



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**NANOPARTÍCULAS DE MoC@GRAFITO: SÍNTESIS POR
ABLACIÓN LÁSER Y ESTUDIO DE SU RESISTENCIA A LA
OXIDACIÓN**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS DE MATERIALES

PRESENTA:

MADELYN FABIOLA MADRIGAL CAMACHO

DIRIGIDA POR:

Dr. ALFREDO RAFAEL VILCHIS NESTOR

Dr. MIGUEL CAMACHO LÓPEZ

Dr. GUSTAVO LÓPEZ TELLEZ

TOLUCA, EDO. DE MÉXICO, JULIO, 2017



El presente trabajo se realizó en los siguientes laboratorios:

- Laboratorio de Química de Materiales del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM (CCIQS), bajo la dirección del Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor.
- Laboratorio de Fotomedicina, Biofotónica y Espectroscopia Láser de Pulsos Ultracortos de la Facultad de Medicina de la Universidad Autónoma del Estado de México, bajo la dirección del Dr. Miguel Ángel Camacho López.
- Laboratorio de Espectroscopia Raman y Procesamiento de Materiales por Láser de la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México, bajo la dirección del Dr. Marco Antonio Camacho López.
- Por último, se realizó una estancia de investigación durante el período de enero a julio del 2017 en el Laboratorio de Fenómenos de Transporte para Aplicaciones Biológicas (LTPBA) de la Universidad de California en Riverside, bajo la dirección del Dr. Guillermo Aguilar.

El número de protocolo de tesis de este proyecto es 07/MCM/2016 y el número de becario del CONACYT CVU 708628.

Agradecimientos

Agradezco a las siguientes personas que me apoyaron en la caracterización de los productos obtenidos en este trabajo de investigación:

- Dr. Marco Antonio Camacho López y M. en C Emmanuel Velarde Granados, espectroscopia Raman.
- Dra. Susana Hernández López, termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC).
- Dr. Uvaldo Hernández Balderas, difracción de rayos X de polvos.

A los profesores que intervinieron en mi formación académica.

Índice General

Agradecimientos.....	3
Índices de Tablas y Figuras	6
Índice de Abreviaturas.....	10
Resumen	12
Abstract	13
1. Introducción	14
1.2 Hipótesis.....	15
1.3 Objetivo General	15
1.4 Objetivos Específicos	15
2. Antecedentes	16
2.1 Ablación láser de sólidos en medio líquido.....	16
2.1.1 Selección del medio líquido	21
2.2 Síntesis de carburo de molibdeno por ablación láser	22
2.2.1 Generalidades del molibdeno y del carburo de molibdeno.....	22
2.2.2 Generalidades del Carburo de Molibdeno-Grafito	25
2.2.3 Generalidades del proceso de síntesis de nanopartículas de carburo de molibdeno.	26
2.2.4 Generalidades de las estructuras “Onion-like Carbon” (OLC).....	28
2.3 Posibles aplicaciones de las nanopartículas de MoC@Grafito	29
3. Metodología Experimental	30
3.1 Modificación de nanopartículas de Mo comerciales por irradiación de láser pulsado	30
3.2 Síntesis de nanopartículas de Mo mediante ablación láser en medio líquido.....	31
3.3 Síntesis de nanopartículas de MoC@grafito por ablación láser en líquido	32
3.3.1 Preparación del sistema de ablación láser con atmósfera de nitrógeno.....	32
3.3.2 Síntesis de las nanopartículas por ablación láser.....	34
3.4 Técnicas de caracterización y preparación de las muestras.....	37
3.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	37
3.4.2 Espectroscopia Raman	37
3.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)	38
3.4.4 Análisis termogravimétrico TGA/DSC	39
4. Resultados y Discusión	40

4.1	Modificación de nanopartículas de Mo comerciales por irradiación de láser pulsado	40
4.2	Nanopartículas de molibdeno sintetizadas por ablación láser de pulsos cortos	47
4.3	Síntesis de nanopartículas de MoC@Grafito por ablación láser en líquido bajo atmósfera de nitrógeno	54
4.3.1	Síntesis de las nanopartículas de MoC@Grafito mediante ablación láser de pulsos ultra cortos	55
4.3.2	Síntesis de las nanopartículas de MoC@Grafito mediante ablación láser de pulsos cortos	62
5.	Conclusiones	76
6.	Recomendaciones	78
7.	Referencias Bibliográficas	79
8.	Anexos	84

Índices de Tablas y Figuras

Figura 2.1: Proceso de evolución de la pluma de plasma en el medio líquido: (a) formación de la pluma de plasma producto de la ablación del blanco, (b) expansión de la pluma de plasma e interacción de la misma con el haz y con la presión inducida por el plasma, (c) interacción de las especies del material dentro de la pluma, en el líquido y en la interfase pluma-líquido, (d) colapso de la pluma de plasma permitiendo la formación de la suspensión coloidal con las nanopartículas. [5].....	18
Figura 2.2: “Shadowgraph images” en tiempo real de la ablación laser de un blanco de Ag en una solución acuosa de Polivinilpirrolidona (PVP). a) Absorción del haz; b) Onda de choque; c) Burbuja de cavitación; d) Onda de choque secundaria generada en el colapso de la burbuja [7].....	18
Figura 2.3: Interacción del haz con el blanco mediante a) pulsos cortos y b) pulsos ultracortos [10].....	19
Figura 2.4: Simulaciones de las curvas de la temperatura de los electrones y de la red al irradiar cobre por ablación de láser pulsado a diferente duración de pulsos: a) 50 fs; b) 5 ps y c) 500 ps [6].....	20
Figura 2.5: Ejemplos de los agujeros de una lámina de acero de 100 μm de espesor producto de la ablación láser con una longitud de onda de 780 nm a diferentes duraciones de pulsos: a) 3.3 ns, 1 mJ, $F=4.2 \text{ J/cm}^2$; b) 80 ps, 900 μJ , $F=3.7 \text{ J/cm}^2$ y c) 200 fs, 120 μJ , $F=0.5 \text{ J/cm}^2$ [11].....	20
Figura 2.6: Micrografías de HRTEM de: a y b) nanopartículas de Co_3C recubiertas con estructuras OLC sintetizadas por ablación láser en acetona; c) nanopartículas de Fe, Co y Au recubiertas con estructuras OLC bajo irradiación de electrones a alta temperatura [4 y 26].....	27
Figura 2.7: Micrografías HRTEM de: a y b) “OLC” esféricas y c) “OLC” poliédricas. [55].....	28
Figura 3.1: Arreglo óptico del láser de pulsos de picosegundos para la irradiación de las nanopartículas de molibdeno comerciales.....	31

Figura 3.2: Arreglo óptico del láser de pulsos de nanosegundos para la ablación del blanco de molibdeno.....	32
Figura 3.3: a) Primer etapa colocar los blancos de Mo y grafito en el matraz caliente; b) Preparación del sistema cerrado con atmósfera de nitrógeno; c) Purgar el tolueno con nitrógeno.....	34
Figura 3.4: Arreglo óptico utilizado para la ablación de Mo y grafito. a) Láser de pulsos cortos (6 ns) y b) Láser de pulsos ultracortos (30 ps).....	35
Figura 3.5: Etapas de la precipitación por gravedad de las nanopartículas sintetizadas por ablación láser.....	36
Figura 4.1: a y b) Nanopartículas de molibdeno comerciales sin irradiar. c) Histograma de frecuencia del tamaño de las nanopartículas de Mo comerciales.....	41
Figura 4.2: Nanopartículas de molibdeno irradiadas con un láser de pulsos ultracortos con una fluencia de 159 mJ/cm ² . a) NPs de Mo en agua. b) NPs de Mo en isopropanol. c) NPs de Mo en metanol. d y e) NPs de Mo irradiadas con una fluencia de 318 mJ/cm ² en metanol.....	43
Figura 4.3: a y b) NPs de Mo irradiadas con fluencia de 318 mJ/cm ² en metanol.....	44
Figura 4.4: Histogramas de frecuencia del tamaño de las nanopartículas de Mo comerciales irradiadas con una fluencia de 159 mJ/cm ² en: a) isopropanol, b) agua y c) metanol con sus respectivas micrografías.....	45
Figura 4.5: Nanopartículas de Mo sintetizadas mediante ablación láser en líquido. a) NPs de Mo en isopropanol. b) NPs de Mo en glicerol. c) NPs de Mo en acetato de etilo y d) NPs de Mo en 2-butanol.....	49
Figura 4.6: Histogramas de frecuencia del tamaño de las nanopartículas de molibdeno sintetizadas por ablación láser en los diferentes medios disolventes, isopropanol, glicerol, acetato de etilo y 2-butanol.....	50
Figura 4.7: a) y c) Micrografías HRTEM de nanopartículas de Mo sintetizadas por ablación láser en isopropanol y acetato de etilo respectivamente. b) y d) patrones de difracción de área selecta (SAED) de nanopartículas de Mo sintetizadas por ablación láser en isopropanol y acetato de etilo respectivamente. Tarjetas JCPDS consultadas: MoO ₃ #65-2421, #75-0912 y MoO ₂ #72-0671, #86-0135.....	52

Figura 4.8: a) Micrografía de campo claro y b) Micrografía HRTEM de nanopartículas de molibdeno sintetizadas por ablación láser de pulsos ultracortos bajo atmósfera de nitrógeno en tolueno. Tarjeta JCPDS consultada: #03-065-8092.....	55
Figura 4.9: Nanopartículas de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos ultracortos. a) Micrografía de campo claro; b) Histograma de frecuencia del tamaño de las nanopartículas; c) Micrografía HRTEM; d) Patrón de difracción de área selecta (SAED). Tarjeta JCPDS consultada: #03-065-8092.....	57
Figura 4.10: Comparación del grado de aglomeración de las nanopartículas a y b) con y sin recubrimiento de carbono respectivamente, sintetizadas por ablación láser de pulsos ultracortos en tolueno.....	58
Figura 4.11: Difracción de Rayos X de las NPs de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos ultracortos. Tarjetas JCPDS consultadas: #03-065-8092 y # 42-1120.....	58
Figura 4.12: Micrografías HRTEM de las NPs de MoC recubiertas por grafito en forma de láminas con espesor entre los 3 nm a 5 nm.....	59
Figura 4.13: Espectro Raman de las NPs de MoC sintetizadas por ablación de pulsos ultra cortos con su deconvolución Lorentziana de las bandas D y G.....	60
Figura 4.14: Micrografía TEM de una nanopartícula de MoC recubierta con una estructura OLC la cual se encuentra oculta por la matriz de carbono amorfo.	60
Figura 4.15: Ilustración del proceso de formación del recubrimiento de grafito alrededor de las nanopartículas.....	62
Figura 4.16: Nanopartículas de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos cortos. a y b) Micrografías de campo claro; c) Micrografía HRTEM; d) Histograma de frecuencia del tamaño de las nanopartículas. Tarjeta JCPDS consultada: #03-065-8092.....	64
Figura 4.17: Difracción de Rayos X de las NPs de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos ultracortos. Tarjetas JCPDS consultadas: #03-065-8092 y #00-012-0691.....	65
Figura 4.18: Espectroscopia Raman de las NPs de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos cortos (Deconvolución Lorentziana de las bandas D y G).....	66
Figura 4.19: Estructuras de carbono formadas. a) Matriz de carbono amorfo que donde están embebidas las nanopartículas de MoC; b y c) Nanopartícula rodeada por una capa delgada de carbono	

amorfo y su acercamiento respectivamente; d y e) Nanopartícula fuera del recubrimiento de carbono amorfo y su acercamiento respectivamente, donde se puede apreciar las capas de grafito alrededor de la misma.....	67
Figure 4.20: TGA/DSC en atmósfera de oxígeno de las nanopartículas de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos cortos.....	71
Figura 4.21: Espectro Raman del residuo de las nanopartículas de MoC obtenidas en el análisis de TGA/DSC en una atmósfera oxidante.....	72
Figura 4.22: TGA/DSC en atmósfera de nitrógeno de las nanopartículas de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos cortos.....	74
Figura 4.23: Espectro Raman del residuo de las nanopartículas de MoC obtenidas en el análisis de TGA/DSC en una atmósfera inerte.....	74
Figura 4.24: Difractograma del residuo de las nanopartículas de MoC utilizadas en el análisis de TGA/DSC en atmosfera inerte. Tarjetas JCPDS: #00-031-0871, #01-089-5023, #00-045-1014, #00-032-0671 y #01-074-1661.....	75
Tabla 2.1. Fases α -Mo ₂ C y β -Mo ₂ C con sus respectivas propiedades cristalográficas.....	24
Tabla 2.2. Fases estables y metaestables del carburo de molibdeno.....	24
Tabla 3.1 Medios disolventes utilizados para dispersar las nanopartículas con sus respectivos parámetros de irradiación.....	30
Tabla 4.1. Distribución de tamaños de las NPs obtenidas por irradiación láser en isopropanol, agua y metanol.....	46
Tabla 4.2. Distribución de tamaños de las NPs obtenidas por ablación láser de pulsos cortos en isopropanol, glicerol, acetato de etilo y 2-butanol.....	50
Tabla 4.3. Distribución de tamaños de las NPs obtenidas por ablación láser de pulsos cortos y ultracortos en tolueno.....	63
Tabla 4.4. Bandas por debajo de 200 cm ⁻¹ características del MoO ₃ y Mo ₄ O ₁₁	70

Índice de Abreviaturas

α	alfa
β	beta
γ	gamma
δ	delta
η	eta
θ	theta
σ	desviación estándar
μJ	microjoules
τ_{pulso}	duración del pulso
$^{\circ}\text{C}$	grados Centígrados
C	carbono
cm	centímetro
cm^2	centímetro cuadrado
CO	monóxido de carbono
CO ₂	dióxido de carbono
COOH	grupo carboxilo
DRX	difracción de rayos X
DSC	calorimetría diferencial de barrido
fs	femtosegundos
g	gramos
H ₂	hidrógeno
HRTEM	microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
J	Joule
kV	kilovoltio
mA	mili amperios

mJ	mili joule
mm	milímetro
Mo	molibdeno
MoC	carburo de molibdeno
MoO ₂	dióxido de molibdeno
MoO ₃	trióxido de molibdeno
Mo ₄ O ₁₁	undecóxido de tetramolibdeno
nm	nanómetro
N ₂	nitrógeno
Nd:YAG	Neodimio-Granate Itrio-Aluminio
NPs	nanopartículas
O ₂	oxígeno
OH	grupo hidróxilo
OLC	onion-like carbon
ps	picosegundos
s ²	segundos al cuadrado
T	temperatura
TEM	microscopia electrónica de transmisión
TGA	termogravimetría
W	Watts
X	media aritmética

Resumen

Este trabajo de investigación se enfocó en la síntesis de nanopartículas de carburo de molibdeno recubiertas con láminas de grafito (estructuras “onion-like carbon” OLC) con el fin de analizar su resistencia a la oxidación y su estabilidad química a altas temperaturas. Para ello se implementó la irradiación por láser pulsado de nanopartículas de molibdeno comerciales con el fin de homogeneizar su forma y tamaño para ser utilizadas como materia prima para la formación del carburo por medio de ablación láser, sin embargo, esta técnica fue sustituida por la ablación láser en líquido, ya que con esta fue posible obtener el carburo de molibdeno en un solo paso. No obstante, se tuvo que implementar mejoras en el sistema de ablación para evitar la formación de óxidos. Para ello se realizaron pruebas con diferentes disolventes y con atmósfera oxidante e inerte, a partir de lo cual se observó que la ablación en tolueno con atmósfera de nitrógeno fue el sistema ideal para obtener δ -MoC sin la presencia de óxidos.

En cuanto al recubrimiento de grafito, se obtuvo que éste se formó gracias a la saturación de las nanopartículas de carbono que no reaccionaron con el molibdeno en la formación del carburo, las cuales se originaron tanto del tolueno por la descomposición que sufre durante la ablación, como de las nanopartículas de carbono sintetizadas a partir de un blanco de grafito.

Por otro lado, se implementó el uso de dos láseres, de pulsos cortos y ultracortos, con el fin de comparar cuál de los dos brinda mejores resultados en cuanto a la distribución de tamaños, morfología y aglomeración de las nanopartículas, además para comprender cuál de los dos genera un mejor recubrimiento de grafito. En este caso se observó que, con pulsos cortos, un mayor número de nanopartículas fueron recubiertas por grafito, sin embargo, éstas se encontraron embebidas en una matriz de carbono amorfo, la cual probablemente sea la responsable de la falta de estabilidad química durante y después de ser sometidas a altas temperaturas.

Finalmente, en cuanto al análisis térmico, en atmósfera oxidante, las nanopartículas se oxidaron y perdieron casi el 50% de su masa debido a la descomposición del material carbonoso. Mientras que, con atmósfera inerte, las nanopartículas tampoco fueron estables a la oxidación, además el carbono proveniente de la matriz cristalizó en grafito con gran cantidad de defectos estructurales.

Abstract

The goal of this project was the synthesis of molybdenum carbide nanoparticles encapsulated by graphitic layers (onion-like carbon structures) with the purpose of study their oxidation resistant and chemical stability at high temperatures. Pulsed laser irradiation of commercial molybdenum nanoparticles was implemented in order to homogenize their shape and size to be used as raw material in the synthesis of molybdenum carbide. However, this technique was replaced by laser ablation in liquid, since with this method the molybdenum carbide was synthesized just in one step. Nevertheless, many improvements in the laser ablation system had to be implemented in order to avoid the oxidation of the nanoparticles and for that reason different solvents and N₂ and O₂ atmospheres were tested. It was obtained that the ablation in toluene under nitrogen atmosphere was the best system to obtain δ-MoC without oxides.

The graphite coating was formed due to the saturation of the carbon nanoparticles that did not react with the molybdenum in the formation of the carbide, which came not only from the toluene due to its decomposition during the laser ablation but also from the carbon nanoparticles synthesized from the graphite target.

On the other hand, the use of short and ultrashort pulse laser was implemented in order to compare which of the two gives better results in terms of size distribution, morphology and agglomeration of the nanoparticles, and also to understand which form a better graphite coating. With short pulse laser ablation, more nanoparticles were coated with graphite, although these were embedded in an amorphous carbon matrix, which is probably responsible for the lack of chemical stability during and after applying high temperatures.

Finally, the thermal analysis in oxidizing atmosphere showed that the nanoparticles were oxidized and the mass loss, due to the decomposition of the carbonaceous structures, was up to 50%. While, with inert atmosphere, it was found that the nanoparticles were not stables by the end of the analysis because they oxidized, in addition the carbon from the matrix crystallized into graphite with a great number of structural defects.

1. Introducción

La ablación con láser pulsado, ya sea con pulsos cortos o ultra cortos, es uno de los métodos más rápidos y limpios para fabricar nanopartículas a partir de materiales en bulto, ya sean metales, semiconductores e incluso materiales cerámicos. Existen muchas condiciones de trabajo, pero en este proyecto sólo se enfocará en ablación en medio líquido, la cual brinda la ventaja de obtener una suspensión coloidal donde las nanopartículas se estabilizan sin la necesidad de adicionar ligantes o surfactantes y además no hay presencia de percusores o reactivos químicos que contaminen las nanopartículas. Otra de las ventajas a considerar es la capacidad de controlar los parámetros de ablación de manera independiente, tales como la duración del pulso, la frecuencia, la longitud de onda, entre otros.¹

Por otro lado, los carburos de metales de transición es un tema al que se le presta considerable atención, ya que éstos poseen una combinación única de propiedades químicas, físicas y mecánicas. Estos carburos se utilizan principalmente en aplicaciones de alta temperatura, herramientas de corte debido a su naturaleza refractaria, alto punto de fusión, alta dureza, alta resistencia contra desgastes corrosivos y mecánicos, buena conductividad térmica y eléctrica y excelente estabilidad térmica y química.²

Entre los carburos en estudio, el carburo de molibdeno ha destacado principalmente por tener propiedades catalíticas similar a los metales nobles en diversas reacciones químicas orgánicas, además de ser un carburo con gran cantidad de fases estables³, además por su elevada estabilidad térmica y resistencia a la oxidación, entre otros.

Debido al impacto que posee la ablación láser en la síntesis de nanopartículas y las múltiples propiedades químicas, físicas y mecánicas del carburo de molibdeno, este proyecto se enfocó en combinar ambos, estimando así que el MoC sintetizado muestre propiedades óptimas para resistir altas temperaturas sin oxidarse de manera catastrófica, así mismo de brindar otras propiedades tribológicas principalmente debido a la presencia de un refuerzo de grafito en su estructura formado gracias a la descomposición del disolvente durante la ablación, generando así nanopartículas núcleo-coraza de MoC-grafito, siendo el grafito un material en estudio recientemente en este tipo de arreglos debido a sus propiedades fisicoquímicas excepcionales.⁴

1.2 Hipótesis

Es posible obtener nanopartículas de MoC@Grafito por ablación láser en medio líquido con buena resistencia a la oxidación.

1.3 Objetivo General

Obtener nanopartículas de MoC@Grafito mediante ablación láser en líquido (LAL) y estudio de su resistencia a la oxidación.

1.4 Objetivos Específicos

1. Obtener nanopartículas de carbono mediante ablación láser de grafito en tolueno como medio disolvente bajo atmósfera de nitrógeno.
2. Generar nanopartículas de MoC@Grafito a partir de la ablación láser de Molibdeno en un medio de tolueno con nanopartículas de carbono bajo atmósfera de nitrógeno.
3. Caracterizar estructuralmente y químicamente las Nanopartículas de MoC@Grafito mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, HRTEM, SAED) y difracción de rayos X (DRX), además de espectroscopia Raman para caracterizar las capas gráficas.
4. Evaluar la resistencia a la oxidación de las Nanopartículas de MoC@Grafito mediante la termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) con el fin de valorar su estabilidad a altas temperaturas.

2. Antecedentes

2.1 Ablación láser de sólidos en medio líquido

La ablación láser es una de las técnicas más rápidas y eficientes en la síntesis de nanopartículas debido a que es una técnica relativamente simple ya que no requiere tiempos largos de reacción, altas temperaturas o presiones o múltiples procedimientos químicos⁵ y con ello no necesita del uso de químicos como percusores o el uso de estabilizantes como ligantes o surfactantes⁷ (ya que se logra controlar bastante bien la homogeneidad de las partículas en tamaño y forma óptima) lo que conlleva a generar partículas puras, es decir, sin contaminantes residuales y por ende tampoco genera desechos químicos, contribuyendo también a la preservación del medio ambiente.

En esta sección se explicará detalladamente cómo se lleva a cabo la producción de las nanopartículas mediante esta técnica (sólo en medio líquido) y además para entender con más profundidad los alcances de esta técnica, es fundamental explicar cómo afecta cada parámetro (longitud de onda, la longitud temporal del pulso, frecuencia, fluencia entre otros) en el tamaño, forma, distribución, composición y estructura de las mismas.

Entre las ventajas de utilizar un medio líquido se encuentra que, ajustando el tiempo de ablación o mediante una post irradiación de la solución coloidal de las nanopartículas se puede modificar el tamaño y forma de las mismas, debido a que el movimiento del líquido genera que las partículas ya sintetizadas absorban el haz de luz durante la irradiación. Además, otra de las ventajas es que la recolección de las nanopartículas es más sencillo comparado con ablación en vacío, ya que estas permanecen en el líquido formando una solución coloidal. Además de que se facilita la síntesis de nanopartículas con estequiometrías complejas y la funcionalización in situ durante su formación con los ligandos deseados a partir de moléculas que están contenidas en el líquido, entre otras ventajas.

