporciono identificación alguna del plasmón² esperado; se utilizó como solvente, alcohol, agua destilada, Ac. Nítrico, benceno sin obtener resultado alguno (ver figura 23).

¹ Corundum es la calibración desarrollada, para realizar un refinamiento.

² Plasmón es una cuasi partícula de un metal, con una nube electrónica en estado excitado.

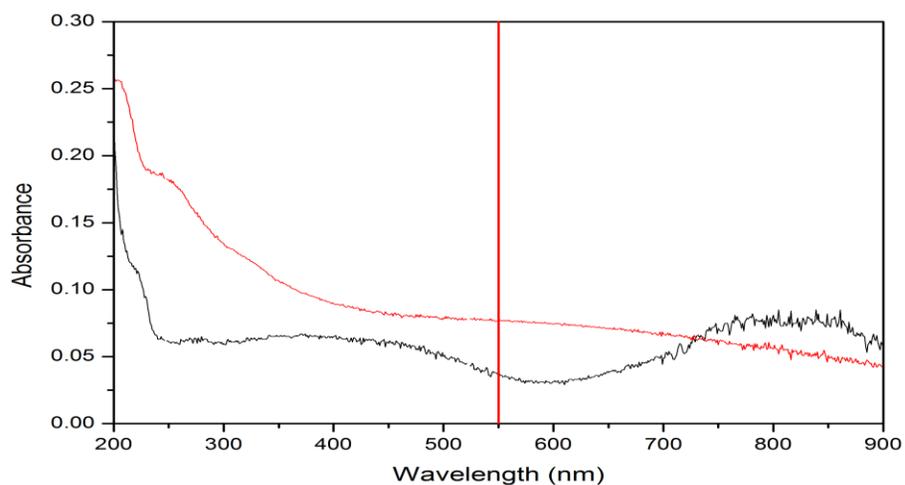


Figura: 23 Espectrometría de UV-visible de la muestra HA1/4-MH (después de los procesos de calcinación y expuestas por 3 meses al medio ambiente. Fuente Elaboración y Formulación propia.

Los resultados de Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) aplicada para la muestra anterior, donde se aprecia la existencia de Cu puro; recordamos que esta prueba no puede identificar elementos como el carbono. Lo que quiere decir que las nanopartículas de cobre están recubiertas por estructuras de carbono, evitando así su oxidación. (ver figura 24) [24, 26]

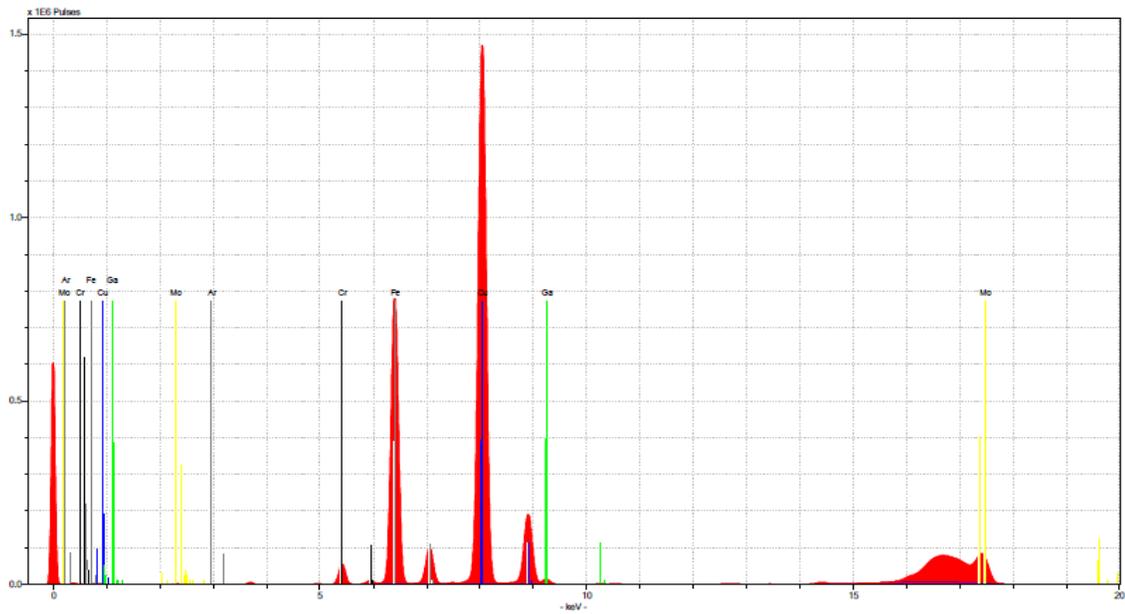


Figura: 24 Espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) de la muestra HA1/4-MH (después de los procesos de calcinación y expuestas por 3 meses al medio ambiente. Fuente Elaboración y Formulación propia

Capítulo 4

Conclusiones

4.1 Conclusiones

Los resultados de la síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre recubiertas en estructuras de carbono mediante las técnicas de molienda mecánica y estabilidad térmica permiten llegar a las siguientes conclusiones.

Para sintetizar nanopartículas de cobre, resulta ser eficiente la molienda humedad; los resultados muestran la presencia de cobre metálico Cu-111 y Cu-200, los cuales concuerdan con lo expuesto por Li [16], presencia de cuasi cristales disminuida en comparación con la molienda seca, no se identifican óxidos, es higroscópica ligeramente y se oxida lentamente 30 min aproximadamente. El método de molienda mecánica humedad-calcinación, a una temperatura 600°C permite obtener un recubrimiento de las nanopartículas [16], demostró ser muy efectivo para lograr el recubrimiento de nanopartículas de cobre en estructuras de carbono, en un proceso de dos pasos. El recubrimiento de las nanopartículas de cobre por estructuras de carbono se produce tras el segundo proceso de calcinación; este recubrimiento es estable en el medio ambiente debido a la protección por la estructura de carbono, protegiéndolas de la oxidación.

Se identifican las nanopartículas de cobre recubiertas en estructuras de carbono, como cobre metálico puro, después de 3 meses de estar expuestas al ambiente, la identificación se realizó por TXRF. El tamaño de grano obtenido es 59.51 nm, al compararlo con lo obtenido por Chandra, el cual logra un tamaño de grano 15 nm [7], Khanna, dónde logran un tamaño de 30 nm [14] y Schaper, dónde obtiene un tamaño de grano entre 20 a 60 nm.

Capítulo 5

Recomendaciones

5.1 Recomendaciones

El presente estudio abre el tema para trabajos posteriores como lo son.

1. Estudio de las condiciones óptimas para obtener el recubrimiento de nanopartículas de cobre por estructuras de carbono, partir de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ Y H_2O .
2. Identificar el tipo de cubrimiento, características y sus propiedades eléctricas, magnéticas entre otras de nanopartículas de cobre recubiertas con carbono, a partir de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ Y H_2O .
3. Estudio de la conductividad eléctrica de las estructuras de nanopartículas de cobre recubiertas con carbono.
4. Estudio de la fabricación de nanotubos o nanohilos, en base a nanopartículas de cobre recubiertas con carbono. a partir de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ Y H_2O .
5. Estudio de la proporción adecuada de reactivos para la mayor eficiencia en la producción de nanopartículas de cobre recubiertas por carbono, a partir de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ Y H_2O [7].