La interacción del haz de luz del láser con el material, para generar el desprendimiento del mismo, ocurre mediante la absorción de la luz y este proceso se puede ver como una fuente de energía dentro del material. Para longitudes de ondas de láser entre el infrarrojo cercano hasta el ultravioleta cercano, los fotones son absorbidos por electrones a través de transiciones de las bandas electrónicas. El haz induce una distribución electrónica fuera del equilibrio termodinámico que causa una termalización por interacciones electrón-electrón y electrón-fonón.⁶

Con la incidencia del pulso del láser en el material y la absorción de la radiación del mismo (fig. 2.1 a y 2.2 a), se forma una pluma de plasma no equilibrada del material ablacionado, que consiste

en especies del material tales como iones (simples o multivalentes), átomos neutros y clusters.⁷ A diferencia de la ablación en gas o aire, el medio líquido causa que la pluma de plasma esté más fuertemente confinada (bajo condiciones de alta temperatura y presión) lo que puede afectar en gran medida las propiedades termodinámicas y cinéticas de la misma.⁸

En la interfase pluma-líquido, la elevada temperatura provoca la ionización y la vaporización del líquido, dando como resultado la creación de un “plasma líquido”; las reacciones químicas pueden tener lugar dentro del volumen de la pluma, en la interfase pluma-líquido o dentro del líquido (fig. 2.1 b) Por ejemplo, en la interfase pluma-líquido del agua ocurre su conversión en vapor de agua e hidrógeno y oxígeno atómico y molecular, para el caso de líquidos con hidrocarburos (acetona, tolueno, hexano, entre otros), la alta temperatura de la pluma de plasma puede llevar a la descomposición termoquímica (pirólisis) del líquido que conduce a la generación de carbono.⁷

Conforme la pluma de plasma se expande, se formarán dos ondas de choque (fig. 2.2 b), una en el blanco y otra a través del líquido que se desplazan en dos direcciones opuestas. Durante este proceso, las nanopartículas se formarán por un proceso de nucleación y crecimiento dentro de la pluma, en el líquido y en la interfase pluma-líquido (figura 2.1 c y 2.2 b), o también son expulsadas directamente del blanco en forma de gotitas.

Posteriormente, la pluma se expande y se enfría adiabáticamente liberando su energía al medio líquido y al blanco, y con ello se extingue finalmente. Por otro lado, debido a la expansión del plasma líquido alrededor de la pluma de plasma, se genera una burbuja de cavitación que rodea el material ablacionado (fig. 2.2 c). La burbuja se expande y su temperatura y presión disminuyen. Esta burbuja alcanza su tamaño máximo cuando el gas dentro de ella entra en equilibrio con el líquido circundante; entonces la burbuja empieza a encogerse. Tras el colapso de la burbuja de cavitación se genera una segunda onda de choque (fig. 2.2 d).

Finalmente, cuando se extingue la pluma de plasma las especies del material dentro de ella se estabilizan y se convierten en las nanopartículas sintetizadas y se distribuyen en el medio líquido (fig. 2.1 d)

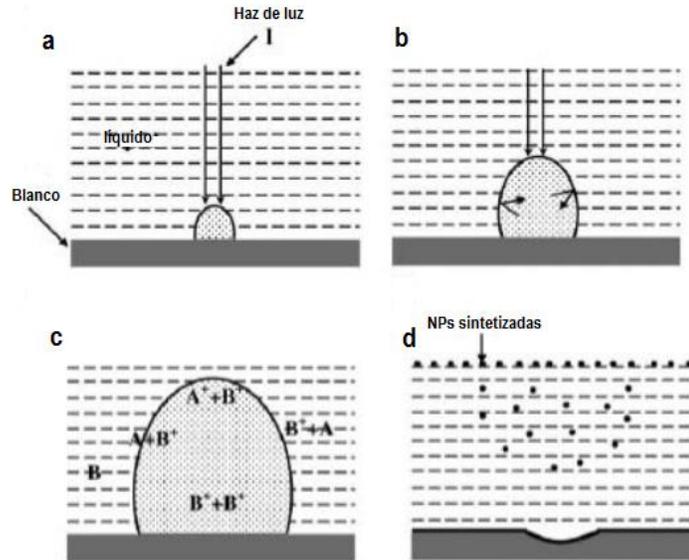


Figura 2.1. Proceso de evolución de la pluma de plasma en el medio líquido: (a) formación de la pluma de plasma producto de la ablación del blanco, (b) expansión de la pluma de plasma e interacción de la misma con el haz y con la presión inducida por el plasma, (c) interacción de las especies del material dentro de la pluma, en el líquido y en la interfase pluma-líquido, (d) colapso de la pluma de plasma permitiendo la formación de la suspensión coloidal con las nanopartículas [5].

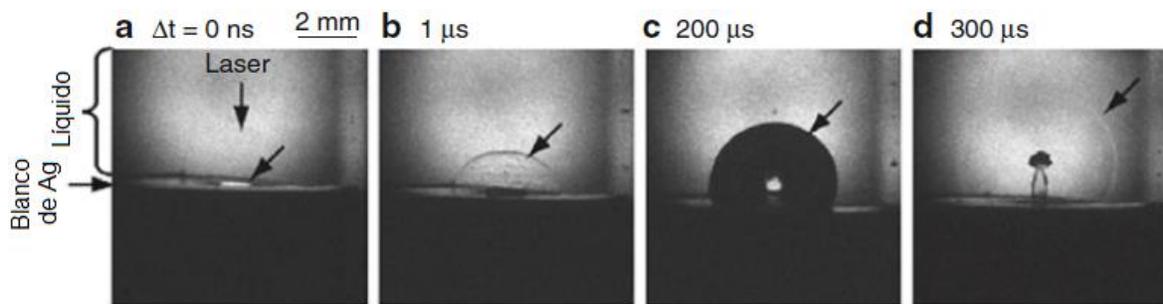


Figura 2.2. “Shadowgraph images” en tiempo real de la ablación láser de un blanco de Ag en una solución acuosa de Polivinilpirrolidona (PVP). a) Absorción del haz; b) Onda de choque; c) Burbuja de cavitación; d) Onda de choque secundaria generada en el colapso de la burbuja [7].

Por otro lado, este proceso depende principalmente de la longitud temporal del láser pulsado (τ_{pulso}) en relación con el tiempo de interacción electrón-fotón del material. Para cada tipo de material existen portadores donde se transfiere la energía del láser, para este caso como se trata de un metal, sus portadores corresponden a sus electrones libres. Para tiempos cortos de termalización de los portadores (en un orden de 100 fs aprox.), los portadores transfieren la energía a la red mediante el acoplamiento electrón-fonón; pero para el caso de longitudes de pulsos más largas (pulsos de ns), después de que los portadores hayan terminado de transferir su energía a la red, ésta continúa pasando por el material a través del haz del láser. Dando como resultado que la energía se disipa como calor

y a su vez causa la fusión del material, que son zonas afectadas en el material como capas de recubrimiento, desechos superficiales, grietas y otros defectos estructurales alrededor de la zona donde incidió el láser (fig. 2.3 a).^{6,7}

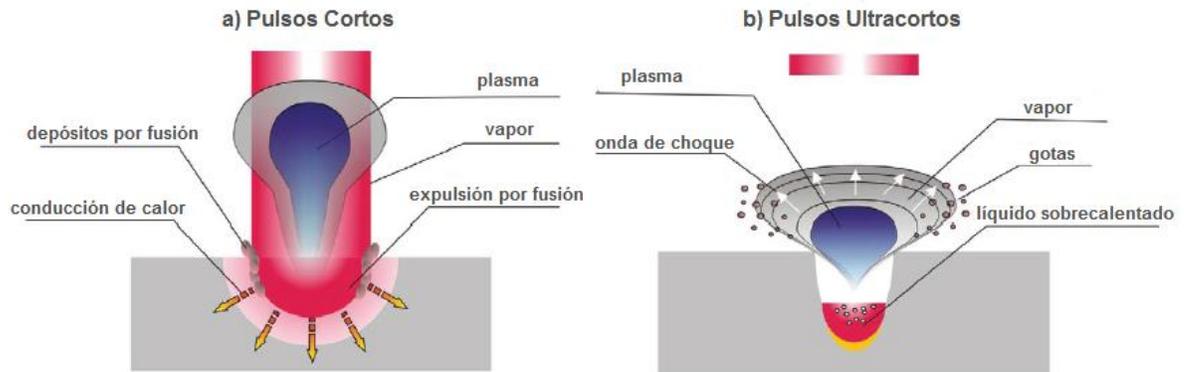


Figura 2.3. Interacción del haz con el blanco mediante a) pulsos cortos y b) pulsos ultracortos [10].

Tal como se muestra en el siguiente ejemplo, para pulsos de 50 fs (fig. 2.4 a), se observa un aumento en la curva de la temperatura de los electrones debido al pulso del láser seguido y cae debido al proceso de relajación, mientras que la temperatura de la red se mantiene constante, ya que el pulso es tan corto que no logra verse afectada. En el segundo caso (fig. 2.4 b), para pulsos de 5 ps, la temperatura de los electrones y de la red son afectadas a lo largo de la duración del pulso, es decir los portadores logran transferir un porcentaje de la energía a la red y, por último, para pulsos de 500 ps (fig. 2.4 c) ambas curvas presentan el mismo comportamiento, ya que la tasa de intercambio de energía entre ellos es más corta que la duración del pulso.

En la fig. 2.4 a, para pulsos cortos, tal como pulsos de ns (incluso a bajas fluencias) el mecanismo de ablación ocurre vía fusión y vaporización (transición de sólido-líquido-vapor). En contraste con pulsos ultracortos, pulsos de fs (fig. 2.3 b), donde el tiempo de acoplamiento electrón-fotón es menor que τ_{pulso} , la energía del láser absorbida se limita sólo al punto de enfoque, generando así que no haya disipación de energía en calor, dando como resultado que el proceso de ablación ocurra directamente por una transición de sólido a vapor sin pasar por el líquido. Para τ_{pulso} en ps, ocurre un estado intermedio entre pulsos cortos y ultracortos (fig. 2.5), debido a que existe una coexistencia entre la fotoionización directa y los procesos de ablación térmica como vaporización, ebullición y eyección del material fundido debido a la alta presión generada en el cráter. Esto es debido a que la duración del pulso es comparable con la velocidad de termalización entre la red y los electrones y la conducción de calor fuera del punto de enfoque del láser mientras la fuente de energía está aún presente.⁹

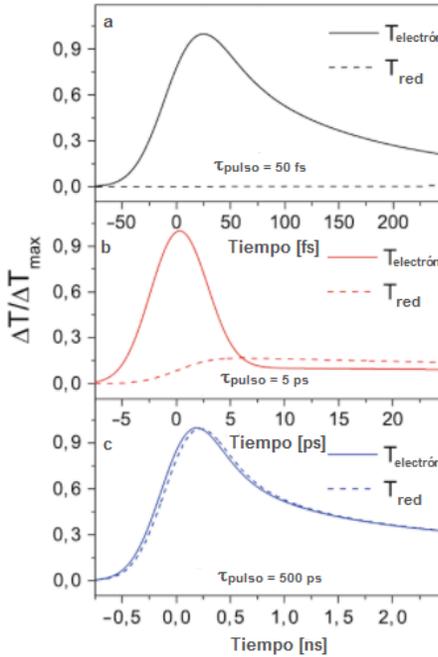


Figura 2.4. Simulaciones de las curvas de la temperatura de los electrones y de la red al irradiar cobre por ablación de láser pulsado a diferente duración de pulsos: a) 50 fs; b) 5 ps y c) 500 ps [6].

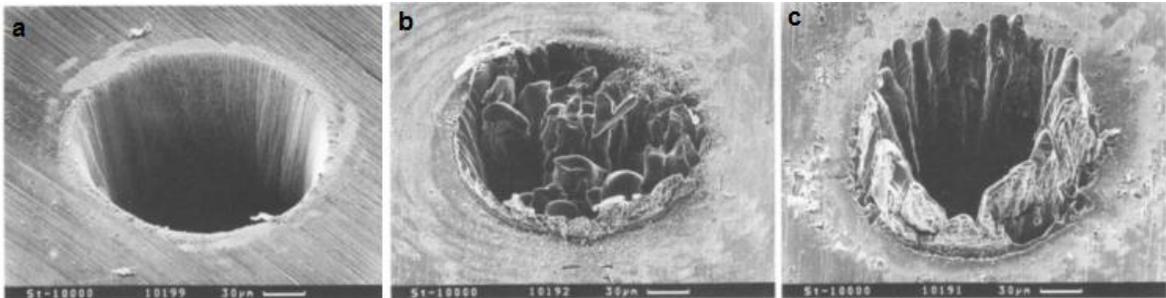


Figura 2.5. Ejemplos de los agujeros de una lámina de acero de 100 μm de espesor producto de la ablación láser con una longitud de onda de 780 nm a diferentes duraciones de pulsos: a) 3.3 ns, 1 mJ, $F=4.2 \text{ J/cm}^2$; b) 80 ps, 900 μJ , $F=3.7 \text{ J/cm}^2$ y c) 200 fs, 120 μJ , $F=0.5 \text{ J/cm}^2$ [11].

No obstante, es importante aclarar que para pulsos ultracortos, la fluencia cumple un papel muy importante, ya que, a fluencias mayores de cierto valor, la penetración de la energía en el material está controlada por la profundidad de penetración del calor y la ablación será dominada por la difusión térmica de los electrones en lugar de sólo por la absorción óptica del haz, permitiendo así una difusión térmica más allá del punto de enfoque del haz, dando lugar a un proceso de ablación por fusión y vaporización tal como en el caso de pulsos cortos.

Otro parámetro que se debe considerar es el enfoque del haz de luz, ya que la distribución del tamaño de las partículas y la cantidad de material ablacionado dependen de ello, por ejemplo, se requiere una mayor energía de pulso cuando el láser está menos enfocado sobre el blanco para evitar la formación de cráteres grandes y así mejorar la distribución de tamaño de las partículas. Por otro lado, con respecto a la cantidad de material ablacionado, importa más la intensidad del láser que el enfoque; para diferentes anchos de pulsos se tiene que para ablacionar la misma cantidad de material se tiene que incrementar la intensidad para longitud de pulsos menores, por ejemplo, la ablación por con pulsos de 100 fs requiere una intensidad en el rango de 10^{13} a 10^{14} W/cm² aproximadamente,¹² mientras que para pulsos de 30-100 ns, se requiere una intensidad de los órdenes de 10^8 a 10^9 W/cm² aproximadamente.¹³

2.1.1 Selección del medio líquido

En cuanto al disolvente, se sabe que la síntesis de las nanopartículas depende de la naturaleza del disolvente, lo ideal es que éste no absorba la longitud de onda del láser con el fin de evitar reacciones químicas que alteren la composición de las nanopartículas o que genere residuos de materia orgánica (para el caso de disolventes orgánicos), principalmente alrededor de ellas generando recubrimientos.¹⁴ También se debe de considerar la dispersión de las partículas, la polaridad, volatilidad, conductividad térmica, entre otros, para así lograr la morfología, distribución de tamaños, estabilidad y composición química deseada de las partículas. Sin embargo, estas variables no actúan de manera individual, sino más bien, éstas están ligadas a todos los parámetros de ablación que se explicaron anteriormente, aunque a pesar de la gran cantidad de trabajos experimentales sobre este tema, todavía no se posee un modelo cualitativo capaz de describir el crecimiento y estabilización de las nanopartículas.

En muchos casos, el uso de nanopartículas sin recubrimiento causa problemas serios de oxidación y aglomeración, por lo que una de las soluciones más viables es sintetizar nanopartículas en un disolvente que se descomponga con facilidad al ser irradiado o agregando surfactantes al medio líquido,⁸ pero de manera tal que controlando los parámetros de ablación se puedan obtener los resultados esperados principalmente en cuanto a la composición química; un ejemplo de ello sería, formar nanopartículas núcleo coraza o funcionalizarlas.

La formación de recubrimientos con carbono es una opción viable y eficiente para lograr lo anteriormente mencionado. Una manera de lograrlo es utilizando un líquido hidrocarbonado, el cuál al ser irradiado, la alta temperatura de la pluma plasma lleva a cabo la descomposición termoquímica (pirólisis) del líquido que causa la generación de carbono⁷ en el medio debido a la ruptura de los

enlaces carbono-hidrógeno. Con este fenómeno, al realizar la ablación láser se logrará en un sólo paso la síntesis de las nanopartículas con un recubrimiento de carbono alrededor de ellas.^{4,14,15,16,17}

Entre las ventajas de utilizar el carbono como material de recubrimiento se encuentran las siguientes:⁴

- El carbono es bastante estable, incluso ante ambientes ácidos y alcalinos, protegiéndose así al material que recubre de la degradación y además obstaculiza que se le adhiera partículas del medio.
- Gracias a sus propiedades de conducción eléctrica, se podría utilizar para biosensores evitando así los problemas actuales de resistencia eléctrica que presentan algunos recubrimientos.
- Facilita la funcionalización de las partículas con grupos funcionales (-OH, -COOH, etc.) logrando la dispersión de éstas en medios polares.
- Los grupos funcionales que se le adhieren pueden ser utilizados para la obtención de estructuras híbridas.
- Su óptima estabilidad química, eléctrica y térmica lo convierte en una gran opción para catalizadores.

2.2 Síntesis de carburo de molibdeno por ablación láser

2.2.1 Generalidades del molibdeno y del carburo de molibdeno

El molibdeno es un metal refractario que combina un alto punto de fusión (2610 °C) con óptimas propiedades mecánicas a altas temperaturas. Posee un elevado módulo elástico específico, lo que lo hace atractivo para aplicaciones que requieren alta rigidez y bajo peso. Además, su alta conductividad térmica, bajo coeficiente de expansión térmico y bajo calor específico hace que este metal proporcione resistencia al choque térmico y a la fatiga. Otro de los aspectos por lo que se selecciona el molibdeno, siendo este uno de los metales refractarios más consumidos anualmente, se tiene que es bastante estable en una amplia variedad de ambientes químicos.¹⁸

La mayor parte del molibdeno se utiliza como elemento de aleación en hierros, aceros y superaleaciones, para mejorar la templabilidad, la tenacidad, la resistencia a la abrasión, a la corrosión y a la fluencia a altas temperaturas; por lo que las aplicaciones más comunes donde se utiliza este

metal corresponden a: piezas eléctricas y electrónicas, componentes de misiles y aeronaves, piezas de hornos de alta temperatura, termopares, en la industria de energía nuclear, equipos resistentes a la corrosión, equipo para hornos de fusión de vidrio, como catalizador en reacciones químicas, entre otras.¹⁸

No obstante, una de las mayores dificultades que se tiene hasta la fecha con el molibdeno y en general, con los metales refractarios, es que posee una baja resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Cuando el molibdeno o la gama de aleaciones que éste puede conformar se someten a una atmósfera de oxígeno bajo una temperatura igual o superior a los 1000 °F (538 °C aprox.), se oxidan de manera tal que se forman trióxidos de molibdeno vaporizándose a la superficie, causando una desintegración y defectos que pueden llegar a ser catastróficos.¹⁹

Los carburos de metales de transición han recibido una atención considerable como materiales avanzados en los últimos años por sus propiedades físicas y químicas atractivas incluyendo dureza mecánica, estabilidad térmica, superconductividad y especialmente en rendimiento catalítico.²⁰ En efecto, uno de los sistemas más estudiados es el carburo de molibdeno, principalmente la fase β - Mo_2C , la cual presenta mayor estabilidad a temperatura ambiente, sus propiedades son las siguientes: punto de fusión de 2520 °C, calor específico (C_p) de 30.3 J/mole-K, expansión térmica de $7.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, conductividad térmica de 21.5 W/m°C y resistencia a la oxidación arriba de 500 °C.²¹

En cuanto a la estructura cristalina y parámetros de red de las dos fases más estudiadas α - Mo_2C y β - Mo_2C (Tabla 2.1), no obstante, el total de fases estables y metaestables se resumen en la Tabla 2.2.

Tabla. 2.1 Fases α -Mo₂C y β -Mo₂C con sus respectivas propiedades cristalográficas.²¹

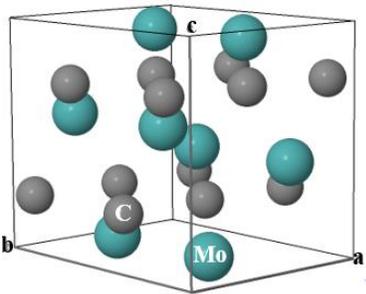
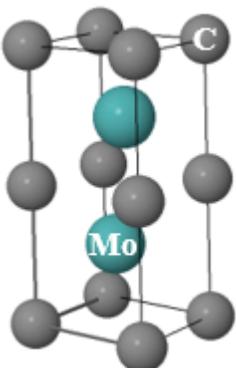
Fase	Estructura	Parámetros de Red (nm)	Grupo Espacial	Modelo de la estructura
α -Mo ₂ C	Ortorrónica	a= 0.4736 b= 0.6024 c= 0.5217	Pbcn	
β -Mo ₂ C	Hexagonal	a= 0.3007 c= 0.4729	P63/mmc	

Tabla. 2.2. Fases estables y metaestables del carburo de molibdeno.³

Fase	Estructura	Secuencia de Apilamiento
α -Mo ₂ C	Ortorrónica	ABAB
β -Mo ₂ C	Hexagonal	ABAB
γ -MoC	Hexagonal	AAAA
γ' -MoC	Hexagonal	AABB
δ -MoC	Cúbica	ABCABC
η -MoC	Hexagonal	ABCACB

El carburo de molibdeno presenta propiedades óptimas para resistir altas temperaturas y además posee el potencial de ser un protector térmico en forma de recubrimiento, no obstante, su uso se ve limitado a atmósferas inertes, ya que éste se oxida a partir de los 500 °C.²¹ A los 1200 °C sufre una oxidación catastrófica. Se estima que entre 600 y 700 °C se forma la fase Mo₂O₃, iniciando los 800 °C, se forman las fases de MoO₃ y de Mo₄O₁₁; inclusive a temperaturas entre 500 y 600 °C, el material

se torna poroso y se forma una película delgada de estos dos óxidos y ya cuando se alcanza temperatura de 800 °C o más, se forman múltiples capas en la superficie.²²

A los 900 °C la oxidación ocurre en los límites de granos, pero ya a 1000 °C se empiezan a formar grietas radiales. Un aumento subsecuente de la temperatura conduce a la evaporación del MoO₃ y a la oxidación del carbono en CO y CO₂, como resultado final se tiene una oxidación por peeling.²²

2.2.2 Generalidades del Carburo de Molibdeno-Grafito

Un nuevo grupo de materiales que pertenecen a la familia de metales/cerámicos/grafito se están estudiando recientemente debido a la combinación de propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas, tales como resistencia al choque térmico, conductividad eléctrica, absorción de energía y resistencia mecánica.²³ Dentro de este grupo de materiales, el carburo de molibdeno destaca debido sus excelentes propiedades termo-físicas.

Dentro de las ventajas de utilizar grafito se encuentran las siguientes:

- Su densidad es baja (2.2625 g/cm³)
- El grafito es una de las formas del carbono más estable que existe.
- Si se orientan correctamente, los granos de grafito darán propiedades excepcionales en la dirección [1000].
- Es bastante económico.

El grafito es una forma alotrópica del carbono formada por capas delgadas de átomos de carbono sp² en arreglos hexagonales (capas de grafeno). Por lo que el grafito está compuesto por un empaquetamiento de múltiples capas de grafeno unidas por fuerzas débiles de Van der Waals, siendo estas capas libres de deslizarse una encima de la otra, dándole al grafito un coeficiente de fricción muy bajo, utilizándose, así como lubricante seco. Al igual que el carburo de molibdeno, el uso del grafito a altas temperaturas se ve limitado a una atmósfera inerte, ya que éste se quema a partir de los 400 °C.