BIBLIOGRAFÍA

1. ÁNGELES, Jorge. (2010). Producción y caracterización de nanopartículas con estructura core-shell de Cu-Co basadas en mecosíntesis por aleado mecánico. México. D. F. Instituto Politécnico Nacional.
2. ASHCROFT W. Neil y MERMIN David N. (1976), *Solid State Physics*. United State of America: Dorothy Garbose Crane.
3. ASKELAND, Donald. (1998) *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. 3^{ra}ed. Columbia: Universidad de Missouri-Rolla.
4. Athanassiou, E. K., Grass, R. N., & Stark, W. J. (2006). Large-scale production of carbon-coated copper nanoparticles for sensor applications. *Nanotechnology*, 17(6), 1668.
5. Bokhonov, B. B., & Novopashin, S. A. (2010). In situ investigation of morphological and phase changes during thermal annealing and oxidation of carbon-encapsulated copper nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(8), 2771-2777.
6. Boldyrev, V. V. (1993). Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Solid State Ionics*, 63, 537-543
7. Chandra, S., Kumar, A., & Tomar, P. K. (2014). Synthesis and characterization of copper nanoparticles by reducing agent. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18(2), 149-153.
8. Cruz Cantú, J. (2001). *Activación mecánica de arcillas* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).

9. Dhas, N. A., Raj, C. P., & Gedanken, A. (1998). Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles. *Chemistry of materials*, 10(5), 1446-1452.
10. E.Flint. (s.f.) PRINCIPIOS de CRISTALOGRAFÍA. Moscú: PAZ
11. Hao, C., Xiao, F., & Cui, Z. (2008). Preparation and structure of carbon encapsulated copper nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(1), 47-51.
12. Jiao, J., & Seraphin, S. (1998). Carbon encapsulated nanoparticles of Ni, Co, Cu, and Ti. *Journal of Applied Physics*, 83(5), 2442-2448.
13. Jisen, W., Jinkai, Y., Jinquan, S., & Ying, B. (2004). Synthesis of copper oxide nanomaterials and the growth mechanism of copper oxide nanorods. *Materials & design*, 25(7), 625-629.
14. Khanna, P. K., Gaikwad, S., Adhyapak, P. V., Singh, N., & Marimuthu, R. (2007). Synthesis and characterization of copper nanoparticles. *Materials Letters*, 61(25), 4711-4714.
15. Kittel, C. (1995). *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté.
16. Li, H., Kang, W., Xi, B., Yan, Y., Bi, H., Zhu, Y., & Qian, Y. (2010). Thermal synthesis of Cu@ carbon spherical core-shell structures from carbonaceous matrices containing embedded copper particles. *Carbon*, 48(2), 464-469.
17. Li, J., & Liu, C. Y. (2009). Carbon-coated copper nanoparticles: synthesis, characterization and optical properties. *New Journal of Chemistry*, 33(7), 1474-1477.
18. Martínez, C. M. P. (2014, November). Los fundamentos de la Cristalografía: una reseña histórica. In *Anales de Química* (Vol. 110, No. 4).

19. Nasibulin, A. G., Shurygina, L. I., & Kauppinen, E. I. (2005). Synthesis of nanoparticles using vapor-phase decomposition of copper (II) acetylacetonate. *Colloid Journal*, 67(1), 1-20.
20. OHRING Milton (1991), Materials science of thin films Deposition & Structure. 2^a Ed. New Jersey: Academic Press Limited.
21. PAVPLOV, P. V. (1985). Física del estado sólido. Moscú: MIR.
22. QUISPE, Justiniano. (2000). Estudio Mössbauer de la estabilidad térmica de la aleación FE_{0,50} CU_{0,50} producida por mecano-síntesis. Lima: Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
23. Rodríguez, V. A. P. (2014) Mecano Síntesis. *Revista de Investigación de Física*, 1(01).
24. Ruoff, R. S., Lorents, D. C., Chan, B., Malhotra, R., & Subramoney, S. (1993). Single crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles. *SCIENCE-NEW YORK THEN WASHINGTON-*, 259, 346-346.
25. Schaper, A. K., Hou, H., Greiner, A., Schneider, R., & Phillipp, F. (2004). Copper nanoparticles encapsulated in multi-shell carbon cages. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 78(1), 73-77.
26. Schaper, A. K., Phillipp, F., & Hou, H. (2005). Melting behavior of copper nanocrystals encapsulated in onion-like carbon cages. *Journal of materials research*, 20(7), 1844-1850.
27. SKOOG, Douglas; HOLLER, James y NIEMAN, Timothy (2001). Principios de análisis instrumental. 5^{ta} ed. España. Concepción Fernández Madrid.

28. Strobridge, F. C., Judaš, N., & Frišćić, T. (2010). A stepwise mechanism and the role of water in the liquid-assisted grinding synthesis of metal–organic materials. *CrystEngComm*, 12(8), 2409-2418.
29. Taquire, Manolo (2009) “Síntesis y caracterización estructural de cuasicristal nanoestructurado $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ ” UNMSM.
30. Valencia, E., & Díaz, L, otros. (2014) 245 Síntesis de nanopartículas de cobre estabilizadas y aisladas en un polímero.
31. Vergara, P., & Zarella, M. (2013). Estudio de la síntesis de la fase cristalina $\omega\text{-Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ y el efecto de la nanoestructuración sobre sus propiedades estructurales y magnéticas.
32. Wang, S., Huang, X., He, Y., Huang, H., Wu, Y., Hou, L., ... & Huang, B. (2012). Synthesis, growth mechanism and thermal stability of copper nanoparticles encapsulated by multi-layer graphene. *Carbon*, 50(6), 2119-2125.

Anexos

Estructuras Cristalinas

6.1 Estructuras Cristalinas

Antiguamente al hablar de cristalografía era sin duda entrar en el campo de la mineralogía; esto hasta la finalización del siglo XIX dónde se toma como una ciencia independiente. Esencialmente la cristalografía es la ciencia de los cristales¹ que abarca el estudio desde la estructura interna, propiedades físicas, forma externa, origen e incluso su interacción con la radiación [18]. Cristalografía significa solido por enfriamiento [10].

Niels Stensen, formaliza la primera ley de la cristalografía: ley de la constancia de los ángulos diedros; esta ley afirma que los ángulos entre las caras homólogas de cristales de la misma especie son constantes, independientes de la extensión y desarrollo relativo de dichas caras. René Just Haüy formaliza la segunda ley “índices racionales” estableciendo que los cocientes entre las intersecciones de todas las caras posibles de un cristal con los ejes de coordenadas son siempre números racionales sencillos.

Haüy llevo a la conclusión que se podría construir cristales mediante el apilamiento de paralelepípedos sencillos tales como cubos, prismas o romboedros, esto plasma el concepto actual de los cristales² [10,18].

¹ Cristal es todo sólido que presenta un patrón discreto de puntos, por ejemplo el diagrama de Laue.

² La concepción actual de los cristales se describe como el resultado de la repetición de un motivo formado por átomos, iones o moléculas.

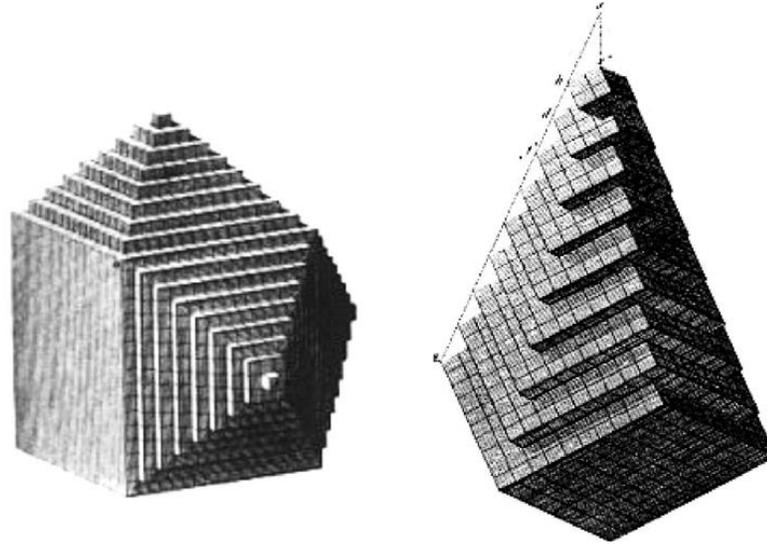


Figura: 25 Dos formas cristalinas generadas mediante el apilamiento de moléculas de Haiüy. [12]

(Recuperado de Flint. (s.f.) PRINCIPIOS de CRISTALOGRAFÍA)

El alcance que ha tenido la cristalografía en la mineralogía, geología, física, química hasta biología en el último siglo ha representado importantes avances, para citar algunos tenemos el estudio entre las fuerzas de enlace con la disposición de los átomos y la composición química, con la finalidad de determinar las propiedades químicas y físicas de los minerales. De manera similar estudia las macromoléculas orgánicas y las proteínas por el método de rayos X [20, 28].

6.1.1 Distribución periódica de los átomos

Para describir la estructura de un cristal, necesitamos un grupo de átomos, los cuales están ligados a una red. La estructura cristalina se forma cuando una base¹ se repite en el espacio. Para definir una red² se necesitan sus tres vectores de traslación fundamentales, a_1 , a_2 y a_3 los cuales son no coplanares [15, 17].

$$r' = r + u_1 a_1 + u_2 a_2 + u_3 a_3 \quad (1)$$

u_1 , u_2 y u_3 son números enteros y arbitrarios. Una estructura cristalina³ se obtiene cuando se une una base de átomos de formas idénticas a todos los puntos de la red.

$$red + base = estructura cristalina \quad (2)$$

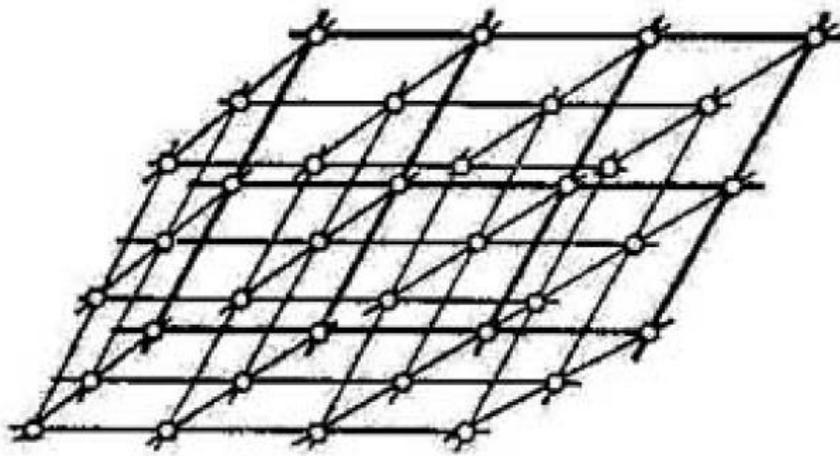
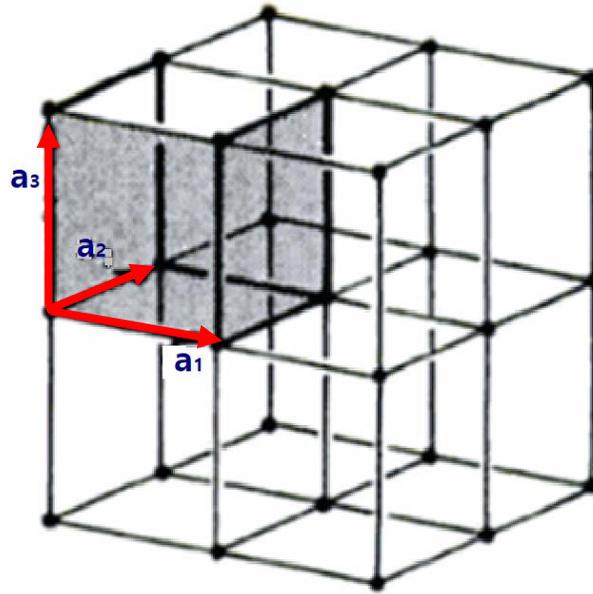


Figura: 26 Red espacial (recuperado de Flint. (s.f.) PRINCIPIOS de CRISTALOGRAFÍA)

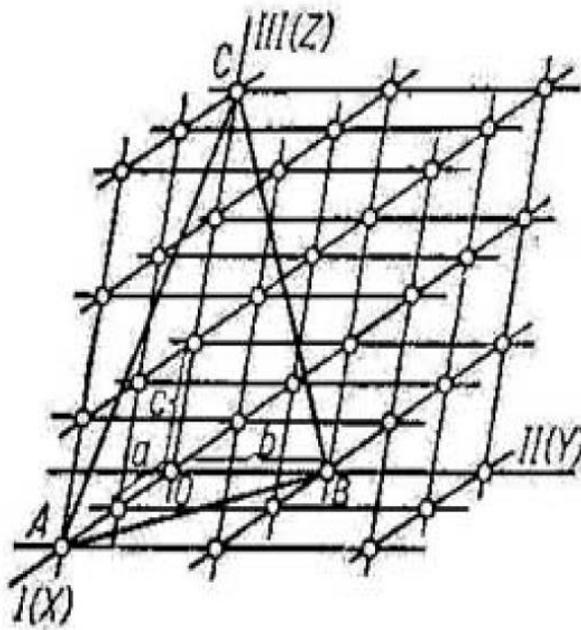
¹Base es el grupo de átomos ligados a la red.

²Red es una distribución periódica regular de puntos en el espacio.