Los métodos de síntesis actuales se basan en formar una fase líquida del carburo de molibdeno para lograr una mayor densificación del material y con ello mejorar la interconexión entre los granos del grafito con el carburo de molibdeno, debido a que la fase líquida facilita la movilidad de los átomos de carbono, logrando así una estructura homogénea y con la correcta temperatura se puede lograr una alta grafitización de la fase carbonosa. Con todo ello se puede obtener una interfase óptima

entre el carburo de molibdeno y grafito, la cual es la encargada de generar las propiedades finales del material.

Cabe destacar que el enfoque de producción es a escala macro, mediante métodos de aleado mecánico y de sinterización de polvos a elevadas temperaturas y también bajo presión con el fin de incrementar su densificación. Las propiedades que se mencionaron anteriormente pueden variar en escala nanométrica. Este sistema en escala nanométrica no se ha estudiado anteriormente con nanopartículas, así como tampoco con síntesis por el método de ablación láser, por lo que este permanece inexplorado y está abierto a futuros estudios que permitan comprender con más profundidad acerca de las propiedades de este compuesto a nanoescala.

2.2.3 Generalidades del proceso de síntesis de nanopartículas de carburo de molibdeno

La síntesis por ablación láser es un método que ofrece la ventaja de poder sintetizar nanocompuestos de carburos metálicos. Principalmente por la ventaja de que se puede obtener el carbono a partir del disolvente utilizado y al mismo tiempo que se puede tener control sobre la forma, tamaño y dispersión de las nanopartículas. Por otro lado, las nanopartículas desempeñan un papel importante en el desarrollo de la tecnología, logrado a partir del control de la morfología, tamaño y composición de las mismas para obtener propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas, ópticas, y magnéticas óptimas. No obstante, una de las limitaciones más importantes es la cantidad reducida de producto que se sintetiza, por lo que las posibles aplicaciones en las cuales se pueda utilizar las nanopartículas también se ven reducidas.

Hasta el momento no hay reportados gran número de técnicas por las cuales se pueda obtener nanopartículas de carburo de molibdeno, no obstante, los métodos más comunes para su síntesis son los siguientes: proceso de deposición química en fase vapor, proceso de molienda con bolas, proceso de reducción carbotérmica, reacción en solución y síntesis sonoquímica.²⁴ Sin embargo, los métodos mencionados poseen limitantes debido a las condiciones de trabajo, principalmente las altas temperaturas o presiones, tiempos de síntesis muy extensos, el uso de percusores y otros químicos que generan residuos en el producto final, entre otros; es por ello que la ablación láser es un método que evita todos los problemas anteriores; por lo que este proyecto estudia la factibilidad de la síntesis de dichas nanopartículas utilizando ablación láser.

Las nanopartículas de carbono que se forman a partir de la descomposición del disolvente contribuyen en la formación del carburo de molibdeno y en la formación de un recubrimiento de grafito o de carbono amorfo alrededor del MoC, cuya formación se ve favorecida debido al uso de

una atmosfera inerte durante la ablación láser, funcionando como una capa de pasivación que evita la oxidación del molibdeno durante y después de la síntesis. Se estima que la generación del recubrimiento de grafito alrededor de las NPs se debe a que cuando las nanopartículas son expulsadas de la burbuja de cavitación, éstas funcionan como sitios de nucleación que permiten la formación de un recubrimiento de grafito en forma de láminas alrededor de las mismas seguido de un rápido proceso de enfriamiento (en la sección 4 se explicará con más detalle).^{4, 17}

El carbono es un candidato ideal para recubrir las nanopartículas, gracias a todas las ventajas mencionadas anteriormente. Otra de las ventajas es prevenir la agregación de las nanopartículas además de lograr una mayor homogeneidad en el tamaño de las mismas sin necesidad de adicionar surfactantes, ligantes, entre otros.

El recubrimiento de carbono corresponde a una estructura conocida como “onion-like carbon” (OLC) o “polyhedral onion-like carbon” (ver fig. 2.6 ejemplos de nanopartículas recubiertas), las cuales son estructuras de grafito que se encapsulan una con otra interactuando mediante fuerza de Van der Waals.²⁵ La aplicación de estas estructuras depende del tamaño y de la estructura de cada capa, principalmente su forma y defectos.

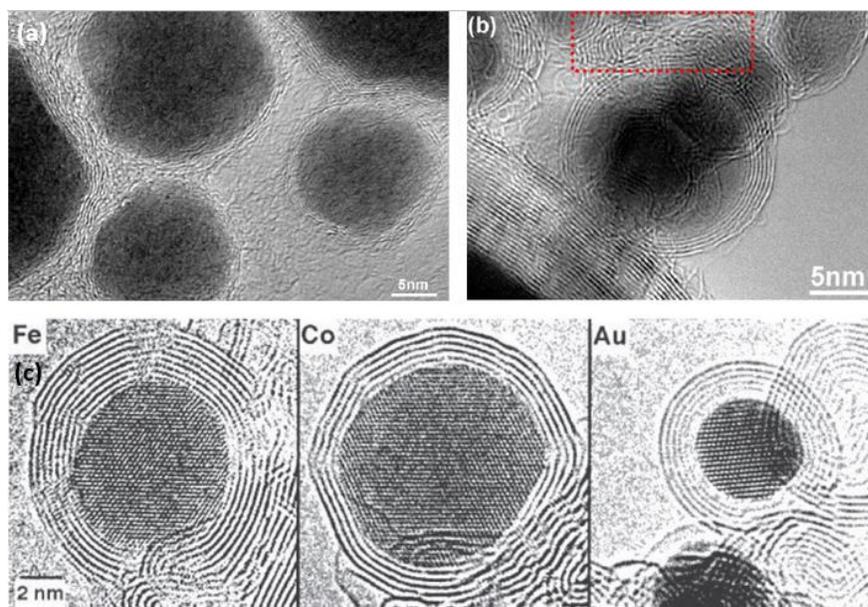


Figura 2.6. Micrografías de HRTEM de: a y b) nanopartículas de Co_3C recubiertas con estructuras OLC sintetizadas por ablación láser en acetona; c) nanopartículas de Fe, Co y Au recubiertas con estructuras OLC bajo irradiación de electrones a alta temperatura [4-26].

2.2.4 Generalidades de las estructuras “Onion-like Carbon” (OLC)

Las estructuras OLC son nanopartículas que pertenecen a la familia de los fullerenos, son esféricas o poliédricas (su forma cambia dependiendo del número de defectos que posea su estructura) de láminas concéntricas de carbono grafitico (ver fig. 2.7), donde la capa más interna está formada por 60 átomos de carbonos con un diámetro de 0.7 nm (cercano al C_{60}) y el número de átomos de carbono en las demás capas va aumentando en un orden de $60n^2$.²⁷ El espacio entre cada lámina mide 0.34 nm aproximadamente, siendo ésta muy cercana a la distancia del grafito.²⁵ Generalmente estas estructuras poseen un tamaño entre 5 a 100 nm, ya sea huecas o con elementos metálicos dentro de ellas (ver fig. 2.6).

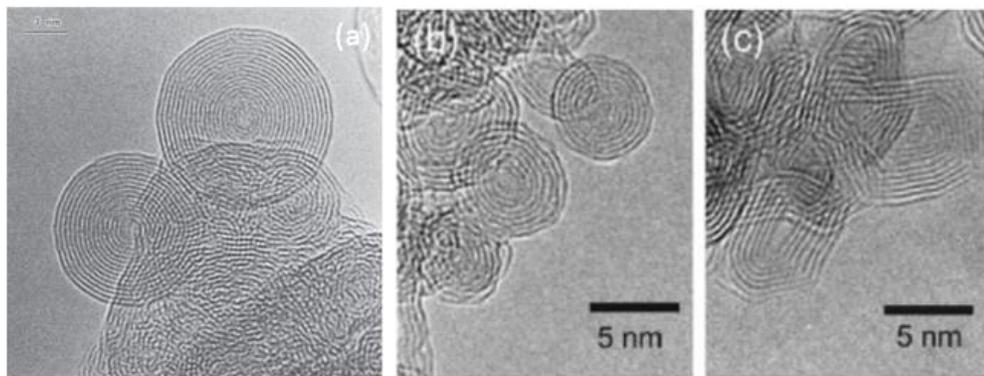


Figura 2.7. Micrografías HRTEM de: a y b) “carbon onion” esféricas y c) “carbon onion” poliédrica [55].

Entre las técnicas utilizadas más comunes para la síntesis de OLC se encuentran: método de descarga por arco, irradiación con haz de electrones, descomposición catalítica de material que contiene carbono, métodos por tratamientos térmicos (convertir carbón amorfo o grafito en OLC), por molienda mecánica, plasma de radio frecuencia, síntesis de combustión, ablación láser, entre otros.²⁷

Las estructuras OLC tienen un gran auge recientemente principalmente debido a sus aplicaciones en almacenamiento de energía, por sus propiedades tribológicas, eléctricas y por presentar además una superficie específica elevada.²⁸ Además, para aplicaciones de lubricación, en catálisis, en celdas fotovoltaicas, entre otras.

Aunque aún existan problemas para la síntesis de estas estructuras, tales como baja pureza, defectos estructurales, bajo rendimiento, altos costos de síntesis, condiciones de trabajo complicadas, entre otros. La ablación láser es un método bastante prometedor para formar estas estructuras, sin embargo, al ser método de síntesis relativamente nuevo y muchos de los parámetros de ablación aún

se tienen que estudiar con mayor profundidad para obtener sistemas homogéneos y con la menor cantidad de defectos posibles.

2.3 Posibles aplicaciones de las nanopartículas de MoC@Grafito

Existe un gran interés en el estudio de nanoestructuras debido a sus propiedades únicas y gran potencial en nuevas tecnologías, para este caso, debido a todas las propiedades que presenta el carburo de molibdeno y el grafito, convierte este compuesto en material para múltiples aplicaciones; no obstante, hasta el momento el único campo donde se utilizan estas partículas corresponde al área de catálisis.^{29,30,31,32}

El carburo de molibdeno ha demostrado ser un catalizador eficiente en reacciones involucradas en el hidrógeno, tales como la hidrogenación, la hidrogenólisis y el hidrotratamiento.³¹ Es bien sabido que las propiedades catalíticas del carburo de molibdeno dependen de su superficie y estructura, las cuales están estrechamente asociadas con su método de síntesis, es por ello que muchas investigaciones optan por el uso de la ablación láser para controlar estos parámetros.

Considerando que el método de síntesis es por ablación láser, se debe tomar en cuenta la cantidad de producto producido, el cual es bastante limitado para aplicaciones a nivel masivo, por lo que otra posible opción que se adapte a esta escala podría ser en el área de trasplantes óseos, aunque no se han llevado a cabo hasta el momento, podría ser un área de enfoque en el futuro. Se podrían utilizar estas NPs como recubrimiento en los implantes, ya que el grafito alrededor de las nanopartículas funcionaría como lubricante de reducción de fricción mientras que el carburo de molibdeno al poseer excelentes propiedades mecánicas evitaría el desgaste del implante. En cuanto a la toxicidad, se tiene que las estructuras OLC son biocompatibles^{33,34} y el molibdeno también se ha estudiado para el área biomédica ya que es biocompatible³⁵ y posee propiedades antimicrobianas.³⁶

Las NPs de MoC@Grafito también se podrían utilizar como recubrimiento que resistan radiación de partículas de alta energía y altas temperaturas, como en el caso de los aceleradores de partículas,²³ no obstante, está limitado a utilizarse en un ambiente inerte o vacío después de los 400°C, debido a que el grafito se oxida a esta temperatura y el carburo de molibdeno a 500°C. Por otro lado, debido a sus propiedades de conductividad eléctrica, en la industria electrónica podría ser de gran utilidad como recubrimiento de dispositivos, como sensores, entre otros.

3. Metodología Experimental

3.1 Modificación de nanopartículas de Mo comerciales por irradiación de láser pulsado

Se modificaron nanopartículas de Mo comerciales (99.98% de pureza obtenidas de Sigma Aldrich con un tamaño menor a 100 nm) mediante irradiación por láser pulsado. El láser utilizado es de la marca Ekspla (láser de pulsos ultra cortos) con una longitud de onda de **1064 nm**, una duración del pulso de **30 ps**, frecuencia de repetición de **10 Hz**, un diámetro del haz de **2 mm** y las energías utilizadas fueron de 5 mJ y 10 mJ, en la tabla 1 se muestran las condiciones de trabajo utilizadas.

Tabla 3.1. Medios disolventes utilizados para dispersar las nanopartículas con sus respectivos parámetros de irradiación.

Disolvente	Energía	Fluencia
Agua	5 mJ	159 mJ/cm ²
Isopropanol	5 mJ	159 mJ/cm ²
Metanol	5 mJ	159 mJ/cm ²
Metanol	10 mJ	318 mJ/cm ²

Para este experimento el arreglo óptico utilizado se muestra en la fig. 3.1 donde se puede apreciar la celda de cuarzo con una capacidad de 1.4 ml y con una ventana vertical de 2 mm de espesor, en la cual se coloca el disolvente con las nanopartículas.

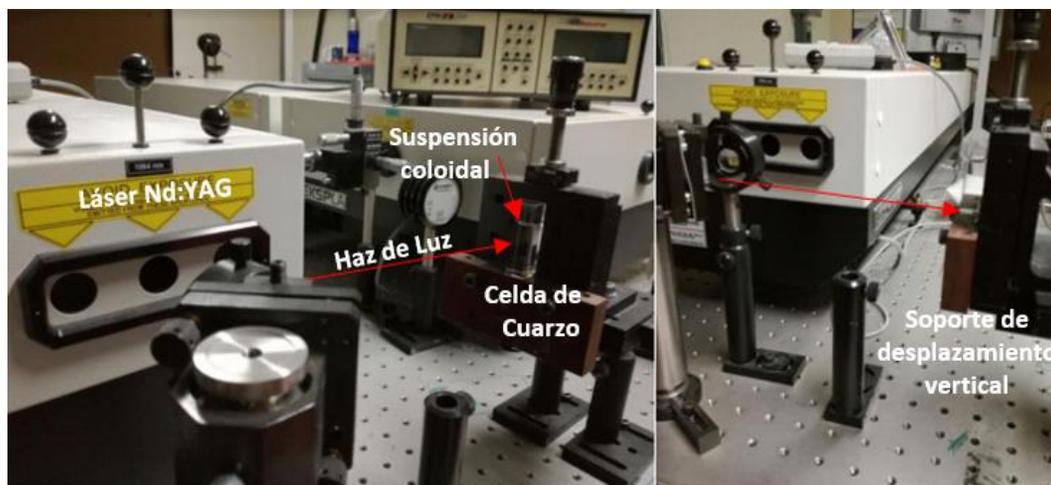


Figura 3.1: Arreglo óptico del láser de pulsos de picosegundos para la irradiación de las nanopartículas de molibdeno comerciales.

Se utilizó una concentración de 1.74 mmol de nanopartículas y éstas se dispersaron muy bien mediante sonicación, posteriormente se agrega el disolvente en la celda y se coloca sobre la mesa de movimiento vertical, centrándose de manera tal que el spot del haz abarque el ancho de la ventana de la celda (2 mm). Posteriormente se inició la irradiación, el tiempo de exposición fue de cinco minutos, en los cuales se movió la mesa verticalmente a una velocidad constante. Por último, se retiró la suspensión coloidal de las nanopartículas y se trasvasaron a un vial bien sellado para después realizar su caracterización mediante TEM.

3.2 Síntesis de nanopartículas de Mo mediante ablación láser en medio líquido

Se sintetizaron nanopartículas de Mo a partir de un blanco de Mo de 99.95% pureza con 3 mm de espesor de la compañía Kurt J. Lesker. El láser utilizado es de la marca Continuum (modelo Minilite II), cuyos parámetros de ablación son los siguientes: longitud de onda de **1064 nm**, una duración del pulso de **7 ns** y una frecuencia de repetición de **10 Hz**, el diámetro del haz fue de **0.5 mm** de diámetro y la energía utilizada 50 mJ, generando así una fluencia de 25 J/cm^2 y finalmente el tiempo de ablación fue de 5 minutos. Para este experimento se utilizaron diferentes medios disolventes, los cuales son: acetato de etilo, isopropanol, glicerol y 2-butanol.

Para llevar a cabo el experimento se utilizó montaje óptico que se muestra en la fig. 3.2; se colocó la lente a una distancia de 13.5 cm respecto a la superficie del blanco para enfocar el haz del láser a un tamaño de 0.5 mm. El blanco de Mo se colocó en el centro del vaso de precipitado y se le agregó

el disolvente hasta una altura de 5 cm. Durante la ablación, el material se movió junto con el vaso de precipitado a una velocidad constante para ablacionar toda la superficie del material. Por último, la suspensión coloidal obtenida se dispuso en un vial de vidrio para finalmente preparar las muestras para su caracterización mediante TEM.

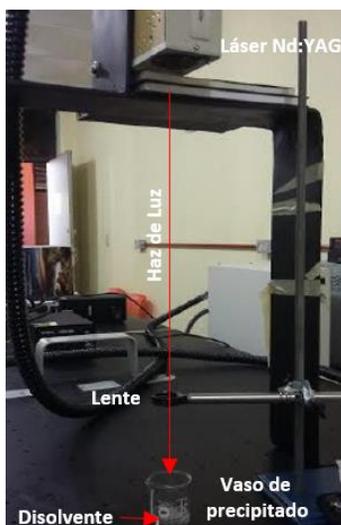


Figura 3.2: Arreglo óptico del láser de pulsos de nanosegundos para la ablación del blanco de molibdeno.

3.3 Síntesis de nanopartículas de MoC@grafito por ablación láser en líquido

Para la síntesis de las nanopartículas de MoC@Grafito por ablación láser se utilizaron dos blancos, uno de molibdeno y otro de grafito de la empresa Kurt J. Lesker con una pureza del 99.99% con un espesor de 3.7 mm y como medio disolvente el tolueno. La síntesis se realizó mediante el uso de dos láseres diferentes, ambos con longitud de onda de **1064 nm**, el primero de ellos corresponde a un láser Ekspla (láser de pulsos ultra cortos) con una duración del pulso de **30 ps** y frecuencia de repetición de **10 Hz**, el segundo de ellos corresponde a un láser Cotinum, modelo Surelite (láser de pulsos cortos) con una duración del pulso de **6 ns** y frecuencia de repetición de **10 Hz**, los parámetros mencionados se mantuvieron constantes, sólo se varió la fluencia, más adelante se darán las especificaciones de este parámetro ya que es distinto en ambos láseres y en cada etapa del proceso de síntesis.

3.3.1 Preparación del sistema de ablación láser con atmósfera de nitrógeno

Debido a que el experimento se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno el material utilizado fue un balón de fondo plano de 100 ml para el láser de pulsos ultracortos y un erlenmeyer de 150 ml para el láser de pulsos cortos, además otro balón de fondo plano de 100 ml fue usado para colocar el

disolvente, agujas de acero inoxidable 21Gx12.5 y 21Gx3.8 cm, jeringas de 5 ml, tapones de goma y por último globos de hule.

La cristalería se lavó muy bien con agua y jabón, cuando estaba totalmente seca se lavó con agua regia y seguido de esto se realizó un lavado final con acetona para finalmente secarla en el horno a 150°C durante dos horas como mínimo. Además, las jeringas y agujas se lavaron con acetona y se secaron en el horno a 70 °C durante dos horas como máximo y por último los blancos utilizados se limpiaron mediante sonicación con acetona durante dos minutos y se secaron a temperatura ambiente.

Para preparar el sistema con la atmósfera de nitrógeno se retiró rápidamente la cristalería (utilizando guantes aislantes de calor) para colocar los dos blancos dentro del recipiente donde se llevó a cabo la irradiación (balón de fondo plano y erlenmeyer), posteriormente se sellaron con tapones de caucho y se introdujo la aguja de 12.5 cm al tapón de caucho previamente adaptada a una jeringa con un globo de nitrógeno (ésta debe de tocar el fondo del recipiente) y finalmente se insertó en el tapón la aguja pequeña para lograr el desplazamiento del oxígeno del interior del recipiente (ver fig. 3.3). Cabe destacar que este proceso se tuvo que hacer rápidamente antes de que la cristalería se enfriara (ya que así se garantiza que el oxígeno se desplace con mayor facilidad y en menos tiempo). Además, se purgó con nitrógeno durante 20 minutos como mínimo y al finalizar se retiró la aguja pequeña para que el sistema quedara completamente sellado. Posteriormente, se preparó los sistemas para iniciar con la ablación, los cuales se describen en los incisos 3.3.2.1 y 3.3.2.2.

En paralelo al proceso anterior, se purgó el disolvente con nitrógeno, en este caso se utilizó tolueno; se colocó 50 ml de tolueno en el recipiente destinado para el mismo (considerando que por cada experimento se utilizó alrededor de 7ml), posteriormente se selló con el tapón de caucho y se introdujeron las agujas de 12.5 cm y de 3.8 cm tal como se describió anteriormente para purgar el recipiente con nitrógeno.

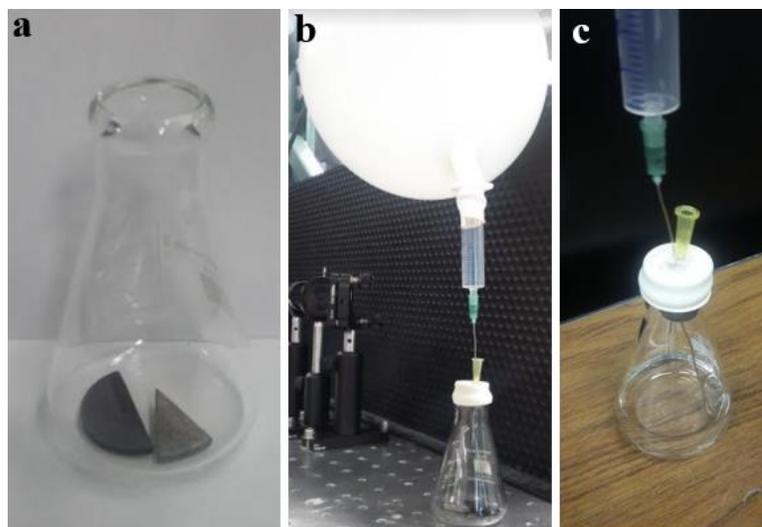


Figura 3.3: a) Primer etapa colocar los blancos de Mo y grafito en el matraz caliente; b) Preparación del sistema cerrado con atmósfera de nitrógeno; c) Purgar el tolueno con nitrógeno.

3.3.2 Síntesis de las nanopartículas por ablación láser

Debido a que se utilizó un sistema sellado para mantener la atmósfera de nitrógeno, la ablación láser se realizó a través del vidrio de la cristalería, lo cual se puede observar en la figura 3.4a y 3.4b (señalado con flechas), donde se presenta el arreglo óptico utilizado tanto para el láser de pulsos ultra cortos como para el de pulsos cortos. La síntesis de las nanopartículas de MoC@Grafito se realizó en dos etapas, las cuales se detallan a continuación:

3.3.2.1 Ablación láser del grafito

En esta primera etapa se sintetizaron nanopartículas de carbono, obteniendo así la disolución madre que se utilizó posteriormente para ablacionar el molibdeno. El sistema de ablación para ambos láseres se preparó tal como se observa en la figura 3.4a y 3.4b, en el cual el haz de láser atraviesa el vidrio del matraz de manera inclinada sobre el blanco de grafito con un tamaño de spot de 2 mm para el láser de pulsos ultracortos y de 0.93 mm para el láser de pulsos cortos.