³ Estructura cristalina es una realidad física, donde se consideran la disposición de las partículas.



a)



b)

Figura: 27 a) Celda primitiva en el espacio tridimensional. b) La cara ABC corta a los ejes de coordenadas en un número entero de segmentos (recuperado y modificado de Flint. (s.f.) PRINCIPIOS de CRISTALOGRAFÍA)

6.1.2 Simetría de los cristales

Un cristal posee simetría si las caras y aristas homogéneas se repiten. Los cristales tienen una simetría puntual, a diferencia de la simetría espacial propias de las redes cristalinas, cuyo elemento fundamental es una simetría de traslación. En los cristales el número de elementos de simetría es limitado; entre los principales tenemos el plano especular de simetría¹, eje de simetría de rotación² (simple o de inversión especular) y el centro de simetría o centro de inversión³.

Los cristales solo encuentran ejes de simetría en cinco órdenes, como lo son, primero, segundo, tercero, cuarto y sexto. El conjunto de todos los elementos que caracterizan los elementos de simetría se denominan clases de simetría, la cual se distingue por un número o por la disposición de los elementos de simetría. Existen 32 clases distintas de simetría o también llamados grupos puntuales cristalográficos [21, 29].

Además de los elementos de simetría se debe considerar la traslación T, la cual actúa sobre

¹ Plano especular de simetría corresponde a la reflexión simple en el plano como en el espejo.

² Eje de simetría de rotación simple es una recta cuya propiedad es que si alrededor de ellas se gira en una fracción de circunferencia $1/n$, es el orden del eje, la figura coincide consigo misma en todos los puntos; el eje de simetría de rotación de inversión combina la acción del giro a su alrededor, en una fracción de circunferencia $1/n$, con la reflexión en el plano perpendicular a él.

³ Centro de simetría es un punto singular dentro de la figura, en la cual, al reflejarse coincide consigo misma.

Toda la red en conjunto, cuando la red se desplaza en la magnitud de la traslación, en el sentido del vector de traslación, la red coincide consigo misma en todos los puntos; también se puede combinar los elementos de simetría con la traslación originando nuevos elementos de simetría¹ [21].

6.1.3 Grupos espaciales

El científico ruso E. S. Fiódorov (1890) llegó a la conclusión de la existencia de 230 grupos espaciales de simetría², los cuales se distribuyen en las 32 clases de simetría puntual. Para pasar de un grupo espacial a una clase de simetría hay que hacer pasar todos los elementos de simetría del grupo espacial por un punto y considerar que los ejes helicoidales son ejes de rotación homónimos y que los planos de deslizamiento y de reflexión son especulares [15, 17,20].

6.1.4 Periodicidad en una dimensión

Es simplemente un arreglo unidimensional ya que los puntos son distribuidos de manera equidistantes de uno a otro a lo largo de una dirección. Por lo general en estado sólido se habla de una red formada por puntos o nodos que coinciden con las posiciones de equilibrio de los centros de átomos, cuya temperatura difiere del cero absoluto (están vibrando) [2, 20, 21].

¹ Los nuevo elementos de simetría son: eje helicoidal =giro alrededor del eje + traslación paralela a lo largo del eje, plano de deslizamiento y reflexión = reflexión en el plano + traslación paralela a lo largo del plano.

² Grupo espacial es el conjunto completo de elementos de simetría que caracterizan la simetría de la red del cristal dado.

La característica principal de este arreglo es el de poder generar cadenas infinitas de átomos o grupos de ellos trasladados a una distancia $|\vec{a}|$ a lo largo de una recta de manera sucesiva. Como en la figura 28 [20, 21].

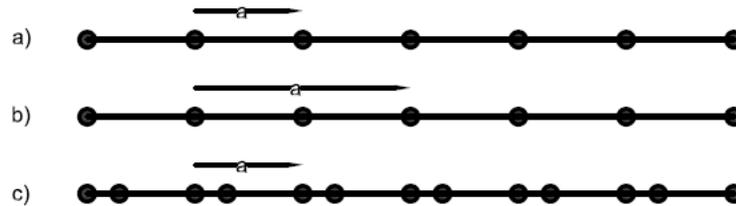


Figura: 28 Arreglo unidimensional de puntos ó átomos distribuidos equidistantemente a lo largo de una dirección horizontal. La cadena se distribuye de la siguiente manera: (a) átomos del mismo tipo, (b) átomos diferentes, (c) dos átomos juntos, obedeciendo todos ellos a simetría de traslación. (recuperado de Flint. (s.f.) PRINCIPIOS de CRISTALOGRAFÍA)

Como se puede apreciar en la figura 28, una notable diferencia entre la cadena lineal (a) y las otras (b) y (c) [29].

6.2 Sistema de coordenadas cristalográficas y Redes de Bravais

La descripción de los cristales depende de un sistema de coordenadas tridimensional, el cual está relacionado con la simetría del cristal, los ejes de coordenadas por lo general coinciden con las aristas de la celdilla elemental la cual se caracteriza por los parámetros, $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$. [21].

Tabla 6
 Los 7 sistemas cristalinos y sus 14 redes de Bravais

Sistema	Celda unitaria	Red de Bravais
Triclínica	$a \neq b \neq c$	P
	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
Monoclínica	$a \neq b \neq c$	P
	$\alpha = \beta = 90 \neq \gamma$	C
		P
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	C
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	I
		F
		P
Tetragonal	$a = b \neq c$	I
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	P
		P
Cúbico	$a = b = c$	I
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	F
Trigonal	$a = b = c$	R
	$120 > \alpha = \beta = \gamma \neq 90$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	P
	$\alpha = \beta = 90; \gamma = 120$	

Descripción de sistemas cristalinos y catorce redes de Bravais. Recuperado de Kittel, C. (1995). Introducción a la física del estado sólido

La Unión Internacional de Cristalografía IUCr.¹ reconoce la existencia de solo 14 formas posibles de ordenamiento atómico en una red de Bravais² en el espacio real 3D compatibles con las características de simetría de cada sistema cristalino [29].

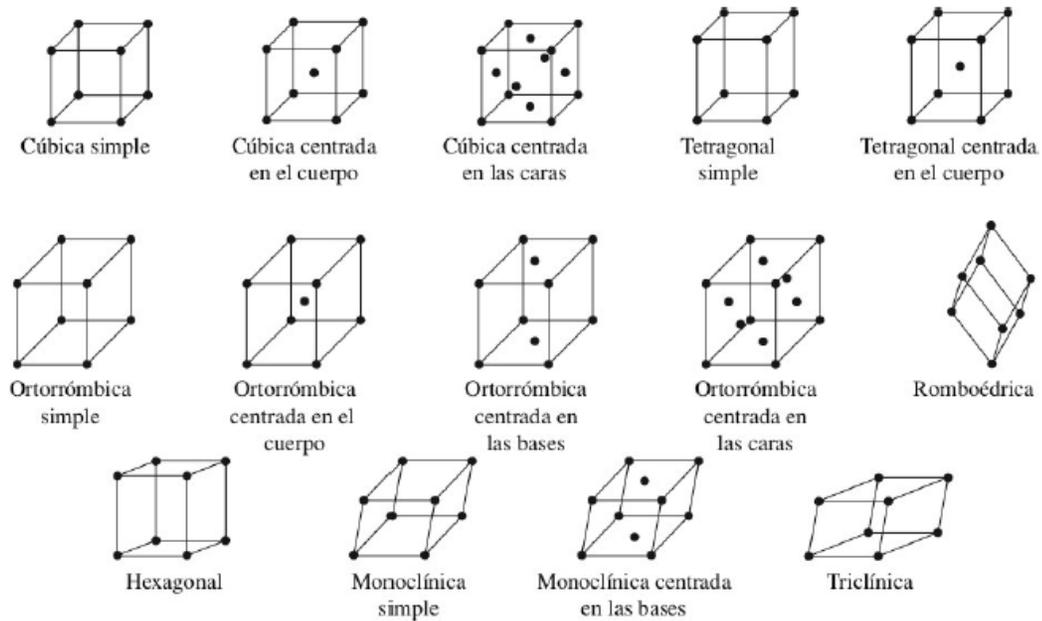


Figura: 29 Se muestran las 14 redes de Bravais en el espacio tridimensional (3D), en términos de celda unitaria mostrando claramente las simetrías: cúbica, tetragonal, ortorrómbica, monoclínica, triclínica, hexagonal y trigonal. Kittel, C. (1995). Introducción a la física del estado sólido