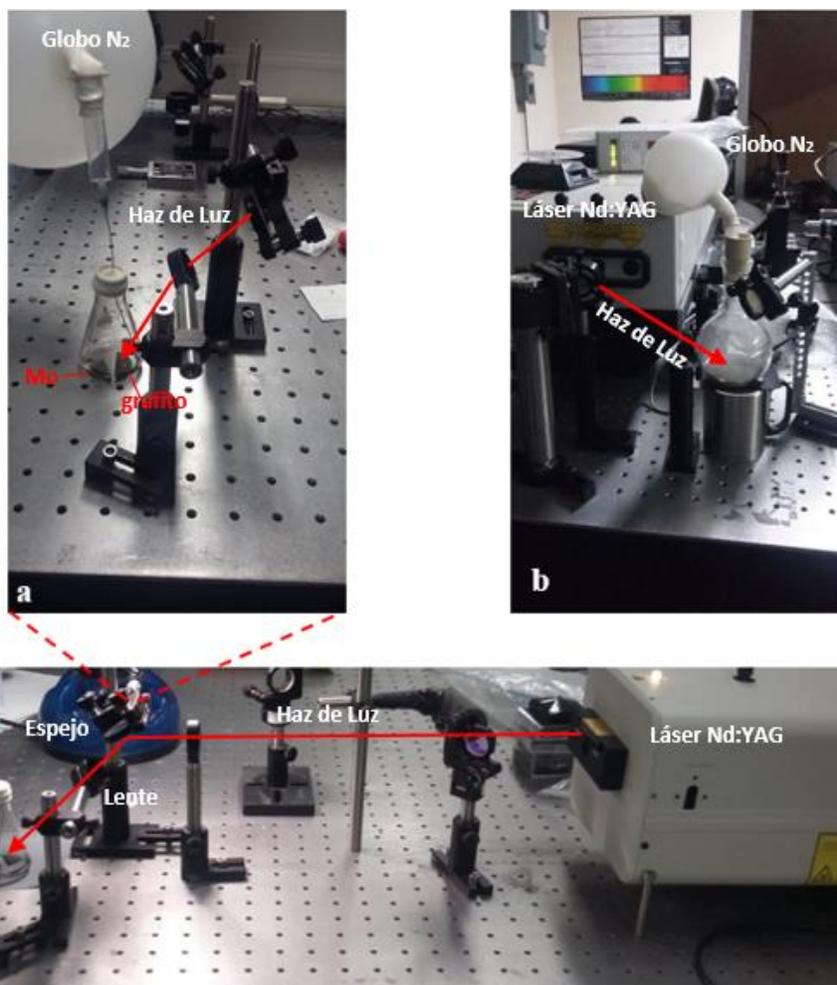


Figura 3.4: Arreglo óptico utilizado para la ablación de Mo y grafito. a) Láser de pulsos cortos (6 ns) y b) Láser de pulsos ultracortos (30 ps).

Para iniciar con la síntesis se utilizó siete ml de tolueno, para ello el disolvente se extrajo del matraz cerrado con atmósfera de nitrógeno usando una aguja acoplada a una jeringa (para traspasar el tapón de caucho), para posteriormente introducirlo en el matraz que posee los blancos. Es importante aclarar que este paso debe hacerse rápidamente con el fin de evitar la presencia de oxígeno dentro de los matraces.

Para la ablación del blanco de grafito, se movió el matraz de manera constante de manera tal que se irradiara toda la superficie del blanco. El tiempo de ablación fue de tres minutos empleando una energía de 25 mJ, es decir, se aplica una fluencia de 0.79 J/cm^2 para el láser de pulsos ultra cortos y de 3.68 J/cm^2 para el de pulsos cortos.

Cuando se finalizó la ablación se retiraron los vapores generados por el tolueno insertando una aguja en el tapón de caucho y por último las nanopartículas sintetizadas se dispersaron completamente mediante sonicación, siempre conservando el sistema sellado con nitrógeno.

3.3.2.2 Ablación láser del molibdeno

Concluida la síntesis de las nanopartículas de carbono, se colocó el matraz en la misma posición para iniciar con la ablación del blanco de molibdeno manteniendo el tamaño de spot de 2 mm para el láser de pulsos ultracortos y de 0.93 mm para el láser de pulsos cortos. De igual manera, la ablación se llevó a cabo en toda la superficie del blanco, moviendo el recipiente constantemente sin enfocarse en un mismo punto.

En este caso el tiempo de ablación fue de seis minutos utilizando una energía de 50 mJ, es decir, una fluencia de 1.6 J/cm^2 para el láser de pulsos ultracortos y de 7.36 J/cm^2 para el láser de pulsos cortos. El sistema se detuvo cada minuto para retirar los vapores generados (insertando una aguja en el tapón de caucho) y para dispersar completamente las nanopartículas mediante sonicación, ya que la precipitación de las partículas ocurre rápidamente.

Concluidos los seis minutos, se retiró la atmósfera de nitrógeno y se trasvasó la disolución obtenida a un vial de vidrio, el cual se dejó reposando durante cinco días aproximadamente para poder recuperar la mayor cantidad de partículas mediante precipitación por gravedad (ver fig. 3.5) para finalmente realizar la caracterización mediante TEM, Raman, DRX y TGA/DSC.

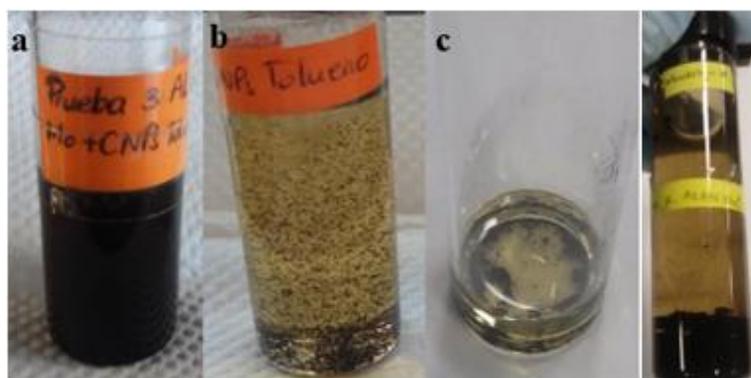


Figura 3.5: Etapas de la precipitación por gravedad de las NPs de MoC@Grafito sintetizadas por ablación láser. a) Suspensión coloidal obtenida al finalizar la síntesis; b) Inicio del proceso de precipitación por gravedad; c) NPs aglomeradas en el fondo del vial.

3.4 Técnicas de caracterización y preparación de las muestras

3.4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Para llevar a cabo este análisis de TEM se utilizó un equipo de la marca JEOL-2100 de 200 kV con filamento de LaB₆, con una resolución de 0.23 nm punto a punto y 0.14 nm línea a línea y es posible también realizar difracción de electrones de área selecta. Además, tiene adaptado dos detectores para STEM, de campo claro (BF-detector) y anular de campo oscuro (ADF-detector) y es posible también realizar difracción de electrones de área selecta. La adquisición de las micrografías se lleva a cabo de manera digital a través de una Cámara CCD de Gatan, modelo SC200.

El objetivo de utilizar esta técnica de caracterización es analizar la morfología, tamaño y la polidispersidad de las nanopartículas, incluyendo también su estructura y defectos en caso de que existieran, además para analizar el espesor y morfología del recubrimiento de carbono alrededor de las mismas, principalmente mediante estudios de alta resolución (HRTEM).

Con respecto a la preparación de la muestra, se utilizaron rejillas de cobre de 300 mesh previamente recubiertas con una capa delgada de formvar® al 0.169% disuelto en 1,2-dicloroetano, dicho recubrimiento se dejó secar durante tres horas como mínimo y finalmente se recubrieron con carbono mediante una evaporadora de carbono.

Para preparar las muestras de los incisos 3.1 y 3.2, las rejillas después de ser recubiertas con carbono se lavaron con una disolución de metanol-cloroformo 1:1 y se dejaron secar completamente. Posteriormente se dispersó completamente la disolución con nanopartículas a analizar mediante sonicación y se colocó una gota de 0.1 µl de dicha disolución sobre la rejilla y se dejó secar completamente bajo condiciones ambientales.

Con respecto a la preparación de las muestras de las nanopartículas sintetizadas en el inciso 3.3, las rejillas se tuvieron que lavar con cloroformo:metanol después de colocar la gota de la muestra sobre la rejilla. El lavado de las rejillas después de colocar la muestra fue necesario para que el formvar® no se degradara producto del contacto con la disolución de cloroformo:metanol y del tolueno de la muestra; con ello se garantizó que las NPs se soportaran adecuadamente en la rejilla. La materia orgánica residual de la suspensión con las NPs también se logró eliminar con dicho lavado.

3.4.2 Espectroscopia Raman

Las nanopartículas se analizaron con un equipo de microespectroscopia Raman de alta resolución de la marca Jobin Ivon Horiba (LabRam HR 800), con un láser de He-Ne de longitud de onda de

632.8 nm, el cual cuenta además con una cámara de TV para microscopio de alta resolución a color, espectrógrafo de 800 mm de distancia focal, rejillas holográficas de 1800 y 600 líneas/mm y un detector CCD (1024x256 pixeles) de electrodo abierto de refrigerado termoeléctrico.

Esta técnica permite un estudio más amplio del recubrimiento de grafito alrededor de las nanopartículas, por lo que es un complemento del análisis obtenido por TEM, principalmente para desarrollar un análisis estructural y de composición más completo.

En cuanto a la preparación de las muestras, éstas se analizaron en polvo, por lo que la disolución de las nanopartículas sintetizadas se precipitó por gravedad (ver fig. 3.5) para posteriormente retirar el exceso de tolueno y el solvente restante se evaporó en la cámara de extracción de gases. Posteriormente las nanopartículas se lavaron dos veces con etanol mediante procesos continuos de sonicación por 20 segundos y ultracentrifugación por 15 minutos a 12000 rpm. Por último, el polvo se secó completamente a temperatura ambiente para finalmente analizarlo mediante espectroscopia Raman. Se colocó sobre un porta muestras de vidrio una cantidad muy pequeña de polvo y se presionó ligeramente para obtener una superficie más homogénea y así obtener un mejor resultado.

3.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Este análisis se llevó a cabo en un difractómetro de polvos Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Bretano, radiación de $\text{CuK}\alpha$, y detector Linxeye; utilizando los siguientes parámetros de análisis: un intervalo de medición en 2θ de 5 a 80 grados, un modo de barrido continuo del goniómetro, un incremento en 2θ de 0.03 grados, un tiempo de medición por punto de 57 segundos generando así un tiempo total de medición de 13.5 minutos, un voltaje y corriente del tubo de 30 kV y 25 mA respectivamente.

Para el caso de la muestra sintetizada por ablación láser de pulsos cortos, se utilizó un difractómetro de polvos PANalytical Empyrean Series 2, con geometría Bragg-Bretano, radiación de $\text{CuK}\alpha$, con un rango de 0 a 168 grados y una linealidad 2θ igual o mejor a ± 0.01 . Los parámetros de análisis utilizados fueron: un intervalo de medición en 2θ de 5 a 80 grados, un modo de barrido continuo del goniómetro, un incremento en 2θ de 0.03 grados, un tiempo de medición por punto de 114 segundos generando así un tiempo total de medición de 20 minutos, un voltaje y corriente del tubo de 45 kV y 40 mA respectivamente.

Esta técnica de caracterización se implementó con el fin de estudiar la composición química y estructural de las nanopartículas, siendo ésta una técnica complementaria del TEM, además de analizar la composición química del recubrimiento alrededor de las nanopartículas.

Para realizar esta técnica de caracterización se debe de utilizar las nanopartículas en polvo preparadas tal como se describió en el apartado 3.4.2. y se colocó en un porta muestras de vidrio, de la manera más compacta posible en el centro del mismo y para la muestra sintetizada por pulsos cortos se utilizó un porta muestra de silicio de difracción cero (debido a que no fue posible utilizar el mismo porta muestra en ambos equipos).

3.4.4 Análisis termogravimétrico TGA/DSC

Se realizó una medición simultánea del flujo de calor (calorimetría diferencial de barrido) y cambios de peso (termogravimetría) de las nanopartículas en polvo (preparado con la metodología descrita en el inciso 3.3.2.) como función de la temperatura en una atmósfera controlada de nitrógeno y oxígeno, con el fin de analizar la estabilidad de las nanopartículas.

Las especificaciones del análisis corresponden a las siguientes, el equipo es de la marca TA instruments, SDT Q600 V8.3 Build 101 que abarca un rango de temperatura desde los 25°C hasta los 1200°C tanto en atmósfera de nitrógeno como de oxígeno, con una velocidad de calentamiento de 15°C/min.

Posteriormente se analizaron las nanopartículas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia Raman, para analizar el cambio en su estructura y composición química en caso de que ocurriera alguno. Para el análisis en el TEM, se tomó una pequeña cantidad de nanopartículas y se dispersaron por sonicación en etanol para posteriormente agregar una gota de 0.1 µl sobre la rejilla preparada como se explicó en el inciso 3.3.1. Para el análisis de Raman se colocó el polvo sobre un porta muestra de vidrio y se aplicó un poco de presión sobre el mismo con el fin de obtener una capa delgada y lo más homogénea posible.

4. Resultados y Discusión

Este capítulo se dividirá en tres secciones, las cuales explican las etapas que fueron necesarias para lograr la formación de las NPs de MoC@Grafito. La primera de ellas (inciso 4.1) corresponde a la modificación del tamaño y forma de nanopartículas de Mo comerciales utilizando un láser de pulsos ultracortos con el fin de obtener nanopartículas de Mo homogéneas para la formación del carburo de molibdeno.

La segunda sección (inciso 4.2) pertenece a la síntesis de nanopartículas de Mo por ablación láser de pulsos cortos con el fin de valorar esta técnica como técnica principal de síntesis de las NPs. Gracias a esta sección experimental, se explicará las bases necesarias que se tomaron en cuenta para poder llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas de MoC@Grafito.

Por último, la tercera sección (inciso 4.3) concierne a la síntesis de las nanopartículas de MoC@Grafito a partir de la ablación láser de pulsos cortos y ultracortos, con ello se explicará las condiciones de trabajo y las modificaciones que se realizaron a partir de la segunda sección y además se considerará la diferencia en utilizar un láser de pulsos cortos y otro de pulsos ultracortos para este tipo de síntesis y finalmente el análisis térmico de las NPs.

4.1 Modificación de nanopartículas de Mo comerciales por irradiación de láser pulsado

Durante el proceso de ablación láser de un blanco sólido en líquido, las nanopartículas ya sintetizadas se encuentran en la trayectoria del haz del láser y por lo tanto interactúan con el mismo hasta que el proceso finalice. Esta interacción conduce a la modificación de la forma y de la distribución de tamaños de las nanopartículas⁷. Este proceso depende de la intensidad de excitación de los efectos fototérmicos entre el haz y las nanopartículas, los cuales dan lugar a un proceso de calentamiento-fusión-evaporación explosiva, permitiendo así la modificación de las nanopartículas¹¹. Esta técnica posee la ventaja de obtener un sistema de nanopartículas homogéneas en tamaño y forma, por lo que se contempló como técnica inicial para empezar con la síntesis del carburo de molibdeno.

Debido a la complejidad de sintetizar nanopartículas de Mo mediante síntesis química, se compraron nanopartículas de Mo para la formación del carburo de molibdeno, sin embargo, las partículas resultaron no ser homogéneas en tamaño y forma (ver fig. 4.1), por lo que, con el fin de obtener partículas homogéneas, se realizó irradiación por láser pulsado para lograr modificarlas.

Como se mencionó anteriormente, las nanopartículas comerciales adquiridas no fueron uniformes en tamaño y en forma, algunas se encuentran sumamente aglomeradas formando grandes agregados de material (fig. 4.1a). mientras que otras son esféricas (fig. 4.1b). Por otro lado, el tamaño promedio de las nanopartículas fue de 51 nm con un rango de tamaño de 729, indicando que la distribución de tamaños es sumamente amplia (ver histograma de frecuencia de la fig. 4.1c). Además, en dicho histograma se puede observar que tamaños de NPs entre 10 a 100 nm representan el 75% de la población total. Considerando estos datos, los experimentos de irradiación se basaron en modificar estos dos aspectos, tamaño y forma utilizando un láser de pulsos ultracortos de 30 ps para así obtener un material homogéneo.

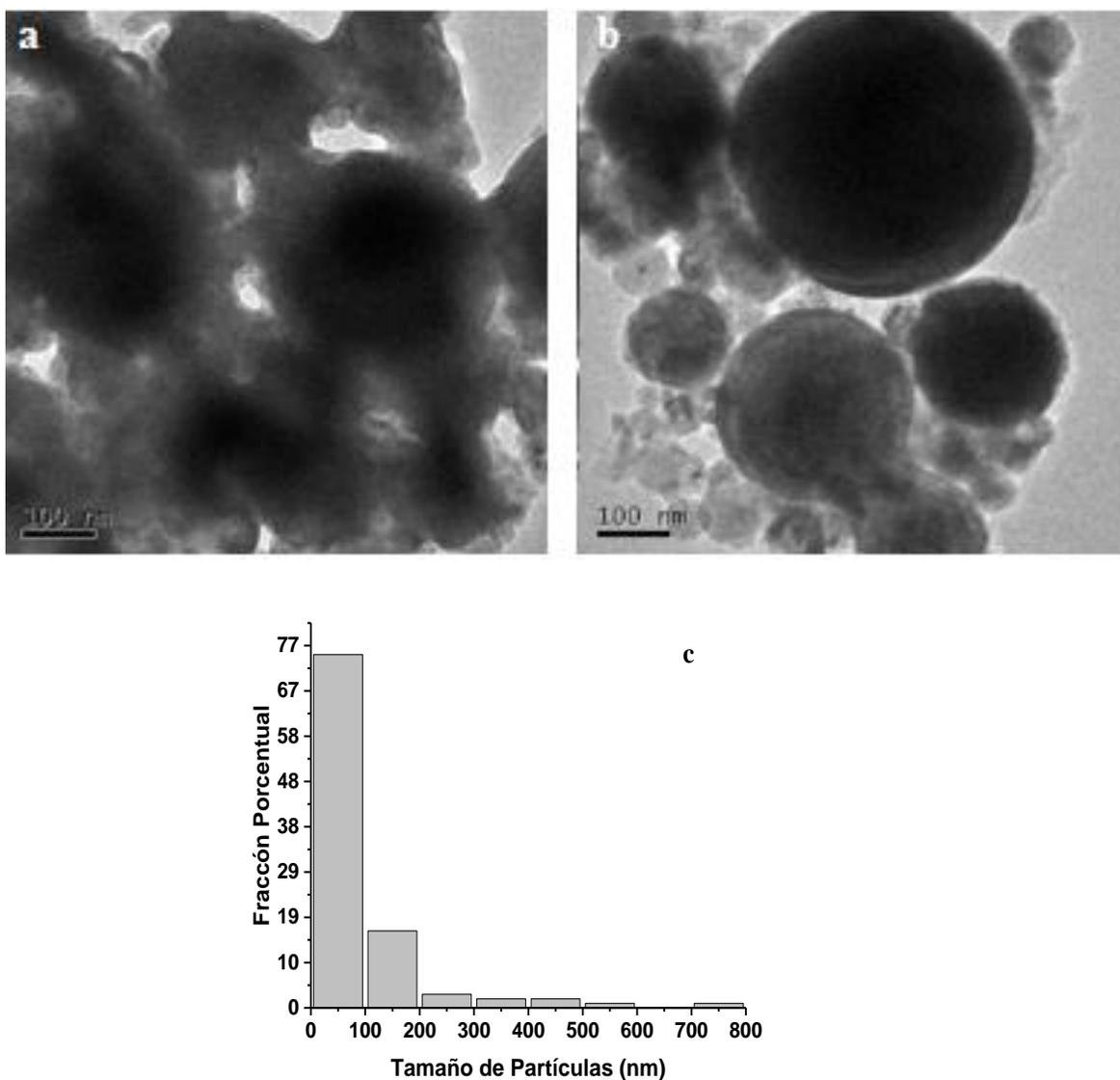


Figure 4.1: a y b) Nanopartículas de molibdeno comerciales sin irradiar. c) Histograma de frecuencia del tamaño de las nanopartículas de Mo comerciales.

El diseño experimental incluyó tres medios disolventes: agua, isopropanol y metanol; irradiándose a 159 mJ/cm^2 (fig. 4.2) y por último se realizó la irradiación de las nanopartículas dispersas en metanol con una fluencia de 318 mJ/cm^2 (fig. 4.3).

En las micrografías de la fig. 4.2 se puede observar claramente un cambio notorio en la forma y distribución de las nanopartículas, principalmente en isopropanol, ya que la mayoría son esféricas y en cuanto al tamaño, se logra observar para los tres sistemas hay un cambio muy abrupto entre las partículas más grandes a las más pequeñas, motivo por el cual la desviación estándar es tan alta.

Además, se puede observar que todos los medios disolventes presentan aglomerados de partículas, tanto para el sistema con fluencia de 159 mJ/cm^2 como para el de 318 mJ/cm^2 . Sin embargo, el agua y metanol presentaron muchas más partículas aglomeradas en comparación con el isopropanol. Para el agua y metanol, principalmente en agua, son los disolventes de mayor polaridad, por lo que se tiene que, a menor polaridad, mejor es la dispersión y la distribución de tamaños de las nanopartículas de Mo.

Por otro lado, posiblemente otra razón por la que se forma este tipo de aglomerados, para ambas fluencias utilizadas, es debido a que éstas no sean lo suficientemente altas para lograr calentar todas las partículas y así lograr la modificación completa de las mismas, esto se puede validar en que algunas partículas sí lograron cambiar a una forma esférica mientras que otras no, tal como lo explica Naoto Koshizaki y colaboradores³⁷, implementando mayores fluencias lograron obtener todas las nanopartículas con forma esférica, no obstante, se tiene que considerar además la concentración y el tiempo de irradiación, ya que ambos parámetros también influyen para lograr la modificación del tamaño y forma de las partículas.

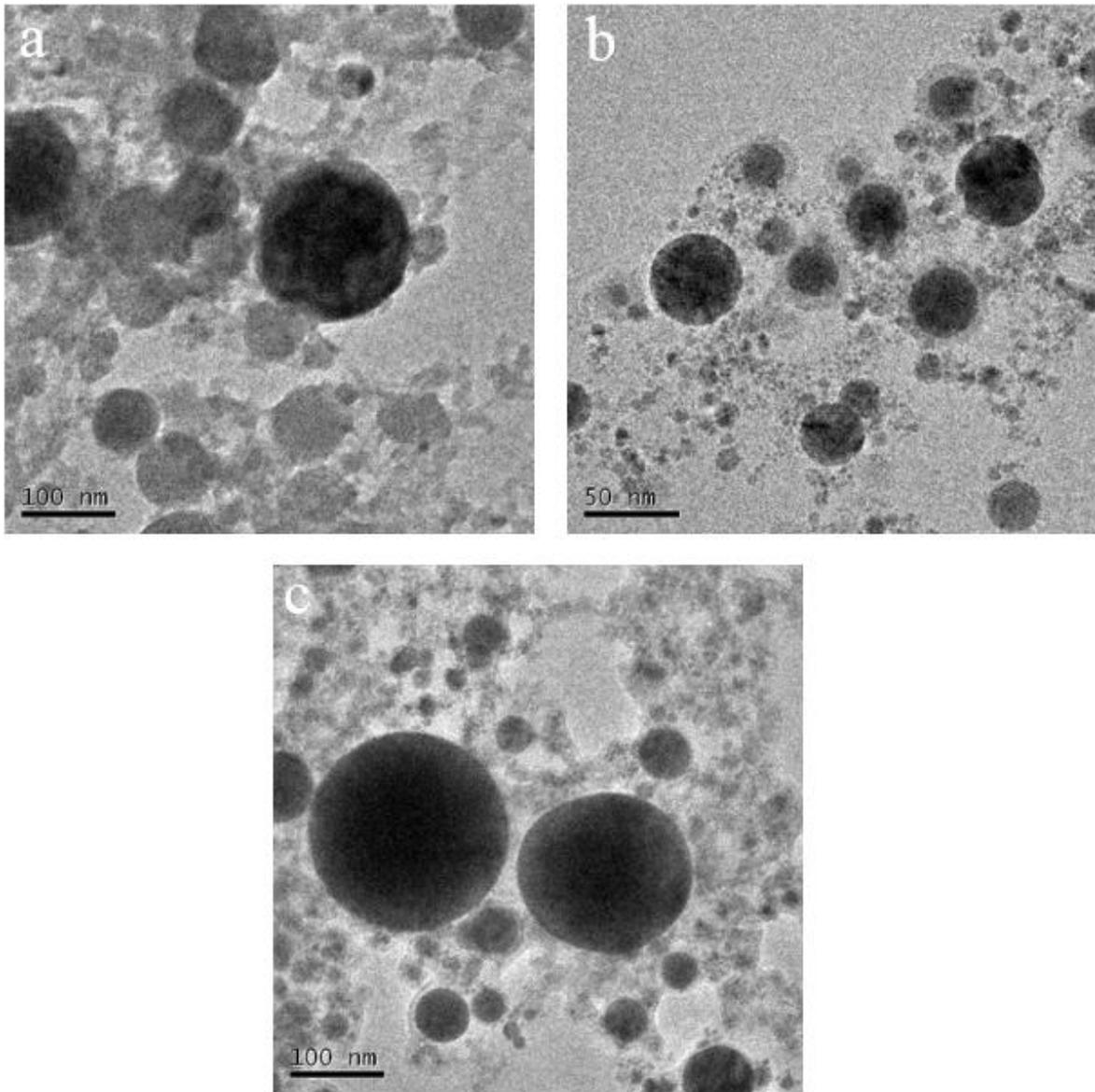


Figura 4.2: Nanopartículas de molibdeno irradiadas con un láser de pulsos ultracortos con una fluencia de 159 mJ/cm². a) NPs de Mo en agua. b) NPs de Mo en isopropanol. c) NPs de Mo en metanol.