¹ IUCr- International Union of Crystallography.

² La red de Bravais puede ser: P= primitiva, C=base centrada, I= cuerpo centrado, F= cara centrada y R= romboédrica primitiva.

6.3 Planos atómicos e índices de Miller

En una red de Bravais se pueden trazar infinitos planos paralelos equidistantes, en varias direcciones; los cuales contienen sucesiones de puntos lineales pertenecientes a la red (ver figura 30). No existe punto de red que no se encuentre en algún plano de la red. Además, la distancia d entre los planos consecutivos de una misma familia se denomina distancia Inter planar o espacio {15,20}.

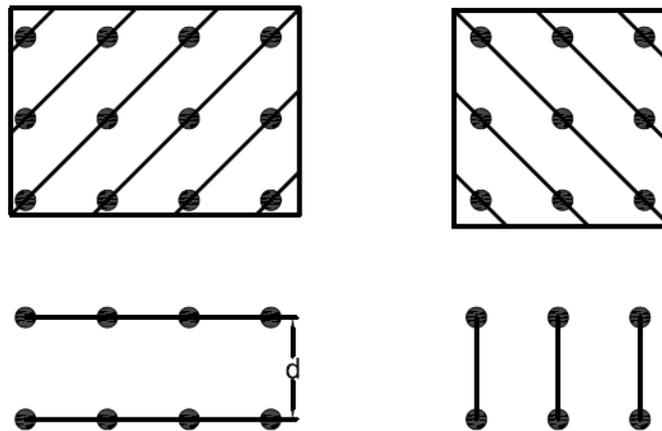


Figura: 30 Red bidimensional mostrando distintas familias de planos reticulares. Nótese que los planos están separados una distancia d llamada distancia interplanar. 15. Recuperado de Kittel, C. (1995). Introducción a la física del estado sólido

Aparte de ello, es posible caracterizar un plano en el espacio tridimensional, para esto introduciremos los llamado índice de Miller¹, los cuales están representados por las letras h, k, l asimismo solo se poseen valores enteros. Los índices de Miller permiten identificar la posición y orientación del plano cristalino con respecto de los ejes cristalográficos [21].

¹ Los índices de Miller permiten caracterizar e identificar cada plano dentro de la celda unitaria.

Para poder caracterizar un plano con respecto a la celda unitaria se deben seguir los siguientes pasos. En primer lugar, se determinan los intercepto x, y, z en los ejes de coordenadas. En segundo lugar, expresamos los interceptos en términos de los vectores base de la celda unitaria $x/a, y/b, z/c$ esta razón es necesariamente un número racional. En tercer lugar, se toma el recíproco de esta razón $a/x, b/y, c/z$. A continuación, se multiplica por el mínimo común múltiplo (MCM). Finalmente, expresamos el resultado como el triplete mínimo de enteros (h, k, l) [15, 19, 20, 21].

Mecano Síntesis

7.1 Procesos de Activación de los Sólidos

Este proceso tiene como finalidad dotar de propiedades especiales entre las que destacan catalizadores, absorbentes o puzolanas. Los principales procesos de activación de sólidos son térmico, químico y mecánico (ver figura 31). A continuación, hacemos una breve descripción de los procesos térmicos y mecánicos [8].

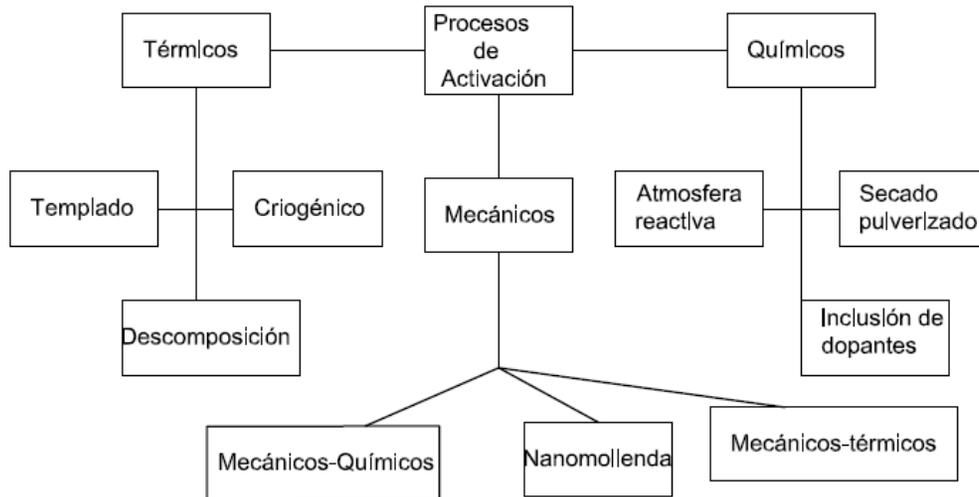


Figura: 31 Clasificación de los procesos de activación de los sólidos. Recuperado de Kittel, C. (1995).

Introducción a la física del estado sólido

7.1.1 Procesos de activación térmicos

Este proceso se basa en los cambios de la reactividad del compuesto sólido debido a los cambios de temperatura. Gracias a esto se pueden producir cambios en las fases cristalinas o pérdida de constituyentes volátiles. A continuación, se describen los más destacados.

7.1.1.1 Procesos Criogénicos

Esto está basado en incrementar la reactividad del sólido sometiendo a temperatura extremadamente bajas, ocasionando fragilidad en el sólido, fracturándose con facilidad, originando defectos superficiales los cuales van ocasionar una pérdida de tamaño de la partícula que resultan de la disminución del tamaño de partícula, ocasionando un aumento de la reactividad del sólido [8].

7.1.1.2 Proceso de templado del sólido (Quenching)

La reactividad del sólido se incrementa por un cambio brusco de temperatura. Para esto, se calienta el sólido a elevadas temperaturas, con la finalidad de lograr enfriarlo velozmente hasta una temperatura baja, obteniendo así un sólido reactivo [8].

7.1.1.3 Proceso de descomposición

Se da por la activación in situ del sólido. Se basa en que el sólido tendrá en su composición un compuesto que al ser llevado a temperaturas altas alcanza un estado gaseoso. Al finalizar la estructura y superficie del sólido presenta defectos haciéndolo reactivo [8].