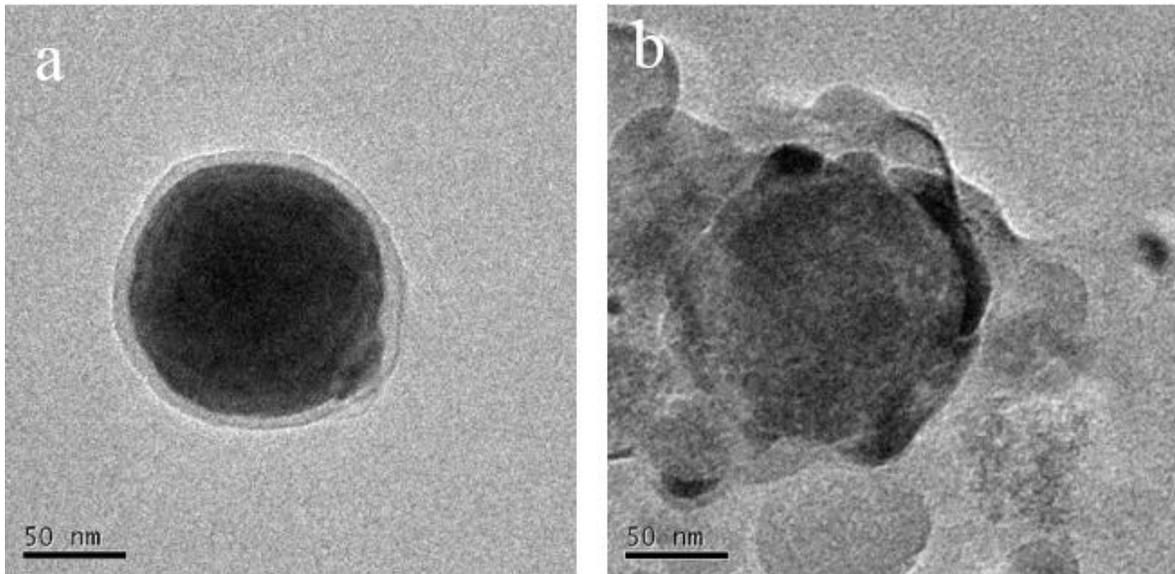


Figura 4.3: ay b) NPs de Mo irradiadas con una fluencia de 318 mJ/cm² en metanol.

Es importante mencionar, que en la figura 4.3, que corresponde al sistema con mayor fluencia, se puede observar la formación de un recubrimiento alrededor de la nanopartícula, el cual es completamente homogéneo, no como en el caso del isopropanol, fig. 4.2b (que es el otro sistema que también presentó este recubrimiento), el cual sólo está presente en algunas nanopartículas. Este tipo de recubrimiento corresponde a materia orgánica excedente del disolvente, no obstante, con las micrografías obtenidas hasta el momento no se puede definir con exactitud su composición, ni tampoco explicar su proceso de formación. A su vez esto conlleva a especular en la posibilidad de que este recubrimiento funcione como una capa protectora de las nanopartículas o que regule el tamaño y forma de las mismas, por lo que se considerará como una alternativa futura para lograr el sistema en estudio, las nanopartículas de MoC@Grafito.

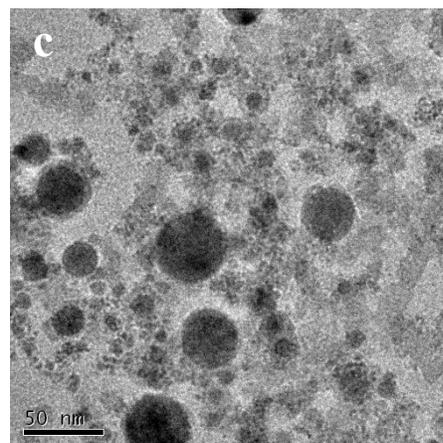
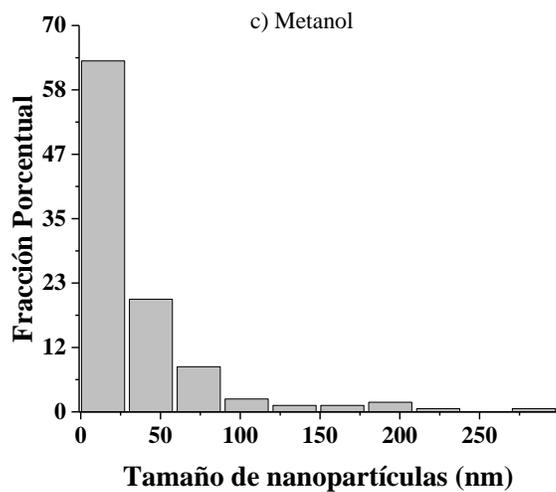
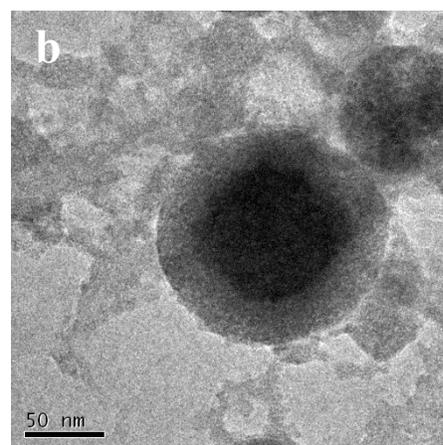
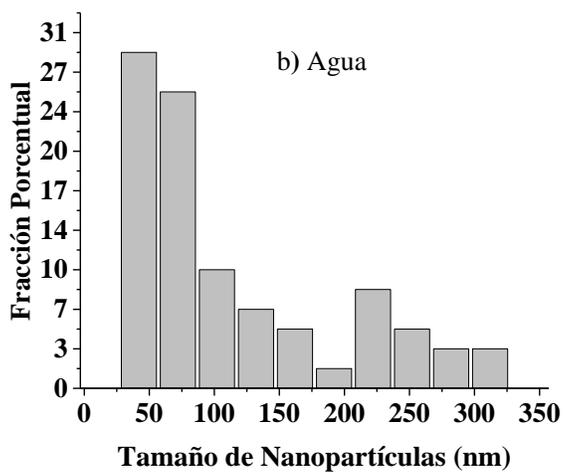
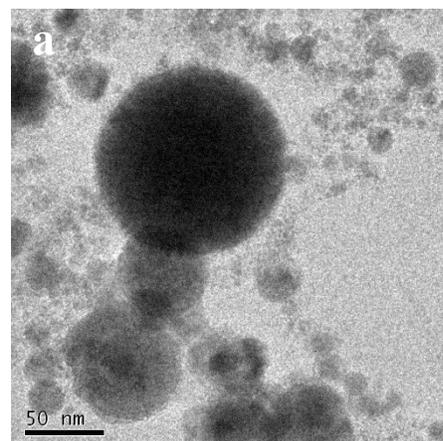
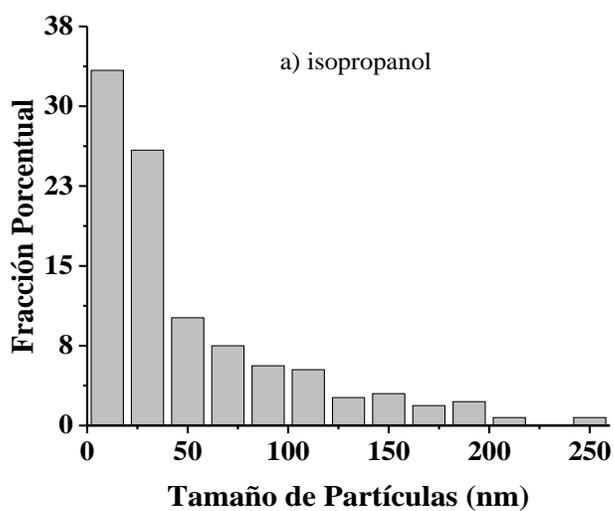


Figura 4.4: Histogramas de frecuencia del tamaño de las nanopartículas de Mo comerciales irradiadas con una fluencia de 159 mJ/cm² en: a) isopropanol, b) agua y c) metanol con sus respectivas micrografías.

En la figura 4.4 se presentan los histogramas de frecuencia de la distribución de tamaños de las NPs en isopropanol, agua y metanol. Los datos obtenidos de dichos histogramas se contemplan en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Distribución de tamaños de las NPs obtenidas por irradiación láser en isopropanol, agua y metanol.

Disolvente	Media (X, nm)	Rango de tamaños de la población total de NPs (nm)	Rango de tamaños con mayor número de NPs (nm), media (X, nm) y desviación estándar (σ)		
Isopropanol	33	6 - 250	6 - 15 (33%)	X = 12	$\sigma = 2$
Agua	116	31 - 323	31 - 54 (28%)	X = 44	$\sigma = 7$
Metanol	34	4 - 293	4 - 25 (63%)	X = 13	$\sigma = 5$

En la tabla 4.1 se tiene que en agua se obtuvieron las nanopartículas con mayor dispersión de tamaños, con un rango de tamaños entre los 31 nm a 323 nm y por ende el tamaño promedio de la muestra total fue el más alto, 116 nm. El rango con mayor número de NPs se concentran entre los tamaños de 31 nm a 54 nm, lo que representa un 28% de la población total de NPs, con un tamaño medio de 44 nm y una desviación estándar de 7, siendo esta mayor que en metanol e isopropanol. El siguiente rango de tamaños con mayor número de NPs, con un 25% del total de la población, corresponde entre 61 nm y 83 nm. En el histograma (fig. 4.4b) se puede observar que las NPs mayores a 100 nm presentan una gran variación de tamaños, por lo que en este sistema las NPs poseen la peor distribución de tamaños en comparación con los otros dos medios disolventes.

En cuanto al isopropanol, se tiene que el rango con mayor número de NPs se encuentre entre 6 nm a 15 nm, lo que representa el 33% de la población total con un valor promedio de 12 nm con una desviación estándar de 2. Al comparar estos valores con los resultados obtenidos en el agua se puede observar que las NPs poseen un grado menor en la dispersión de tamaños, no obstante, un 33% no es suficiente para valorar este sistema con una adecuada dispersión de tamaños.

Finalmente, para el caso del metanol, se observa que el rango de tamaños de la población total de NPs es mayor que el del isopropanol (valores desde 4 nm hasta 293 nm), no obstante, el 63% de las nanopartículas se encuentran entre un rango de 4 nm a 25 nm, presentando así una mayor homogeneidad de tamaños en comparación con el isopropanol a pesar de que su desviación estándar es ligeramente mayor. Además, al comparar los histogramas de las figuras. 4.4 a y c, se puede observar cómo la distribución de tamaños de las NPs es mucho mejor en el metanol que en el isopropanol.

Cabe mencionar que las partículas aglomeradas no se contemplaron en esta estadística de tamaños.

Considerando los datos obtenidas de la estadística de la distribución de tamaños, se confirma que la técnica de irradiación de las nanopartículas de Mo comerciales sí logró reducir el tamaño de las mismas, sin embargo, los rangos de tamaños en los tres disolventes fueron muy grandes, siendo estos sistemas no óptimos para continuar con la síntesis del carburo de molibdeno debido a la falta de homogeneidad en los tamaños del rango total de la muestra de las nanopartículas.

La falta de homogeneidad en el tamaño de las nanopartículas indica que la técnica de irradiación por láser pulsado realizada con los parámetros utilizados no es lo suficientemente efectiva para reducir las nanopartículas en un rango de tamaños que se concentre en sólo un intervalo de clase. Esto posiblemente se deba a que las fluencias y/o el tiempo de irradiación utilizados no fueron los óptimos. Probablemente si se utiliza energías mayores, o si se modifican los tiempos de irradiación y las concentraciones de las nanopartículas en los medios disolventes se pueda lograr un sistema homogéneo; sin embargo, para efectos de este proyecto no se llevaron a cabo estas alternativas debido a que sería un estudio sumamente amplio y complejo y se aleja de los objetivos de este proyecto de investigación. Por lo que en la sección 4.2 se referirá a la técnica empleada que sustituyó a la irradiación de laser pulsado, ablación láser en medio líquido.

4.2 Nanopartículas de molibdeno sintetizadas por ablación láser de pulsos cortos

Como se mencionó anteriormente, con los parámetros utilizados en la técnica de irradiación por láser pulsado, no se pudo lograr la modificación de todas las nanopartículas de Mo comerciales, por lo que en este inciso se contemplará el método de ablación láser que se utilizó para sustituir dicha técnica. Como se describió en la sección 3.2, se utilizó un blanco de molibdeno con 99.95 % de pureza y se usaron diferentes medios disolventes. El propósito de ello fue evaluar el tamaño, forma y polidispersidad de las nanopartículas y así valorar el medio disolvente más óptimo.

Debido a que no se encontró reportado en la literatura este método de síntesis para producción de nanopartículas de Mo, se tuvo que utilizar parámetros de ablación similares a los reportados en artículos de ablación de metales nobles, los cuales son los que más se han sintetizado por esta técnica.^{38,39,40}

La fig. 4.5 corresponde a las nanopartículas de Mo sintetizadas en los diferentes medios disolventes. En el caso del 2-butanol (ver fig. 4.4 d), las NPs fueron homogéneas en forma, la mayoría son esféricas, no obstante, fue el disolvente con mayor aglomeración de nanopartículas.

Para el caso del glicerol (fig. 4.5 b), la distribución de tamaños de las NPs es muy amplia, ya que hay presencia de NPs muy pequeñas con respecto a la NP de mayor tamaño en la micrografía (más adelante se explicará la estadística de la distribución de tamaños). Este disolvente no es una buena opción para la técnica de ablación láser debido a que al poseer alta viscosidad dificulta la recolección de las nanopartículas del medio.

Tanto para el acetato de etilo como para el isopropanol, los resultados fueron bastante similares, sin embargo, se puede observar en la fig. 4.5 a y c, en isopropanol hay más aglomeración de nanopartículas, aunque posean el mismo índice de polaridad, siendo éste de 4.3. En el inciso 4.1 se indicó que la polaridad del disolvente influye en la polidispersidad de las nanopartículas, sin embargo, también entra en tema de discusión la volatilidad y punto de ebullición. El isopropanol y acetato de etilo poseen una volatilidad alta, pero el acetato de etilo tiene un punto de ebullición de 77.1°C, mientras que el del isopropanol es de 83°C, esta diferencia posiblemente contribuya a que en este disolvente la pluma de plasma se enfríe más rápido causando que las nanopartículas también se enfríen más rápido al entrar en contacto con el medio disolvente, ya que el disolvente conserva el calor por tiempos más cortos y por lo tanto se logra que las partículas se distribuyan en el disolvente sin aglomerarse, en contraste con el isopropanol, las NPs se aglomeran cuando se están enfriando, ya que requiere de más tiempo para ello.

No obstante, se debe destacar que para explicar la aglomeración de las NPs también influyen otros aspectos, tales como la densidad del líquido, conductividad térmica, la absorción del líquido, el número de burbujas de cavitación que se forman, entre otros aspectos, por lo que es complicado explicar la causa exacta de la aglomeración de las nanopartículas.

La distribución de tamaños de los sistemas obtenidos, en isopropanol, glicerol, acetato de etilo y 2-butanol se explican en la tabla 4.2 como resultado de la información obtenida en los histogramas de la figura 4.6.

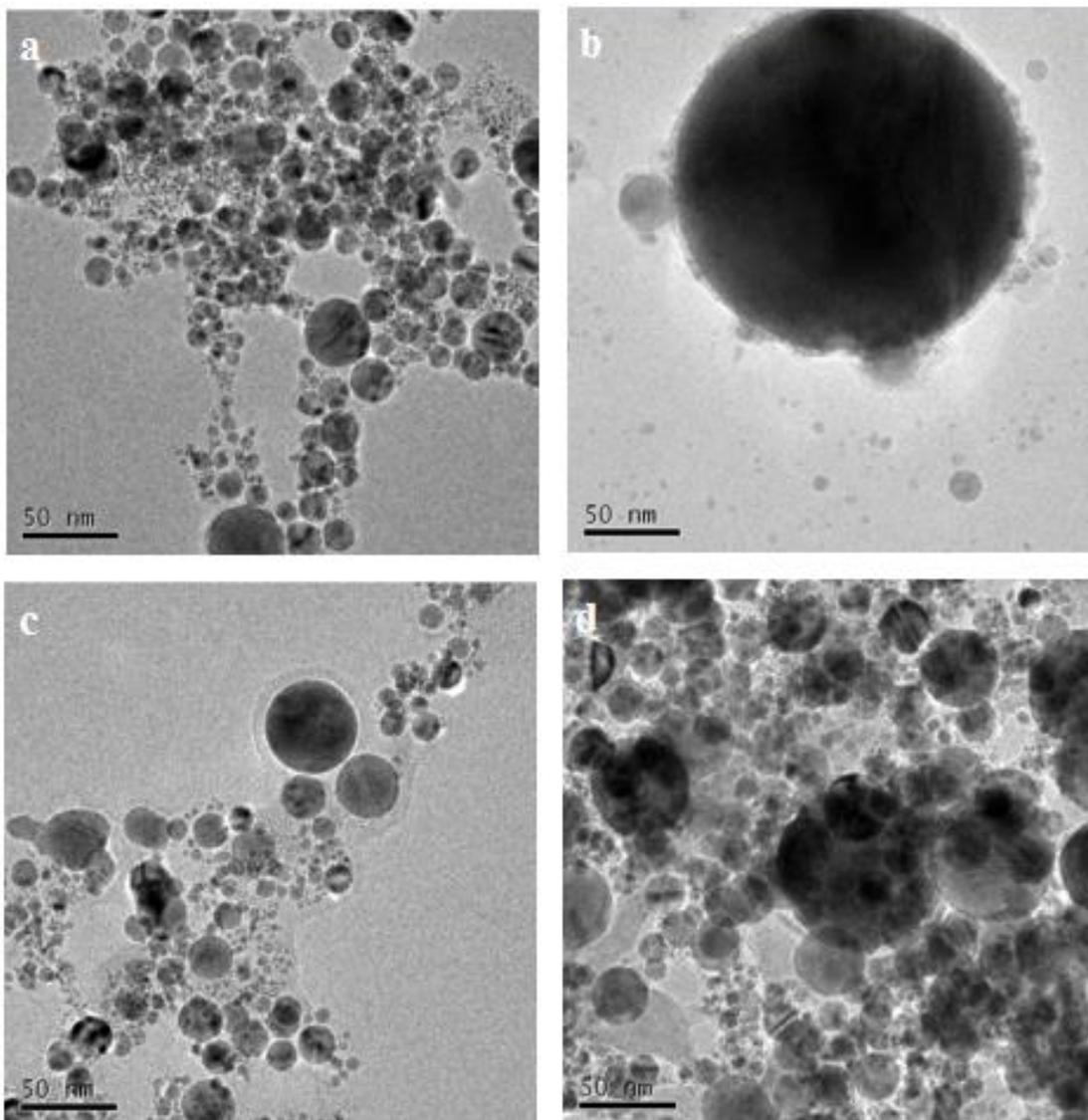


Figura 4.5: Nanopartículas de Mo sintetizadas mediante ablación láser en líquido. a) NPs de Mo en isopropanol. b) NPs de Mo en glicerol. c) NPs de Mo en acetato de etilo y d) NPs de Mo en 2-butanol

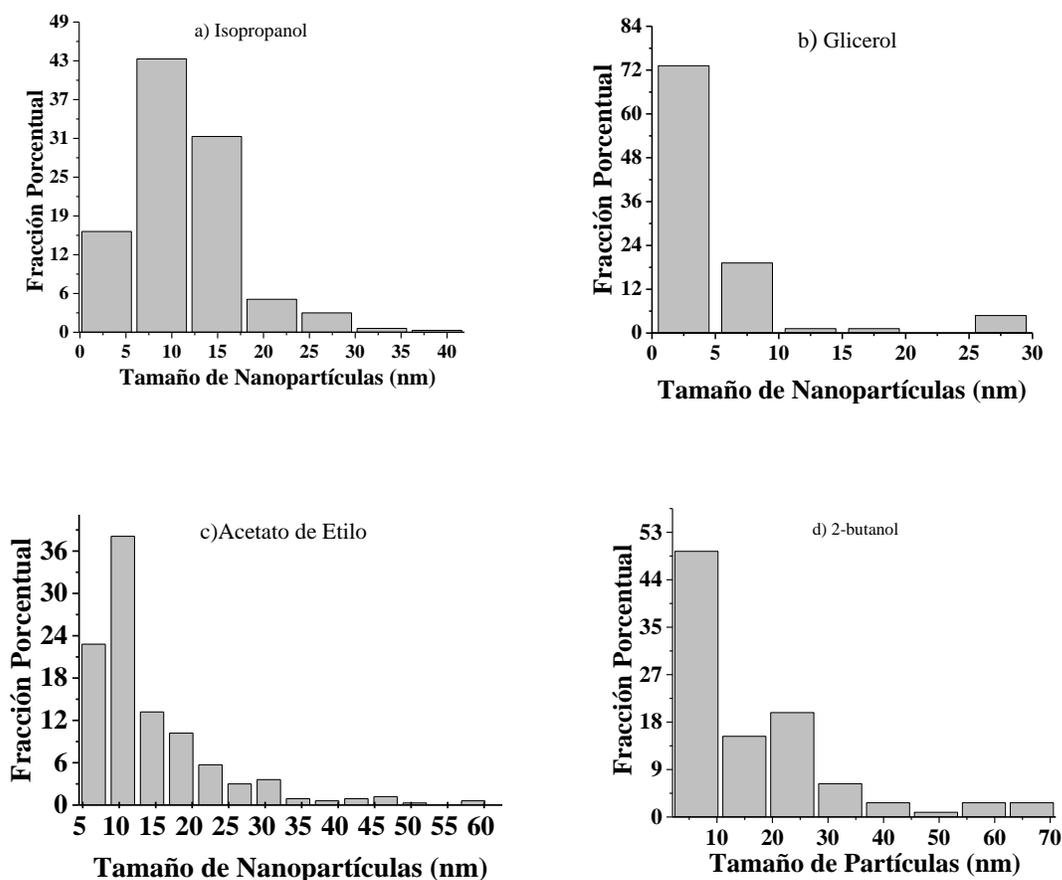


Figura 4.6: Histogramas de frecuencia del tamaño de las nanopartículas de molibdeno sintetizadas por ablación láser en los diferentes medios disolventes, isopropanol, glicerol, acetato de etilo y 2-butanol.