7.2 Procesos mecánicos de activación

Con el desarrollo de nuevos materiales y nuevas tecnologías surge la mecano química la cual es una rama de la química. Se basa en la molienda como medio mecánico para activar químicamente el material, de pueden producir desde cambios estructurales hasta descomposiciones químicas propias de las activaciones térmicas y químicas. Su clasificación se basa en la operación del molino y características intrínsecas del material [8, 20].

Activación mecánica – química.

Activación mecánica – térmica.

Activación por nano molienda.

7.3 Mecano Síntesis

La mecano síntesis es considerada una técnica “a frío” debido a que se basa fundamentalmente en reacciones de estado sólido producidas por procesos de difusión atómica ultrarrápidos [23]. Es de gran utilidad en la producción de materiales amorfos, como son procesos isotérmicos en estado sólido no requieren una tasa de enfriamiento alta. Además, permite obtener grandes cantidades en comparación con otras técnicas.

Para desarrollar la técnica de mecano síntesis en el mercado solo existen dos tipos de equipos, estos son: sistemas planetarios y sistemas vibrantes. Cabe mencionar que ambos emplean un vial, dentro del cual se coloca en material a procesar junto con las herramientas de acción mecánica, en nuestro caso bolas de acero endurecido; el movimiento de agitación impartido produce de manera repetida la fractura y soldadura a frío del material al interior del vial. En la presente investigación emplearemos un sistema planetario [23, 27].

En un sistema planetario la transferencia de energía está gobernada por el choque de las bolas impregnadas de polvo contra las paredes del vial. Al iniciar el proceso, el movimiento es caótico y el consumo de potencia es muy bajo. Después de un tiempo, la presencia del polvo modificará la situación descrita anteriormente en forma gradual, hasta que las bolas sean cubiertas totalmente con polvo. De esa forma, se da la tendencia a definir una trayectoria. Cuando esto sucede las bolas no rebotan más [6, 29].

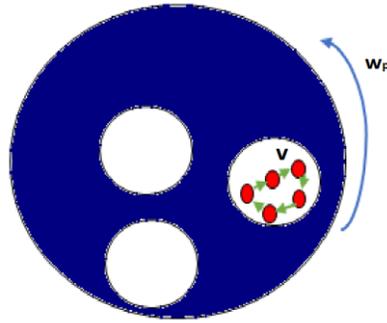


Figura: 32 Esquema de un sistema mecano-síntesis planetario. ω_v y ω_p . Son las velocidades angulares no independientes del vial y del plato soporte, respectivamente (Recuperado y modificado de Rodríguez (2014) Mecano Síntesis).

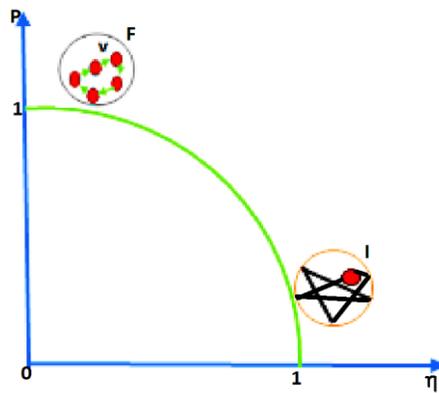


Figura: 33. Representación de una bola dentro del vial sin polvo (I) y con recubrimiento de polvo sobre las bolas y las superficies. P representa el consumo de energía potencial y η es el coeficiente de inelasticidad del impacto (Recuperado y modificado de Rodríguez (2014) Mecano Síntesis).

Elementos básicos del proceso

La mecano-síntesis es un método donde se pueden producir.

“partícula compuesta” de polvo metálico con una microestructura controlada.

Soluciones sólidas extendidas super saturadas.

Soluciones sólidas amorfas.

Materiales metálicos nanoestructurados.

Materiales metálicos nanovítrios.

La mecano síntesis a partir de, polvos metálicos elementales (se muestra en la figura 34). Se observa una partícula compuesta como resultado de la aplicación mecánica sobre una mezcla de metales puros A y B. casi siempre se produce una fase de deformación plástica, donde se definen las interfaces de los metales A-B. Con las condiciones de temperatura y presión adecuadas se produce una RES [6, 23, 29].

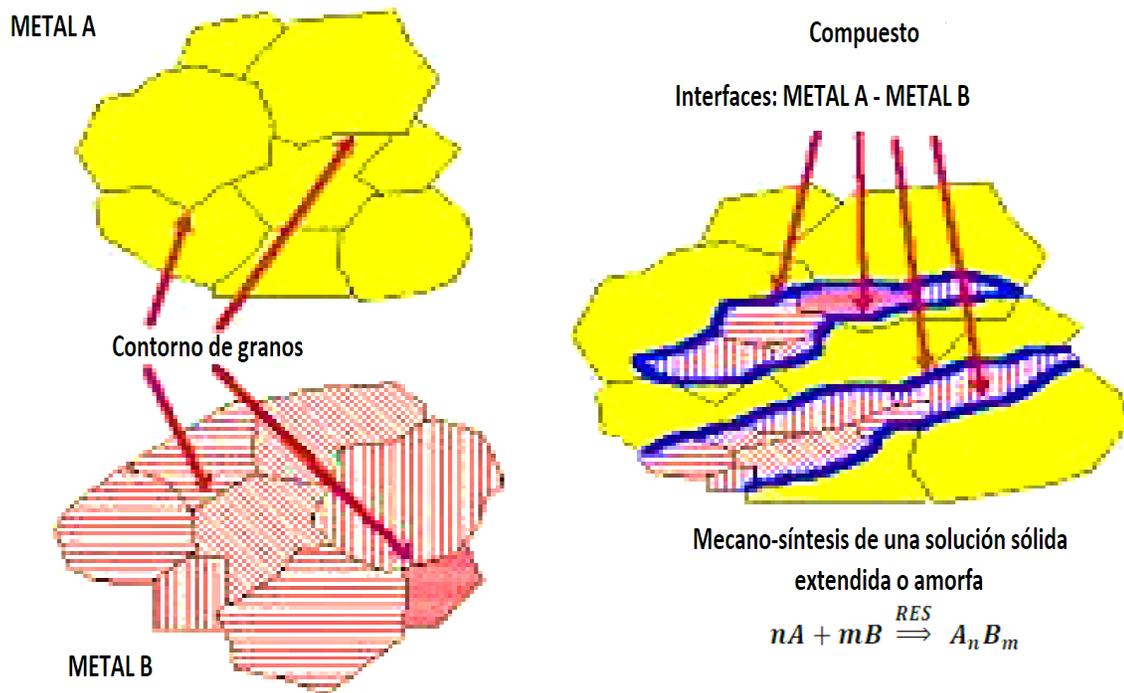


Figura: 34. Representación de la formación de los compuestos, cuando se parte de una mezcla inicial de polvos elementales A y B (Recuperado de Rodríguez (2014) Mecano Síntesis).