Tabla 4.2. Distribución de tamaños de las NPs obtenidas por ablación láser de pulsos cortos en isopropanol, glicerol, acetato de etilo y 2-butanol.

Disolvente	Media (X, nm)	Rango de tamaños de la población total de NPs (nm)	Rango de tamaños con mayor número de NPs (nm), media (X, nm) y desviación estándar (σ)		
			Rango de tamaños	Media (X, nm)	Desviación estándar (σ)
Isopropanol	11	2 - 40	6 - 12 (43%)	X = 9	$\sigma = 2$
Glicerol	14	1 - 29	2 - 5 (73%)	X = 3	$\sigma = 1$
Acetato de Etilo	12	2 - 60	8 - 13 (37%)	X = 10	$\sigma = 3$
2-butanol	16	2 - 68	3 - 10 (50%)	X = 5	$\sigma = 2$

De la tabla 4.2 se obtiene que el glicerol fue el medio disolvente en mostrar mejor distribución de tamaños de las NPs, ya que el 73% de las NPs se concentran en un rango entre 1 nm a 5 nm, sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, este medio disolvente posee alta viscosidad lo que genera que la recolección de las NPs sea muy compleja. Adicionalmente, el 2-butanol también es otro disolvente que no se considera como una opción viable para la síntesis de las NPs de MoC, debido a que mostró mayor aglomeración de las NPs.

El 2-butanol es el segundo medio disolvente en mostrar una adecuada distribución de tamaños, debido a que el 50 % del total de las NPs se encuentran entre 3 nm a 10 nm. Este rango presenta un tamaño promedio de 5 nm con una desviación estándar de 2. Sin embargo, cabe destacar que la estadística de tamaños de las NPs en este disolvente se realizó sin contemplar aquellas que se encontraban aglomeradas. La figura 4.5 d. muestra que este disolvente fue el que presentó mayor aglomeración de NPs, y debido a ello no se contempló la mayoría de las NPs para la estadística de tamaños, así que el 2-butanol también se descarta como opción para la síntesis de las NPs de MoC.

Para los dos medios disolventes restantes, isopropanol y acetato de etilo se obtuvo lo siguiente. El tamaño promedio de la población total de las NPs en isopropanol fue de 11 nm y para el acetato de etilo fue de 12 nm. Conjuntamente, se tiene que la distribución de tamaños es bastante similar para ambos disolventes, ya que el rango de tamaño con mayor porcentaje de nanopartículas fue entre 6 nm a 12 nm (43% de la población total de NPs) para el isopropanol y entre 8 nm a 13 nm (37% de la población total de NPs) para el acetato de etilo. Conjuntamente, el tamaño promedio y desviación estándar de las NPs dentro de los rangos mencionados son bastante cercanos. Para el isopropanol la media fue de 9 nm con una σ de 2 y para el acetato de etilo fue de 10 nm con una σ de 3.

A pesar de que los datos son bastante similares, se debe destacar que el rango de tamaños total de las NPs en el isopropanol fue menor, entre 2 a 40 nm, mientras que para el acetato de etilo fue de 2 a 60 nm; por lo que el isopropanol presentó una mejor distribución de tamaños. Sin embargo, para corroborar que el isopropanol fue el mejor medio disolvente con respecto al acetato de etilo se debe analizar estructuralmente a las nanopartículas obtenidas en ambos disolventes.

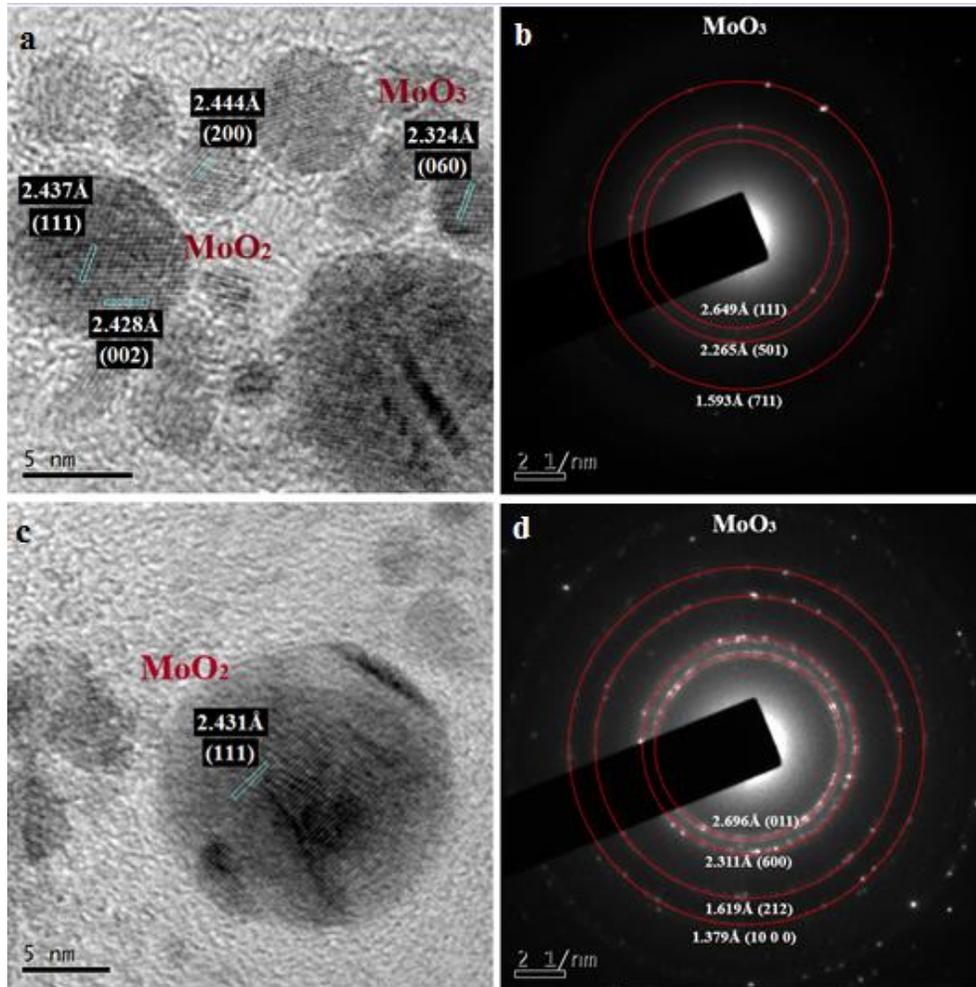


Figura 4.7: a) y c) Micrografías HRTEM de nanopartículas de Mo sintetizadas por ablación láser en isopropanol y acetato de etilo respectivamente. b) y d) patrones de difracción de área selecta (SAED) de nanopartículas de Mo sintetizadas por ablación láser en isopropanol y acetato de etilo respectivamente. Tarjetas JCPDS consultadas: MoO_3 #65-2421, #75-0912 y MoO_2 #72-0671, #86-0135.

En la figura 4.7 a y b se presentan la micrografía de alta resolución (HRTEM) y los patrones de área selecta de las nanopartículas obtenidas en isopropanol, respectivamente. Al indexar la micrografía, las distancias interplanares puede ser relacionadas con el MoO_2 cuyas reflexiones de los planos corresponden a (111), (022) y (200) obtenidos de la tarjeta JCPDS No. 72-0671. Para el caso del MoO_3 su plano corresponde a (060) obtenido de la tarjeta JCPDS No. 65-2421. Con respecto al patrón de difracción, los anillos corresponden a los planos (111), (501) y (711) del MoO_3 .

Por su parte, para el acetato de etilo, se tiene en la figura 4.7 c y d la micrografía de alta resolución (HRTEM) y el patrón de área selecta de las nanopartículas obtenidas en acetato de etilo, respectivamente. En la micrografía sólo se obtuvo MoO_2 y al indexarlo, el patrón asignado corresponde a (111) obtenido de la tarjeta JCPDS No. 86-0135. Para el caso de su patrón de

difracción, los anillos al ser indexados se asignaron al MoO_3 con los planos (011), (600), (212) y (10 0 0), obtenidos de la tarjeta JCPDS No. 75-0912.

Considerando ambos disolventes, éstos presentaron una óptima distribución de las nanopartículas con homogeneidad en su tamaño y forma, no obstante, la composición de las nanopartículas correspondió a MoO_3 y MoO_2 , por lo que ninguno de los dos sistemas funcionó mediante la técnica de irradiación láser.

Cabe destacar nuevamente, tal como se hizo en el inciso 4.1, la formación del recubrimiento alrededor de las nanopartículas, en este caso se puede observar claramente en el acetato de etilo (ver fig. 4.5 c) que las nanopartículas están rodeadas por un recubrimiento que corresponde a materia orgánica. Tal como se explica Angela de Bonis y colaboradores en su trabajo de investigación,¹⁷ al trabajar con un disolvente orgánico, ocurre una descomposición del mismo durante el proceso de ablación, generando partículas de carbono debido a una reacción de pirólisis a temperaturas sobre 1200 K aproximadamente, las cuales es posible que puedan recubrir el material ablacionado.

Se ha demostrado en recientes investigaciones que es posible obtener este recubrimiento en forma de carbono amorfo o estructuras cristalinas como lo son grafeno y grafito. Estudios recientes se basan en la producción de recubrimientos en forma de “OLC” debido a que, en el proceso de ablación, la pluma de plasma se confina a alta presión y alta temperatura, lo que facilita la formación de este tipo de estructuras de carbono.

El carbono que proviene del disolvente, además de lograr un recubrimiento alrededor de las nanopartículas, puede llevar a cabo la formación de carburos, tal como lo mencionan Angela Bonis y Changchao Liang en sus investigaciones;^{4,17} esto debido a que los iones, clusters, átomos y moléculas del metal formados durante el proceso de ablación, se combinan con los radicales de carbono del disolvente durante la expansión de la pluma de plasma (esto se retomará con más detalle en la sección 4.3.).

Las dos investigaciones anteriormente mencionadas se llevaron a cabo bajo atmósfera de oxígeno y bajo estas condiciones de trabajo sí se logró obtener carburos, sin embargo, ya se demostró anteriormente que en este caso las nanopartículas de Mo sintetizadas correspondían a óxidos de molibdeno, por lo que se deben de considerar algunas modificaciones al sistema de trabajo para formar el carburo de molibdeno en un solo paso durante el proceso de ablación tal como lo explican en dichas investigaciones.

En la sección 4.3 se explicarán las modificaciones y la parte experimental para la síntesis de las nanopartículas de MoC@Grafito.

4.3 Síntesis de nanopartículas de MoC@Grafito por ablación láser en líquido bajo atmósfera de nitrógeno

Antes de iniciar con la explicación de esta síntesis, es importante retomar que en esta sección se utilizaron dos láseres para la síntesis de las nanopartículas de MoC@Grafito, un láser de pulsos cortos (nanosegundos) y otro de pulsos ultra cortos (picosegundos). El motivo por el cual se utilizaron estos dos láseres es con el fin de explicar cómo afecta la duración del pulso en la obtención de estas nanopartículas.

Asimismo, como se mencionó en la sección 4.2, se tuvieron que considerar algunas modificaciones en el proceso de ablación para poder formar las nanopartículas de carburo de molibdeno y evitar la formación de óxidos, los aspectos que se tomaron en cuenta son los siguientes:

1. Trabajar con un sistema cerrado con atmósfera de nitrógeno (ver la descripción de este sistema en la sección de metodología 3.3.1), ya que los láseres utilizados no cuentan con cámaras de vacío o de gases inertes para evitar la formación de óxidos.
2. Utilizar un disolvente orgánico sin presencia de oxígeno para evitar la oxidación del Mo.
3. Debido a que el carbono que proviene del disolvente no fue suficiente para formar el recubrimiento de grafito, se tuvo que adicionar más carbono a la disolución donde se realizó la ablación del blanco de molibdeno. Para este paso se realizó ablación láser de un blanco de grafito en tolueno.

Para la deducción del inciso 3 se consideró (además de lo que ya se menciona en el mismo) el proceso de síntesis de nanopartículas de molibdeno mediante ablación láser de pulsos ultracortos bajo atmósfera de nitrógeno (ver fig. 4.8 a y b). Esta síntesis se realizó para verificar si el sistema cerrado donde se llevó a cabo la ablación impidió la formación de los óxidos y además para comprobar si el tolueno permitió la formación del carburo de molibdeno y la formación del recubrimiento de grafito al mismo tiempo.

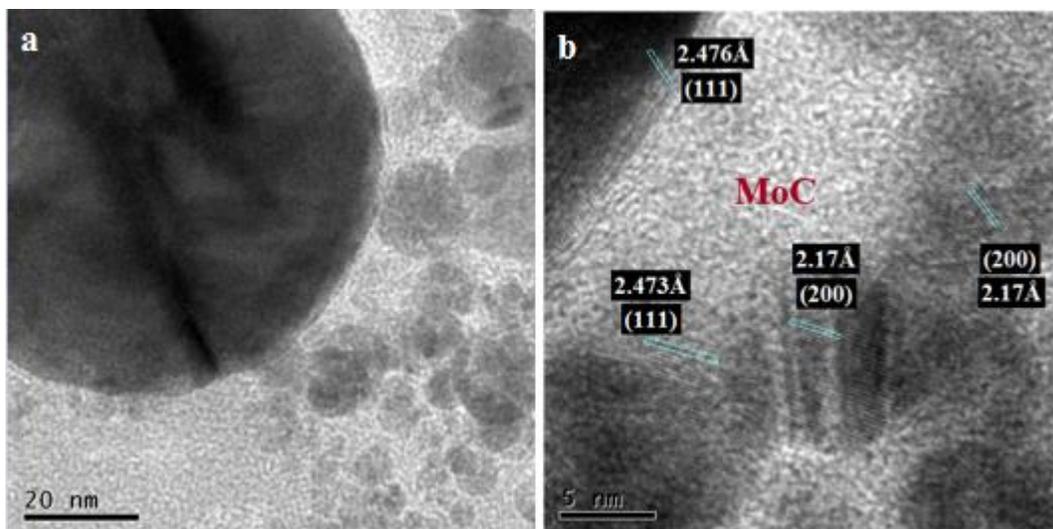


Figura 4.8: a) Micrografía de campo claro y b) Micrografía HRTEM de nanopartículas de molibdeno sintetizadas por ablación láser de pulsos ultracortos bajo atmósfera de nitrógeno en tolueno. Tarjeta JCPDS consultada: #03-065-8092.

Como se observa en la fig. 4.8 b, la composición de las nanopartículas sintetizadas corresponden a MoC, específicamente, la fase cúbica δ -MoC, tal como se reporta en la tarjeta cristalográfica y en la literatura⁴¹; por lo que se puede comprobar que este método de síntesis bajo atmósfera de nitrógeno sí logró evitar la oxidación de las nanopartículas.

A pesar de que la síntesis del MoC fue exitosa, el recubrimiento de carbono no se formó, específicamente, las láminas de grafito que se desean obtener para recubrir las nanopartículas. De esto se deduce que el carbono proveniente de la descomposición del disolvente no fue suficiente para la formación del MoC y del recubrimiento. Gracias a esta deducción se planteó el inciso 3 de las modificaciones anteriormente mencionadas.

4.3.1 Síntesis de las nanopartículas de MoC@Grafito mediante ablación láser de pulsos ultra cortos

Ya teniendo en claro cada una de las modificaciones se procede a explicar la metodología final para la síntesis de las nanopartículas de MoC@Grafito, para la cual se comparará los resultados obtenidos con cada láser.

En la fig. 4.9 a se puede observar que las nanopartículas poseen un tamaño mucho menor que en las síntesis anteriores (más adelante se explicará con más detalle). La estadística de la distribución de tamaños se encuentra en la tabla 3 y de ésta se puede observar que de la población total de las NPs el

promedio corresponde a 6 nm con un rango de tamaños se encuentra entre 1 nm a 29 nm. Dentro de este rango, el 64% del total de las NPs se concentran entre los 3 nm a 5nm ($X = 4.05$ nm, $\sigma = 0.57$). Además, en el histograma 4.9 b se puede observar que la distribución de tamaños de las NPs es mucho más homogénea que la obtenida en la irradiación láser.

En la imagen 4.9 c se puede observar que la composición corresponde a la fase cúbica δ -MoC con distancias interplanares de 2.47Å y 2.15Å y planos (111) y (200) respectivamente; lo cual también se puede comparar con el resultado obtenido en DRX (fig. 4.11). Sin embargo, en el difractograma se puede apreciar que la composición en bulto es una mezcla de δ -MoC con Mo, por lo que se da a entender que durante la ablación algunas partículas de Mo no reaccionaron con el carbono para formar el carburo de molibdeno.

Al mismo tiempo, en la fig. 4.9 d se puede observar que el patrón de difracción no se logró indexar debido a que no contó con suficientes reflexiones, además, se aprecia con claridad que el centro del patrón está rodeado por una zona bastante difusa (producto del carbono amorfo que embebe a las NPs), la cual puede causar que no se detecten las demás reflexiones del carburo de molibdeno. Con el difractograma de la fig. 4.11 también se puede comprobar la presencia de carbono amorfo, en la región que abarca desde los 15° hasta los 30°.

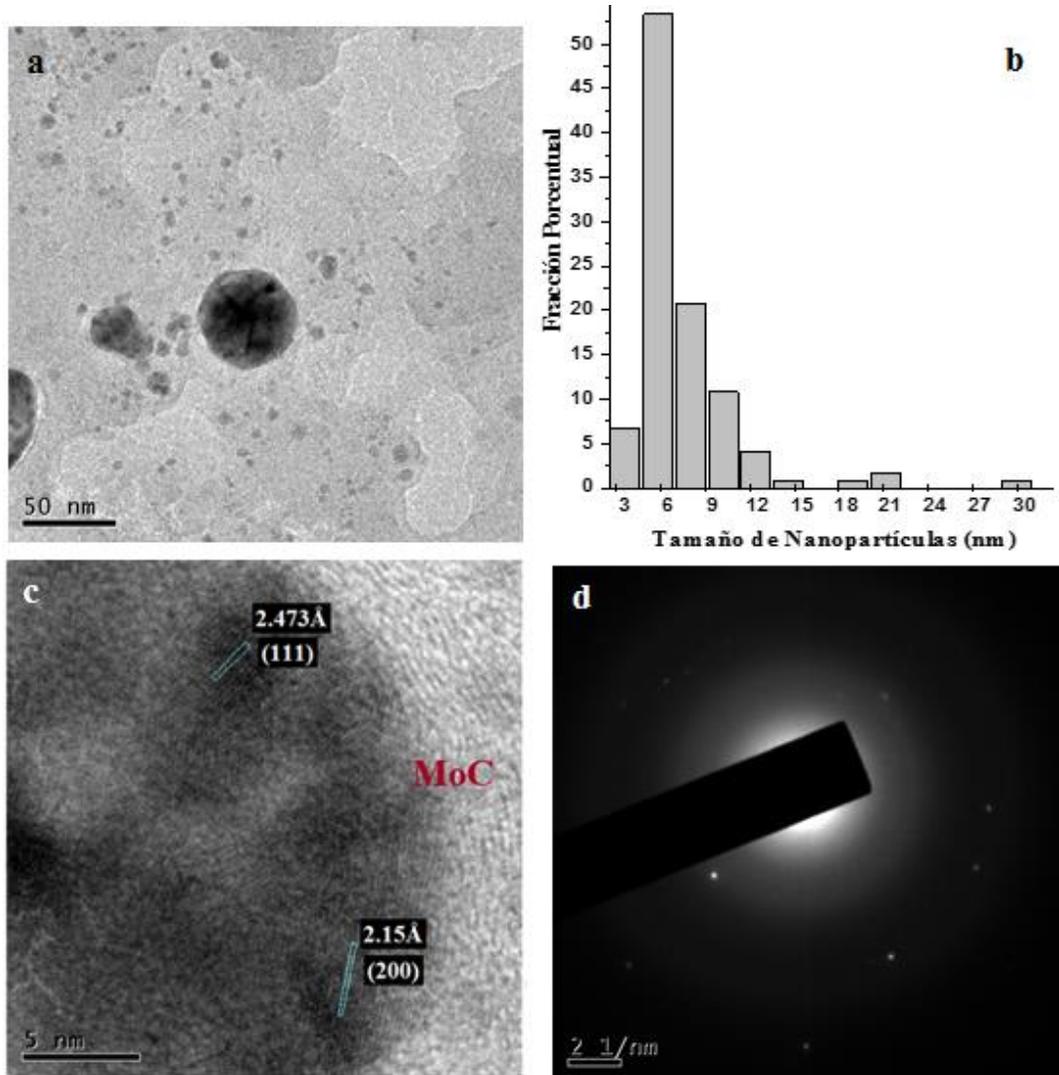


Figura 4.9: Nanopartículas de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos ultracortos. a) Micrografía de campo claro; b) Histograma de frecuencia del tamaño de las nanopartículas; c) Micrografía HRTEM; d) Patrón de difracción de área selecta (SAED). Tarjeta JCPDS consultada: #03-065-8092.

Es importante hacer notar que a pesar de que no todas las partículas lograron formar el carburo, éstas no se oxidaron, de lo contrario tanto DRX como en espectroscopia Raman (ver fig. 4.13 a) aparecerían señales de óxidos. Por lo que se puede asumir con estos datos experimentales que el carbono que genera el recubrimiento en las partículas cumple la función de protegerlas de la oxidación después de la síntesis. Además de funcionar como una capa protectora, el carbono del sistema evita la aglomeración (fig. 4.10 a) y la reducción del tamaño (con respecto a la síntesis anterior, sección 4.2) de las nanopartículas, ya que si se compara con las nanopartículas que no lo poseen, se observa que las nanopartículas están más aglomeradas (ver fig. 4.10 b).

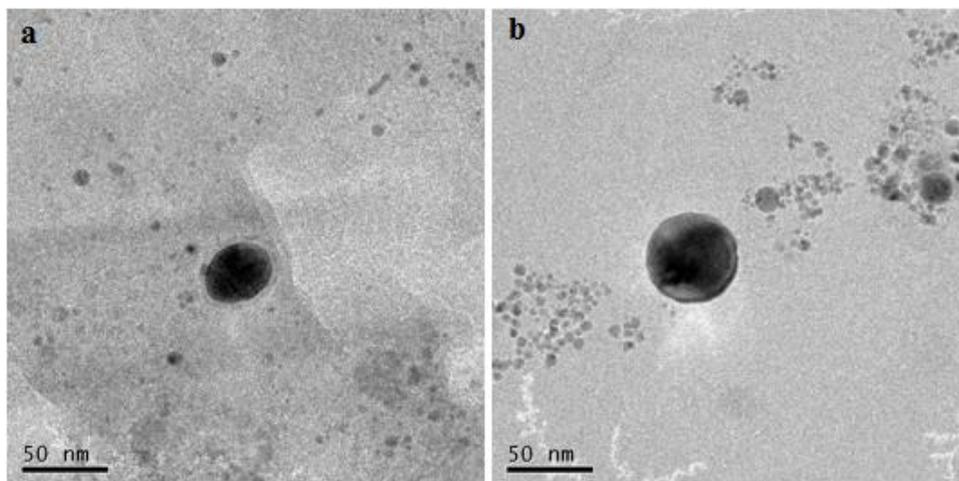


Figura 4.10: Comparación del grado de aglomeración de las nanopartículas de MoC sintetizadas por ablación láser de un blanco de Mo. a y b) con y sin recubrimiento de carbono respectivamente, sintetizadas por ablación láser de pulsos ultracortos en tolueno.

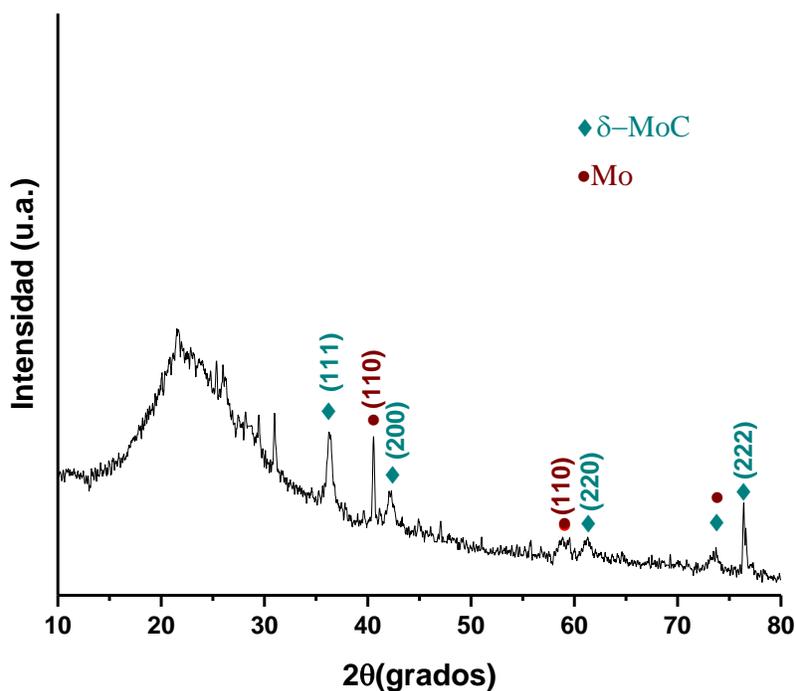


Figura 4.11: Difracción de Rayos X de las NPS de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos ultracortos. Tarjetas JCPDS consultadas: #03-065-8092 y # 42-1120.

A pesar de que los resultados indican que el recubrimiento es carbono amorfo, cuando se analizan las nanopartículas mediante alta resolución (HRTEM) se logró apreciar que éstas presentan un recubrimiento de grafito (fig. 4.12) el cual no se pudo apreciar adecuadamente en las micrografías de campo claro (fig. 4.9 a y 4.10 a). Este recubrimiento posee un grosor que varía desde los 3 hasta los

5 nm y además presenta una distancia entre cada capa que varía entre 0.34nm y 0.35 nm que es del mismo orden que la distancia teórica de una sola capa de una estructura OLC (0.335nm)⁴², esta variación del valor experimental con respecto al teórico probablemente se deba a la tensión entre los planos para minimizar la energía superficial de la partícula hexagonal. Con esto se tiene que las nanopartículas están recubiertas de grafito, pero además están embebidas en una matriz de carbono amorfo.

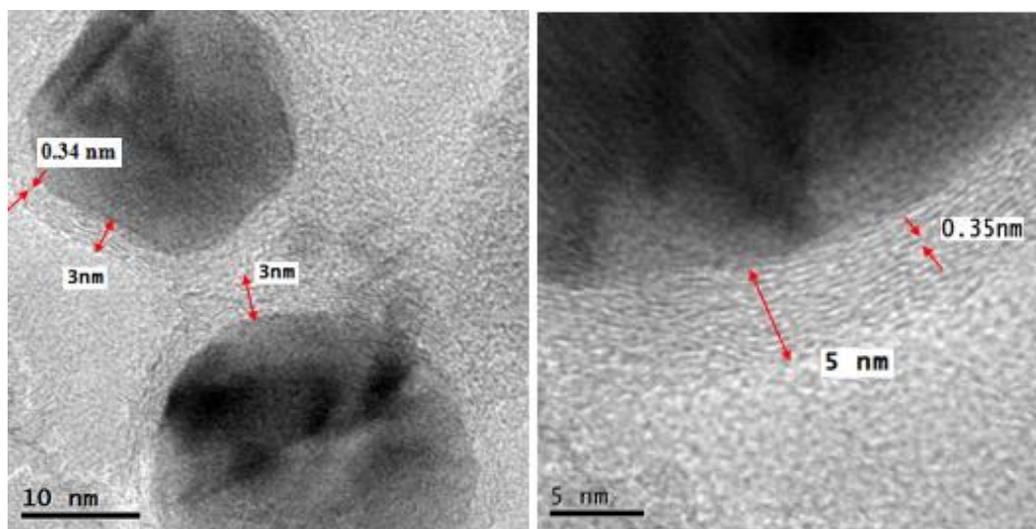


Figura 4.12: Micrografías HRTEM de las NPs de MoC recubiertas por grafito en forma de láminas con espesor entre los 3 nm a 5 nm.

En el espectro Raman se observan muy intensas las bandas D y G características del carbono amorfo¹⁷ (fig. 4.13), por lo que el grafito que rodea las nanopartículas no se detectó, probablemente debido a que la matriz del carbono amorfo es bastante gruesa que impide que el equipo detecte el grafito, tal como se observa en la fig. 4.14, el recubrimiento de grafito se encuentra por debajo de la matriz de carbono amorfo.

La figura 4.13 muestra la deconvolución del espectro; la banda G se encuentra en 1580 cm^{-1} que corresponde al modo vibracional E_{2g} , es decir, a la vibración de estiramiento de los enlaces hibridizados de carbono tipo sp^2 en la estructura del grafito. Además, esta es la banda característica del grado de cristalinidad, al contrario que la banda D. La banda D está localizada en 1355 cm^{-1} y se asigna directamente al grado de desorden estructural del grafito debido a la pérdida de simetría o por la vibración de estiramiento en los enlaces hibridizados tipo sp^2 y sp^3 de los átomos de carbono, así la intensidad de la banda puede ser asignada a efectos de resonancia. Para este caso, se puede observar que tanto la banda G como la D poseen intensidades próximas ($ID/IG = 0.90$) lo que indica que el grado de desorden es muy alto; con ello se comprueba que lo que se obtiene es carbono amorfo.

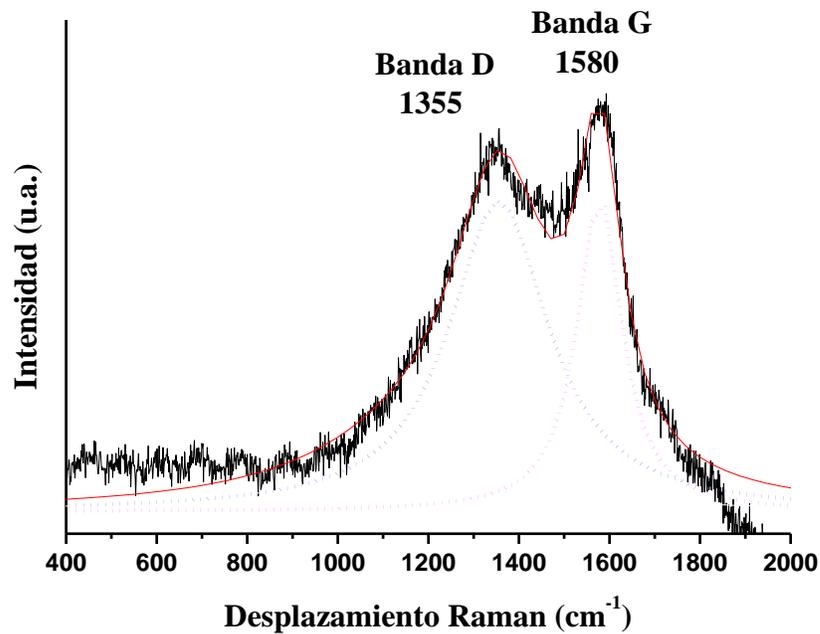


Figura 4.13: Espectro Raman de las NPs de MoC sintetizadas por ablación de pulsos ultra cortos con su deconvolución Lorentziana de las bandas D y G.

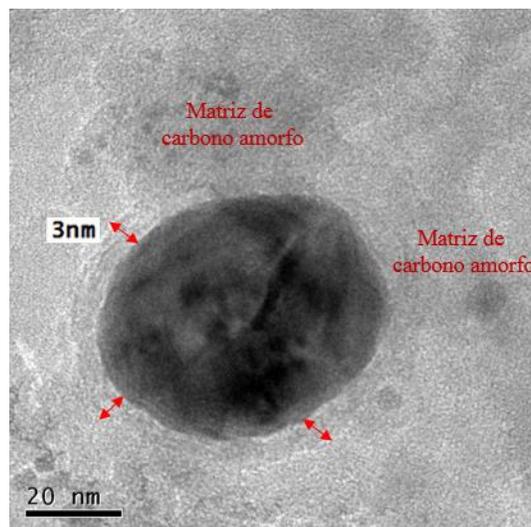


Figura 4.14: Micrografía TEM de una nanopartícula de MoC recubierta con una estructura OLC la cual se encuentra oculta por la matriz de carbono amorfo.

Retomando lo anteriormente mencionado, se presentan dos tipos de estructuras, una matriz de carbono amorfo y un recubrimiento grafítico de pocas capas alrededor de las nanopartículas. Los probables motivos por los que no se logró obtener sólo estructuras de grafito se deba probablemente

a la incorporación de átomos de hidrógeno u oxígeno en las capas de grafito, principalmente porque el carbono que proviene del disolvente corresponde a hidrocarburos.

Por otro lado, para explicar cómo se lleva a cabo la formación del recubrimiento de grafito alrededor de las partículas se debe retomar el mecanismo de ablación láser. Cuando se produce la pluma de plasma, ésta contiene átomos, iones, electrones, clusters de molibdeno, entre otras especies; debido a las condiciones de alta temperatura y de alta presión ocurre la ionización del disolvente (región I de la fig. 4.15). Además, en este caso el tolueno se descompone con rapidez generando iones y átomos de carbono e hidrógeno al igual que radicales de CH_3 , entre otros.

Posteriormente, cuando se forma la burbuja de cavitación, ocurre la nucleación y crecimiento de las nanopartículas de molibdeno, pero en este caso los radicales y los átomos e iones de carbono se combinarán con las especies de molibdeno y esto continúa durante la expansión adiabática de la pluma de plasma (región II de la fig. 4.15). Como resultado de ello, se producen reacciones químicas donde se lleva a cabo la formación del carburo de molibdeno debido a la alta concentración de especies carbono provenientes del disolvente y del carbono irradiado a partir del blanco de grafito.

No obstante, no todo el carbono logra reaccionar para formar el MoC, por lo que éste se precipita debido al rápido proceso de enfriamiento y finalmente se convierte en el recubrimiento de grafito que rodea las nanopartículas, ver región III de la fig. 4.15. Posteriormente conforme van creciendo las partículas y agregados de MoC, la cantidad de capas de grafito aumentan, sin embargo, se logró observar que no todo el carbono excedente se precipita formando estas estructuras de grafito, si no que más bien éste permanece como carbono amorfo donde se dispersan las NPs de MoC@Grafito. Probablemente se deba a que las condiciones de alta temperatura y alta presión no sean suficiente para que todo el carbono precipite y cristalice; esto quiere decir que la longitud de onda con la que se irradia, el tiempo de ablación e inclusive la duración del pulso probablemente influyen para poder lograr las condiciones óptimas para formar el recubrimiento grafitico.

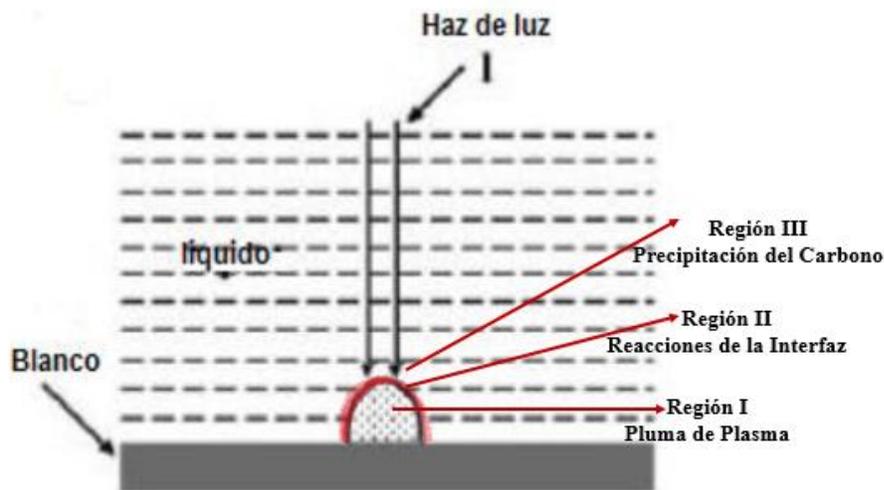


Figura 4.15: Ilustración del proceso de formación del recubrimiento de grafito alrededor de las nanopartículas.

Con respecto a lo mencionado al final del párrafo anterior se llevó a cabo otro experimento de síntesis con un láser de pulsos cortos, es decir se cambió a una duración del pulso de 6 ns y las demás condiciones de trabajo se mantuvieron constantes para así poder comparar y analizar cómo ocurre la formación de las nanopartículas de MoC@Grafito en tolueno bajo atmósfera de nitrógeno.

4.3.2 Síntesis de las nanopartículas de MoC@Grafito mediante ablación láser de pulsos cortos.

En las fig. 4.16 a y b se presentan las NPs sintetizadas por ablación láser de pulsos cortos; en este caso las nanopartículas son homogéneas en forma, son esféricas y no presentan aglomerados, tal como se explicó anteriormente, el carbono que las recubre evita la aglomeración de las mismas. En cuanto al tamaño de las NPs (ver tabla 4.3) éstas presentan una media de 11 nm, con un rango de tamaños entre 1 nm a 49 nm y el 46% del total de las NPs se concentran en un rango entre 5 nm a 9 nm ($X = 7.37$ nm, $\sigma = 1.16$). Al comparar estos valores estadísticos con los obtenidos en el sistema de pulsos ultracortos, se puede apreciar que la dispersión de tamaños de las NPs en pulsos cortos es mucho mayor, ya que el rango del total de la población es mayor y el porcentaje con mayor número de NPs sólo alcanza un 46% con respecto al 64% del sistema de pulsos ultracortos.

La diferencia de tamaños en este sistema con respecto al de pulsos ultracortos se debe a varios factores, no obstante, el principal de ellos es la duración del pulso. En un láser de pulsos cortos τ_{pulso} es mayor y está predominado por un efecto térmico que causa una fusión sustancial del blanco, produciendo así la liberación de partículas más grandes debido a los efectos de ebullición explosiva a causa de los cortos tiempos de relajación entre pulsos.³⁹ También, se debe a la interacción del pulso

láser con las burbujas de cavitación generadas,⁴³ además se estima que las burbujas poseen más tiempo para crecer favoreciendo a más procesos de nucleación y un mayor crecimiento de las partículas;⁴⁷ en contraste con pulsos ultra cortos, los efectos térmicos como la interacción del pulso láser con las burbujas se minimizan, produciéndose así partículas más pequeñas, recordando que en pulsos cortos la transferencia de energía de los electrones a la red ocurre en una escala de tiempo mucho más corta que no permite que el material se caliente.⁴⁴ Además, otra posible explicación se deba a que la eficiencia de ablación es menor en el láser de pulsos ultra cortos comparado con el de pulsos cortos, generando así que las partículas sean menores en el láser de ps.

Cabe destacar que actualmente no se sabe el motivo exacto que causa la diferencia del tamaño de las partículas utilizando un pulso de ps y de ns, ya que influyen muchas variables, por lo que se recomienda realizar análisis tales como: espectroscopia de emisión óptica para la caracterización del plasma, “fast shadowgraph” para el análisis de la evolución de la pluma de plasma y burbuja de cavitación a tiempo real, dispersión láser para los mecanismos de liberación de los materiales producidos en el líquido, entre otras;^{45,46,47} sin embargo, están fuera de los objetivos de este proyecto.

Tabla 4.3. Distribución de tamaños de las NPs obtenidas por ablación láser de pulsos cortos y ultracortos en tolueno.

Tipo de láser	Media (X, nm)	Rango de tamaños de la población total de NPs (nm)	Rango de tamaños con mayor número de NPs (nm), media (X, nm) y desviación estándar (σ)		
Pulsos Ultracortos (30 ps)	6	1 - 29	3 - 5 (64%)	X = 4.05	σ = 0.57
Pulsos Cortos (6 ns)	11	1 - 49	5 - 9 (46%)	X = 7.37	σ = 1.16

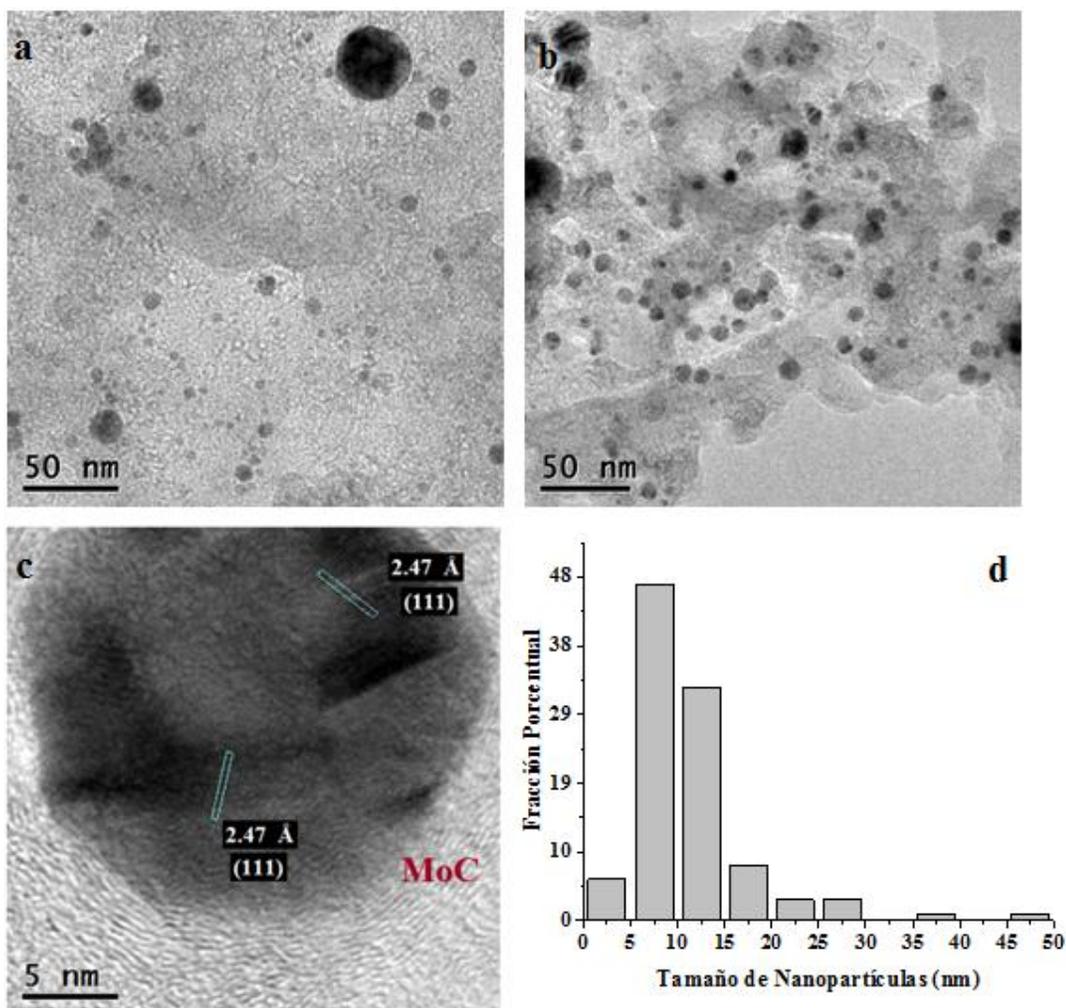


Figura 4.16: Nanopartículas de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos cortos. a y b) Micrografías de campo claro; c) Micrografía HRTEM; d) Histograma de frecuencia del tamaño de las nanopartículas. Tarjeta JCPDS consultada: #03-065-8092.

Con respecto a la composición, corresponde a δ -MoC con una distancia interplanar de $2,47\text{\AA}$ y su plano (111), la cual es la misma a la obtenida en el láser de pulsos ultracortos, no obstante, en el análisis por DRX (fig. 4.17) se muestra la presencia tanto de δ -MoC como de hexacarbonilo de molibdeno. Probablemente la formación de este compuesto se deba a que el sistema no se selló completamente permitiendo la presencia del oxígeno durante el procedimiento, sin embargo, no fue suficiente para lograr la formación de óxidos, lo cual también se puede comprobar en el espectro Raman (fig. 4.18), ya que entre 200 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} no hay presencia de ninguna banda.

Además, es importante mencionar que el difractograma presenta entre los 10° hasta los 25° una banda bastante ancha, la cual corresponde al carbono amorfo que embebe las nanopartículas, tal como

se puede observar en las micrografías de campo claro (fig. 4.16 a y b), el cual también contribuye a evitar la formación de óxidos.

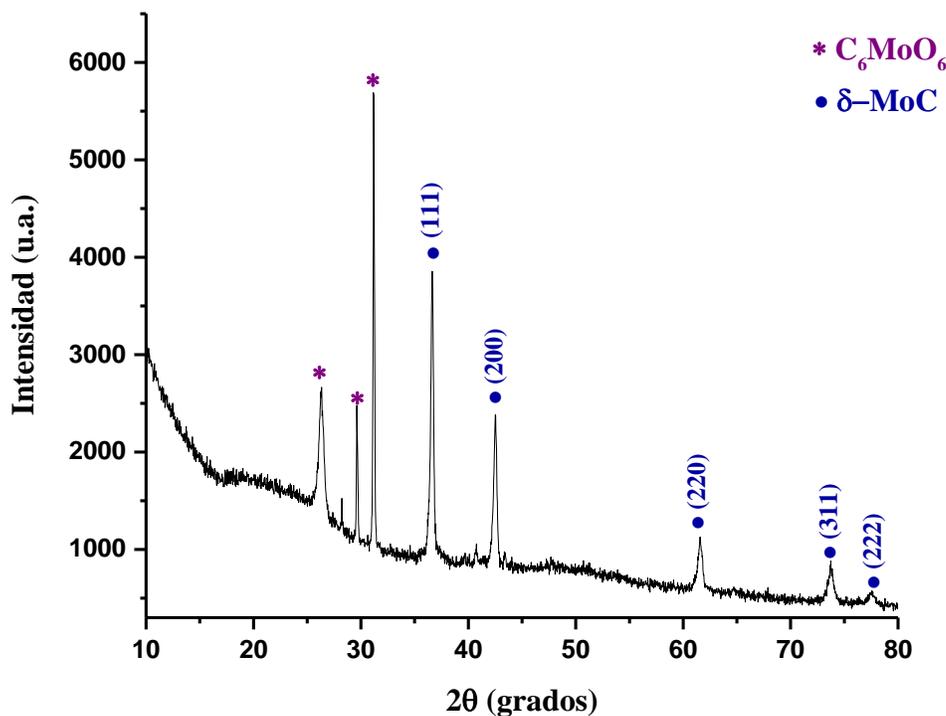


Figura 4.17: Difracción de Rayos X de las NPS de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos ultracortos. Tarjetas JCPDS consultadas: #03-065-8092 y #00-012-0691

El espectro Raman (fig. 4.18) es bastante similar al obtenido en la síntesis con el láser de pulsos ultracortos (la proporción I_D/I_G es prácticamente la misma), a diferencia de que, en este caso, las bandas presentan un desplazamiento causado por la cantidad de defectos en la estructura. Nuevamente no hay presencia de las bandas de grafito, sólo se observa la presencia de carbono amorfo; sin embargo existe la posibilidad de que en ambos espectros se encuentren las bandas de grafito traslapadas, pero al no presentar tampoco la banda 2D es muy difícil de comprobar, no obstante, en la investigación Zhang y sus colaboradores⁴ atribuyen este tipo de bandas a las estructuras de OLC, sin embargo, los resultado obtenidos en esta síntesis no se pueden comparar con dicha investigación, ya que ésta no presenta resultados por TEM de las partículas a altas magnificaciones, por lo que no se da conocer si hay presencia de residuos de carbono amorfo recubriéndolas o no, siendo éste el responsable de causar los desplazamientos, el ancho e intensidad de las bandas D y G.