Técnicas de Caracterización

8.1 Difracción de rayos X

La interacción del vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que penetran originan una dispersión. Al dispersar los rayos X se originan interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, por presentar el mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. Originando una difracción [32].

8.1.1 Ley de Bragg

Está basada la dispersión de una onda del tipo acumulativas que se dan, por niveles de capas de átomos. Esto quiere decir que una haz de rayos X, incide sobre una superficie con un ángulo θ , una porción de la onda es dispersada y la otra absorbida, esta última ingresa a la segunda capa de átomos, ocurriendo el mismo comportamiento, esto quiere decir que una porción se dispersa y otra se absorbe, esta última pasa al tercer nivel de capa de átomos (fig. 35), así sucesivamente; las dispersiones ocasionadas son acumulativas, originando la difracción del haz [3, 22].

Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) el espacio entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular. 1912 W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como muestra (Figura 35) [3, 22].

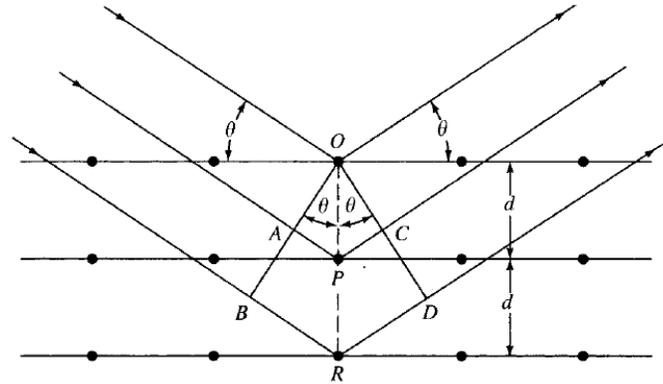


Figura: 35. Difracción de rayos X producida por un cristal. (Recuperado de ASKELAND, Donald. (1998)

Ciencia e Ingeniería de los Materiales)

En este caso, un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia [32].

$$AP + PC = n\lambda \quad (5)$$

Donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD , y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero

$$AP = PC = d \operatorname{sen} \theta \quad (6)$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (7)$$

La ecuación 7 se llama ecuación de Bragg y es de capital importancia.

8.2 Fluorescencia de rayos x

Al ser absorbidos los rayos X, ocasionan excitaciones del tipo electrónica a los iones, provocando transiciones de los electrones desde los niveles de energía más altos, para así llegar a un estado fundamental. Por ejemplo, plomo absorbe radiaciones de longitudes de onda más cortas que 0.14 \AA (Figura 36) lo cual provoca un ion excitado con una capa K vacante; al pasar el tiempo el ion vuelve a su estado base por medio transiciones electrónicas caracterizada por la emisión de radiación X (fluorescencia) de λ idénticas a las resultantes de la excitación ocasionada por el bombardeo de electrones. Sin embargo, las λ de las líneas de fluorescentes son algo mayores que la λ correspondiente a una discontinuidad de absorción ya que esta requiere la expulsión completa del electrón (esto es, ionización), mientras que la emisión implica transiciones de un electrón desde un nivel de energía superior dentro del átomo [22, 32].

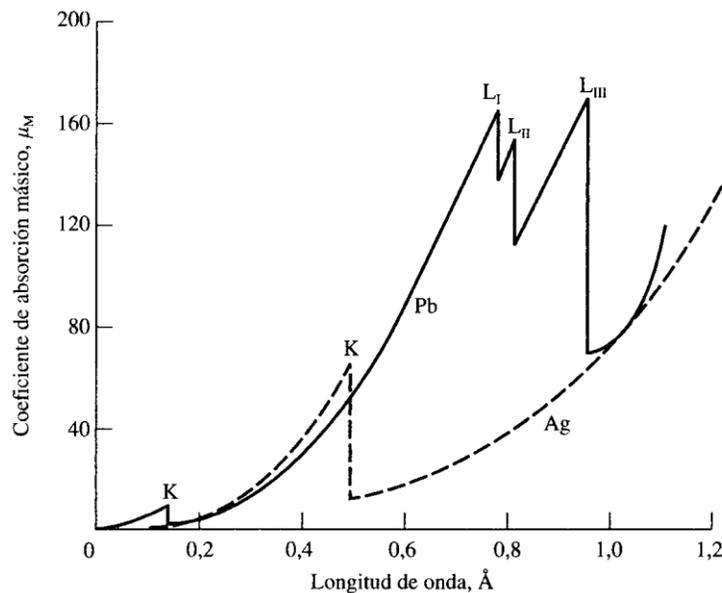


Figura: 36. Espectro de absorción de rayos X para el plomo y la plata (Recuperado de QUISPE (2000)).

Estudio Mössbauer de la estabilidad térmica de la aleación $\text{FE}_{0,50}\text{CU}_{0,50}$ producida por mecano-síntesis)

8.3 Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)

La fluorescencia de rayos X por reflexión total, conocida por sus siglas TXRF, acrónimo de la acepción inglesa Total reflection X-Ray Fluorescence, es una espectrometría de rayos X derivada de la clásica técnica de fluorescencia de rayos X por dispersión de energía (EDXRF). Consiste, en un haz de rayos X sigue una trayectoria recta al atravesar un medio homogéneo, si el medio varia su trayectoria lo ara respecto al medio inicial. Esto quiere decir que parte del haz de rayos X se refleja en el primer medio y el restante se refracta en el segundo medio. Como se puede apreciar en la figura 37 [27],

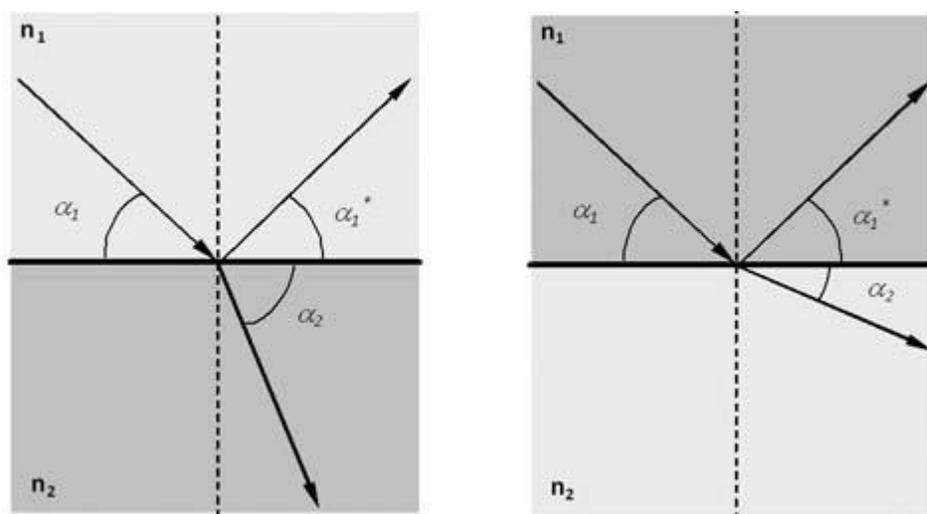


Figura: 37. Reflexión y refracción de un haz de rayos X en función de los índices de refracción n de los medios que atraviesa. Izquierda $n_2 > n_1$ y derecha, $n_2 < n_1$. (Recuperado de SKOOG, (2001). Principios de análisis instrumental).

Los ángulos de incidencia α_1 y refractado α_2 , definidos por el haz de rayos X respecto a la interfase, cumplen la conocida ley de Snell.

$$n_1 \cos \alpha_1 = n_2 \cos \alpha_2 \quad (8)$$

Donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de los medios 1 y 2. Para los rayos X, cualquier medio es ópticamente menos denso que el vacío y cualquier sólido ópticamente menos denso que el aire, es decir, $n_{\text{sólido}} < n_{\text{aire}} \sim 1$. Si el ángulo α_2 fuese cero, el haz refractado emergería

tangencialmente a la interface. Por lo tanto, debe existir un ángulo crítico para el haz incidente, $\alpha_1 = \alpha_c$, donde el haz refractado adquiere un ángulo $\alpha_2 = 0$. Según la ley de Snell (ecu. 8) y teniendo en cuenta que $n_{aire} \approx 1$ [27, 31].

$$\cos \alpha_c = n_{sólido} \quad (9)$$

Por lo tanto, el índice de refracción del sólido $n_{sólido}$ tiene el valor complejo de:

$$n_{sólido} = 1 - \delta - i\beta \quad (10)$$

La ecuación general para la distribución de intensidad de rayos X, $I_{(\alpha,z)}$ dentro del campo XSW.

$$I_{(\alpha,z)} = I_0 \left[1 + R_{(\alpha)} + 2\sqrt{R_{(\alpha)}} \cos \left(\frac{2\pi z}{a} - \phi_{(\alpha)} \right) \right] \quad (11)$$

Donde I_0 es la intensidad del haz primario, el coseno representa la diferencia de fase entre las ondas incidentes y reflejadas, separadas en dos componentes; una distancia espacial $\frac{2\pi z}{a}$ y un desplazamiento de fase $\phi_{(\alpha)}$ que sucede cuando se produce una reflexión total, se define por.

$$\phi_{(\alpha)} = \arccos \left[2 \left(\frac{\alpha}{\alpha_c} \right)^2 - 1 \right] \quad (12)$$

Y finalmente $R_{(\alpha)}$ es la reflectividad ligada al material empleado como reflector para cada ángulo de incidencia α .

8.4 Espectroscopia de UV visible

8.4.1 Ley de Beer.

Se puede explicar a partir del siguiente análisis. Consideremos un paralelepípedo de material absorbente (sólido, líquido o gas) como en (figura 38) [27].

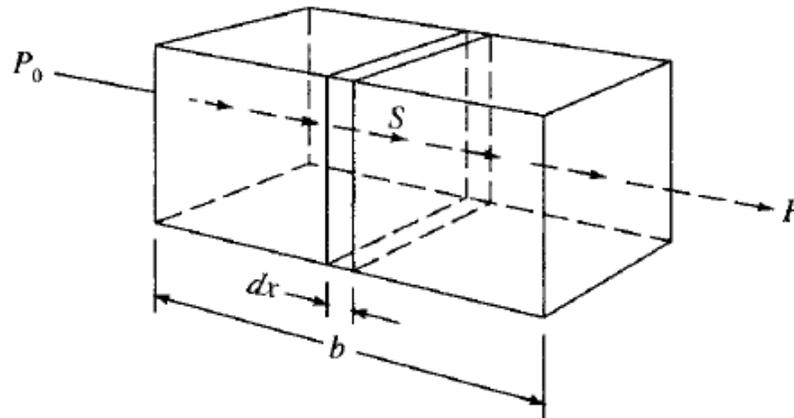


Figura: 38. Atenuación de una radiación con una potencia inicial P_0 por una disolución que contiene c moles por litro de soluto absorbente y con un camino óptico de b cm. $P < P_0$ (Recuperado de SKOOG, (2001).

Principios de análisis instrumental).

Un haz de radiación monocromático paralelo de potencial P_0 colisiona de forma normal a la superficie del paralelepípedo; atravesando la longitud b del material, la cual posee n átomos, iones o moléculas absorbentes, el potencial P_0 cae a un potencial P producto de la absorción. Considerando la sección transversal del paralelepípedo S con espesor infinitesimal dx . Dicha porción tendrá dn partículas del tipo absorbentes; cada partícula tendrá un radio de acción en la cual se produce la captura de fotones. La superficie de captura total en la sección está designada como dS ; la proporción entre la superficie de captura y la superficie total, está dada por dS/S . Estadísticamente hablando, esta proporción representa la probabilidad de captura de fotones en el interior de la sección.

La potencia del haz entra en la sección P_x , es proporcional al número de fotones por centímetro cuadrado y dP_x representa la cantidad absorbida en la sección; la fracción absorbida será, entonces $-dP_x/P_x$, y esta relación también es igual a la probabilidad media de captura. El signo menos indica que P sufre un descenso. Así.

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S} \quad (14)$$

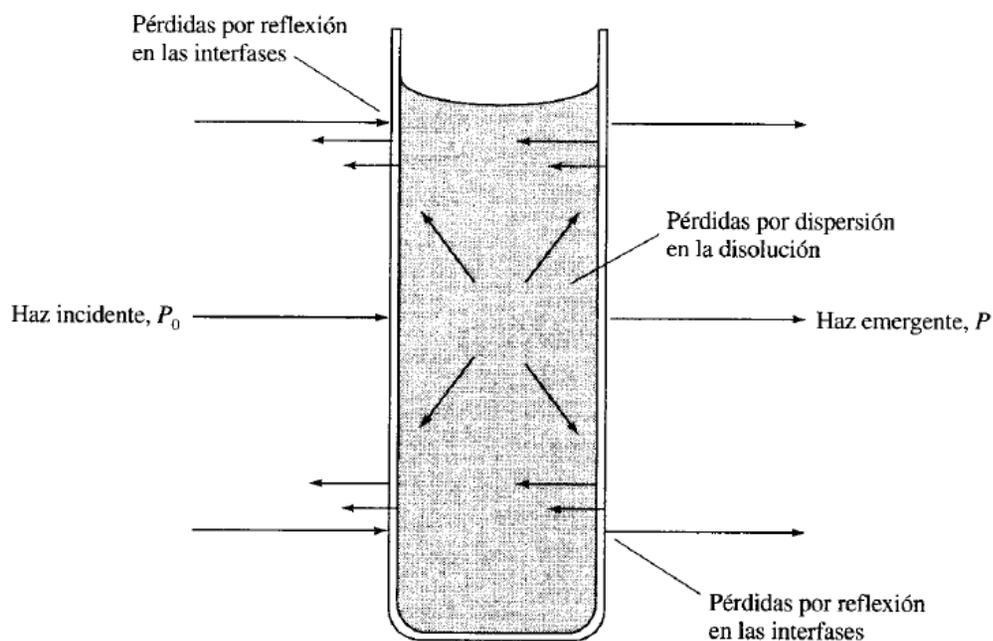


Figura: 39. Pérdidas por reflexión y dispersión. Recuperado de SKOOG (2001). Principios de análisis instrumental).