Cabe destacar que las recomendaciones para interpretar correctamente los espectros Raman de este tipo de recubrimientos de carbono, se debe de comparar con los resultados obtenidos de microscopía electrónica de transmisión (TEM-HRTEM) y además difracción de rayos X (DRX). Esto se debe a que los resultados obtenidos con las técnicas mencionadas anteriormente, en conjunto facilitarían entender si se obtiene ya sea grafito, carbono amorfo o ambos y así relacionar las bandas del espectro Raman con estructuras OLC, grafito o carbono amorfo, entre otros.

Con base a lo anteriormente mencionado y a los resultados experimentales obtenidos en las figuras 4.13 y 4.18, se puede asumir que en ambas síntesis los recubrimientos de grafito no son detectados mediante espectroscopia Raman, si no solamente es detectado el carbono amorfo.

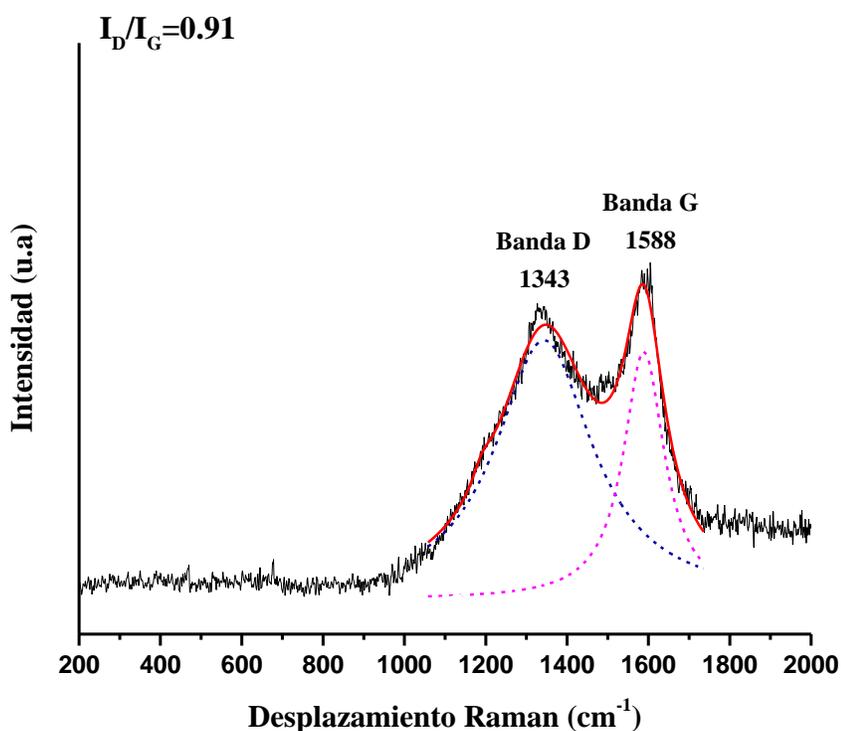


Figura 4.18: Espectroscopia Raman de las NPs de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos cortos (Deconvolución Lorentziana de las bandas D y G).

Para entender mejor los tipos de estructuras de carbono que se obtienen en la síntesis, en la fig. 4.19 se muestran las micrografías de éstos; a bajas magnificaciones (fig. 4.19 a), se puede observar que la matriz de carbono amorfo es mucho más gruesa que la que se mostró en la fig. 4.16 b, generando una diferencia en el grado de aglomeración de las nanopartículas, ya que obstaculiza la nucleación y crecimiento de las mismas.

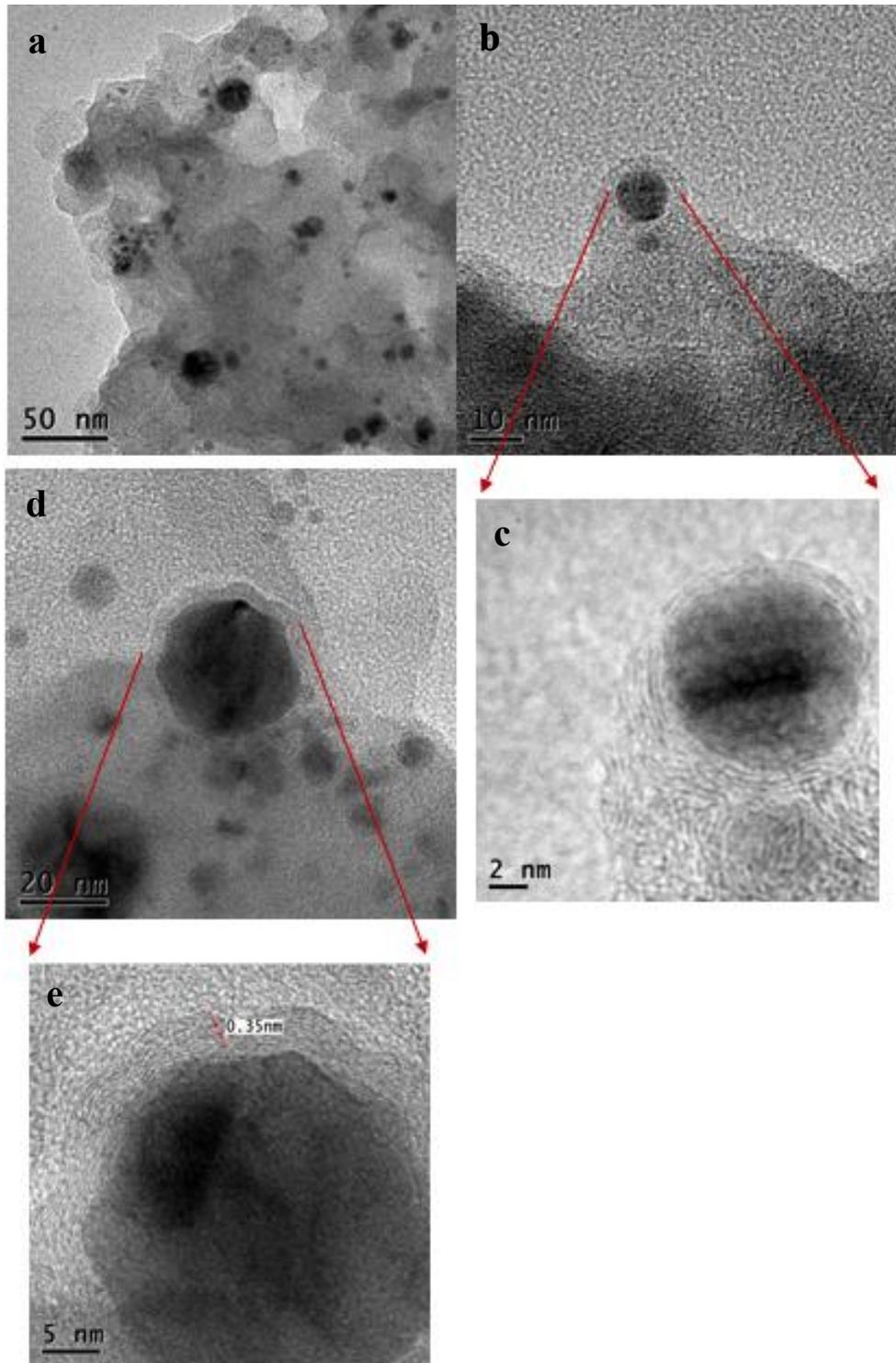


Figura 4.19: Estructuras de carbono formadas. a) Matriz de carbono amorfo que donde están embebidas las nanopartículas de MoC; b y c) Nanopartícula rodeada por una capa delgada de carbono amorfo y su acercamiento respectivamente; d y e) Nanopartícula fuera del recubrimiento de carbono amorfo y su acercamiento respectivamente, donde se puede apreciar las capas de grafito alrededor de la misma.

En la fig. 4.19 b se puede observar una partícula rodeada por una capa delgada de carbono amorfo, ésta es la razón por la que en el momento de realizar HRTEM (ver fig. 4.19 c que corresponde a la magnificación de la partícula) se logra apreciar el recubrimiento de grafito alrededor de ella; con esto se confirma la presencia de estructuras OLC recubriendo el MoC, sin embargo, es muy difícil lograr observar si en todas las partículas está presente debido a que la matriz de carbono amorfo lo impide. Con esto se logra entender el porqué de la dificultad de detectar las señales del grafito tanto en HRTEM como en Raman, debido a que la matriz de carbono amorfo es bastante gruesa.

En la fig. 4.19 d, se puede observar otro tipo de recubrimiento de grafito alrededor de las nanopartículas, es más claro observar que la distancia entre cada capa es de 0.35 nm lo que concuerda con la distancia teórica del grafito (al igual que en el proceso de síntesis con pulsos ultracortos) y además en esta partícula se puede observar los defectos de deformación de las capas, con lo que se verifica una de las razones del porqué la banda D del espectro Raman de la fig. 4.18 es tan ancha y posee una intensidad cercana a las banda G.

Por otro lado, en ambos láseres la descomposición del líquido se da porque se excede el umbral de fluencia (F_0) de manera tal que ocurren efectos no lineales como la absorción multifotónica del líquido, produciendo así la ruptura de los enlaces del hidrocarburo átomo de C y de radicales (tal como se había explicado anteriormente). Sin embargo, existe una diferencia en cómo se lleva a cabo este proceso (interacción del haz de luz con la materia, también explicado como “laser breakdown in liquids”) para el láser de ns y de ps.

Se estima que, para lograr el rompimiento dieléctrico en el líquido, se debe utilizar irradiancias (I) mayores de 10^8 W/cm² aproximadamente⁴⁸ (el valor depende del líquido utilizado). Como resultado de ello se obtiene el mecanismo de absorción multifotónica y se estima que, para irradiancias mayores, este fenómeno debe de incrementar, ya que ocurre un efecto “avalancha” donde los electrones golpean cada vez más a otros electrones (colisiones inelásticas). En este caso, la irradiancia obtenida con el láser de ps fue de 5.31×10^{10} W/cm² y con el láser de ns fue de 1.23×10^9 W/cm² (ver cálculos 1 y 2), con lo que se esperaba obtener una mayor descomposición del disolvente con el láser de ps, ya que es mayor en un orden de magnitud, sin embargo, esta relación no se cumplió. Probablemente se deba a que la I del láser de ps no es suficiente para superar el efecto térmico que se presenta en la ablación con pulsos de ns, el cual, junto con la irradiancia, también influye en la descomposición del tolueno, por lo que al combinar ambos fenómenos se obtuvo mayor presencia de carbono con pulsos cortos.

$$\text{Irradiancia láser ns: } \frac{\frac{0.05 \text{ J}}{6 \times 10^{-9} \text{ s}}}{\pi(0.0465 \text{ cm})^2} = 1.23 \times 10^9 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \quad (\text{cálculo 1})$$

$$\text{Irradiancia láser ps: } \frac{\frac{0.05 \text{ J}}{3 \times 10^{-11} \text{ s}}}{\pi(0.1 \text{ cm})^2} = 5.31 \times 10^{10} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2} \quad (\text{cálculo 2})$$

Ahora bien, otro aspecto que se debe de considerar es que pulsos más largos poseen una fluencia umbral superior y permiten la entrega de más energía al blanco y al líquido, debido a que ambos coexisten con el láser por más tiempo, siendo este tiempo suficiente para transferir parte de esa energía a la pluma de plasma con un consecuente aumento en su temperatura, presión y tiempo de vida,^{11,49} generando probablemente que muchas más especies de carbono reaccionen haciendo que precipiten como una matriz que embebe las nanopartículas debido a una sobresaturación del mismo. Esto también se puede confirmar con el hecho de que en la síntesis con pulsos de ps no fue posible que todo el Mo reaccionara para convertirse en carburo (fig. 4.11), por lo que es evidente que el porcentaje de carbono presente en ese sistema fue mucho menor.

Adicionalmente, otra posible razón por la cual exista un recubrimiento de carbono amorfo más abundante en este caso, es posiblemente a causa de que las nanopartículas ya sintetizadas (molibdeno y carburo de molibdeno) sigan absorbiendo la longitud de onda (a causa de la superposición de las mismas con los pulsos láser,⁹ causando así que éstas reaccionen nuevamente con el carbono y debido a la saturación del mismo, éste se acopla alrededor de las nanopartículas como una matriz y debido a que se forman más nanopartículas de carbono, éstas simplemente se aglomeran sin reaccionar con otras especies formando la matriz.

Por otro lado, el análisis térmico de las nanopartículas sintetizadas por láser de pulsos cortos se realizó con el fin de conocer la estabilidad química de las nanopartículas bajo condiciones inertes y oxidantes. Para el caso con atmósfera oxidante (fig. 4.20), la curva verde representa la descomposición de las nanopartículas en un proceso simple en donde éstas pierden un 50% de su peso. Posteriormente, ocurre una notable pérdida de peso a los 394 °C, la cual está seguida de un fenómeno exotérmico que se le atribuye a la combustión del carbono, del recubrimiento de grafito y amorfo y otros residuos orgánicos remanentes del disolvente, debido a que el carbono se pierde como CO y CO₂, en cuyo proceso la liberación de energía en forma de calor es muy elevada, esto se puede corroborar con la alta intensidad del pico exotérmico.

Aunque la curva no está muy bien definida se puede observar un leve incremento en la masa a 498 °C, sin embargo, esto se le puede atribuir a la oxidación del MoC, predominado por una reacción endotérmica. Aunque el aumento es muy leve, se puede corroborar con la literatura, ya que éste se

oxida a partir de los 500 °C.²¹ No obstante, con sólo esta información es complicado saber el tipo de óxido que se forma, principalmente debido a que no hay referencias de este tipo de análisis para el sistema en estudio. Pero, esto se puede complementar con un análisis en espectroscopia Raman (fig. 4.21), siendo la banda 879 cm⁻¹ la banda característica del óxido Mo₈O₂₃, y en cuanto a las demás bandas, se debe considerar un leve corrimiento valores mayores, tal como se reporta en las referencias ^{50,51} las señales de cada óxido varían dependiendo de la longitud de onda que absorben. El óxido Mo₈O₂₃ no ha sido ampliamente estudiado mediante espectroscopia Raman, por lo que hay posibilidad de que algunas bandas por debajo de 200 cm⁻¹ concuerden con MoO₃ y/o Mo₄O₁₁.⁵¹

Tabla 4.4. Bandas por debajo de 200 cm⁻¹ características del MoO₃ y Mo₄O₁₁.

Óxido	Señales Raman (cm ⁻¹)	Asignación
MoO ₃	114	Deformación ⁵² Mo-O-Mo
	127	
	158	
	114	
Mo ₄ O ₁₁	171	Vibración Simétrica Mo-O ⁵¹
	183	
	206	

Es importante mencionar que en el espectro Raman (fig. 4.21) no hay presencia de las bandas características D y G del carbono, sólo se puede observar cómo incrementa la intensidad a partir de 1000 cm⁻¹, esto debido a la fluorescencia de la muestra, principalmente debido a que la muestra después del análisis de TGA/DSC tenía un aspecto de pasta viscosa, lo que posiblemente provoque este tipo de defectos en el análisis Raman, ya que cuando se analizó la muestra en polvo no hubo fluorescencia en los espectros.

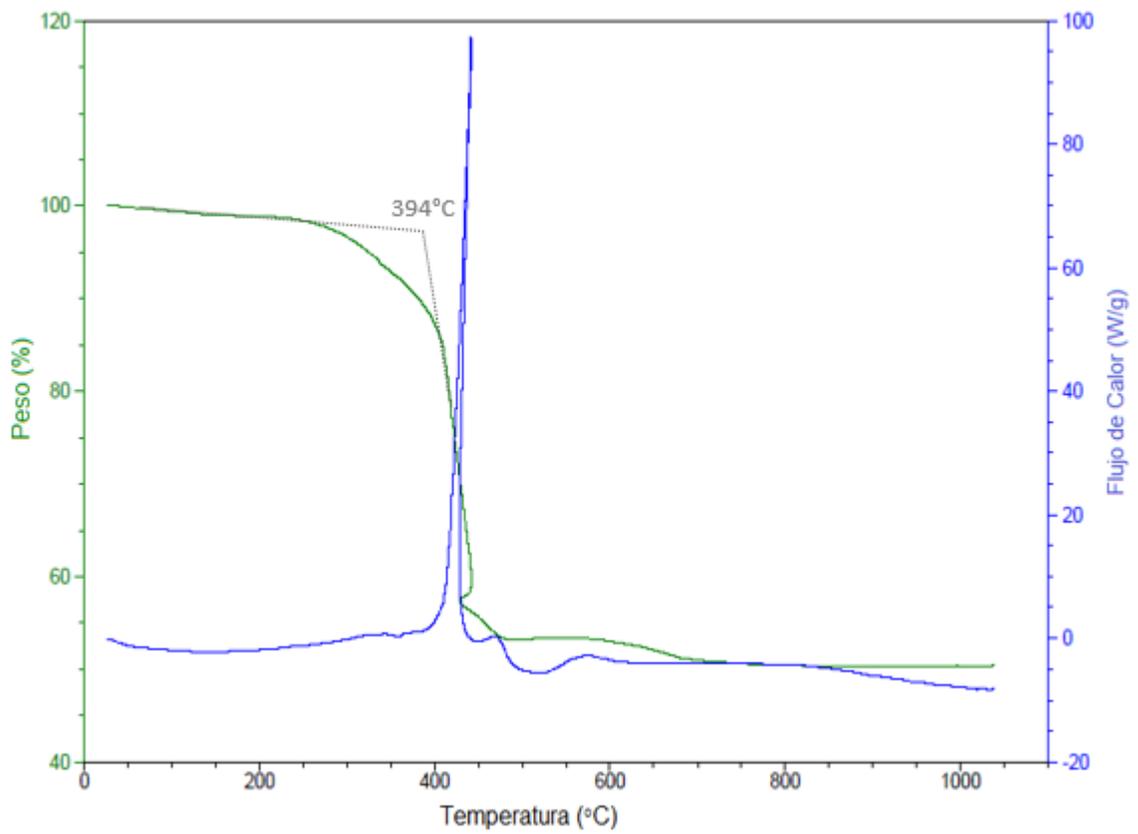


Figure 4.20. TGA/DSC en atmósfera de oxígeno de las nanopartículas de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos cortos.

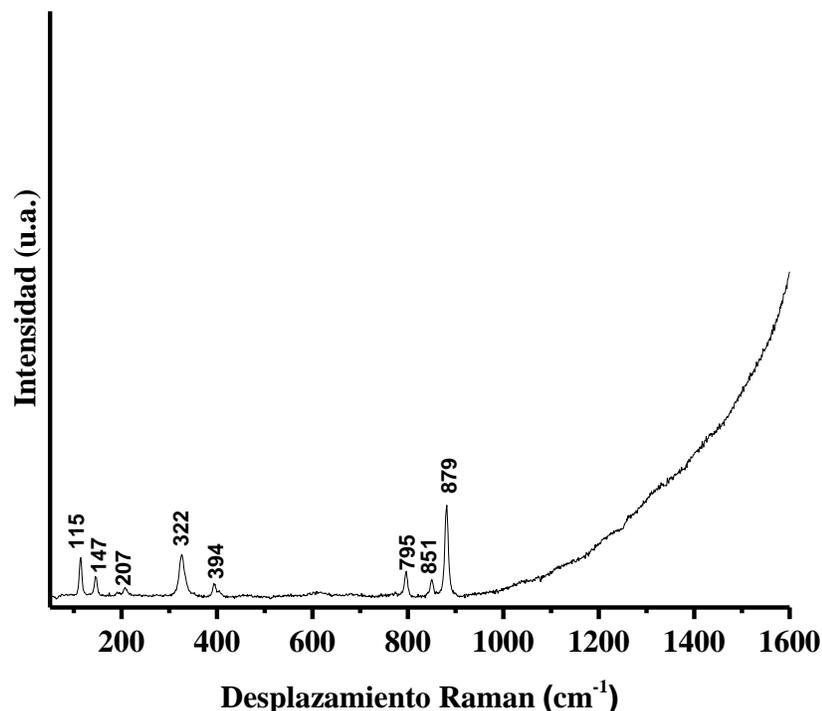


Figura 4.21: Espectro Raman del residuo de las nanopartículas de MoC obtenidas en el análisis de TGA/DSC en una atmósfera oxidante.

En cuanto al análisis de TGA/DSC realizado en atmósfera de nitrógeno (fig. 4.22), se presenta la descomposición de la muestra en un proceso multietapas con intermedios relativamente estables. En este caso la pérdida de masa con un porcentaje de 0.92%, entre 25 a 150°C, corresponde al desprendimiento de las moléculas de agua adsorbidas en la muestra. Posteriormente, se puede observar una reducción de masa del 36,42%, lo que demuestra que el sistema se mantiene un poco más estable que el anterior en atmósfera oxidante. Las mayores pérdidas de masa se dan en 607°C con una pérdida del 8.036% y en 953°C con una de 19.84%, siendo en estas zonas donde la curva del análisis DSC baja abruptamente indicando así una mayor descomposición de la muestra, principalmente las estructuras carbonosas, ya que son lo que predomina.

Esta reducción de la masa probablemente se deba primero a la desorción de los gases de los hidrocarburos presentes en los residuos del solvente, seguido de los de la matriz de carbono amorfo y por último del grafito, ya que no se puede asignar a la oxidación de los compuestos de carbono (debido a que la medición se llevó a cabo en condiciones inertes). Sin embargo, también se puede apreciar en el espectro Raman que aún están presentes las estructuras carbonosas, por lo que los

cambios ocurridos a partir de 607°C también se podrían asignar a una transición de carbono amorfo a cristalino, como se explicará a continuación.

En el espectro Raman (fig. 4.23) se puede observar la presencia de las bandas D y G, lo que indica que las estructuras carbonosas aún están presentes. Estas bandas son diferentes a las obtenidas en la fig. 4.18, la cual presentaba las bandas del carbono amorfo, sin embargo, en este caso se puede observar una tendencia grafitica, por lo que se comprueba la hipótesis anterior, de que los cambios a partir de 607°C corresponden a la cristalización del carbono amorfo, siendo probablemente en la zona de 953°C donde el cambio se da de manera más abrupta, ya que a partir de 1000°C aproximadamente inicia el proceso de carbonización.

Con esto se tiene que el tratamiento térmico empleado facilita la cristalización del carbono amorfo, tal como se reporta en las referencias,^{53,54} sin embargo, no fue suficiente temperatura, presión y/o tiempo para eliminar sus defectos en la estructura cristalina, debido a que la intensidad y el ancho de la banda D indica que aún hay gran cantidad de defectos estructurales, y con la relación I_D/I_G se corrobora que la cristalinidad es bastante baja, ya que el valor obtenido fue de 1.09.

Al mismo tiempo no hay presencia de óxidos en el espectro Raman, sin embargo, en el DRX (fig. 4.24) tanto el MoO_2 como el Mo_8O_{23} están presentes, por lo que las partículas no son estables a condiciones ambientales después de someterlas a altas temperaturas y la razón por la que en el Raman no fueron detectados probablemente se deba a que el carbono es bastante grueso lo que impide que se detecten las señales de los óxidos. Con el DRX se tiene que el material corresponde a una mezcla de carburo de molibdeno y de óxidos de molibdeno y sólo hay una señal del Mo, no obstante, el difractograma presenta mucho ruido (debido a la poca cantidad de muestra y el porta muestra utilizado), por lo que dificulta asignar los picos presentes.

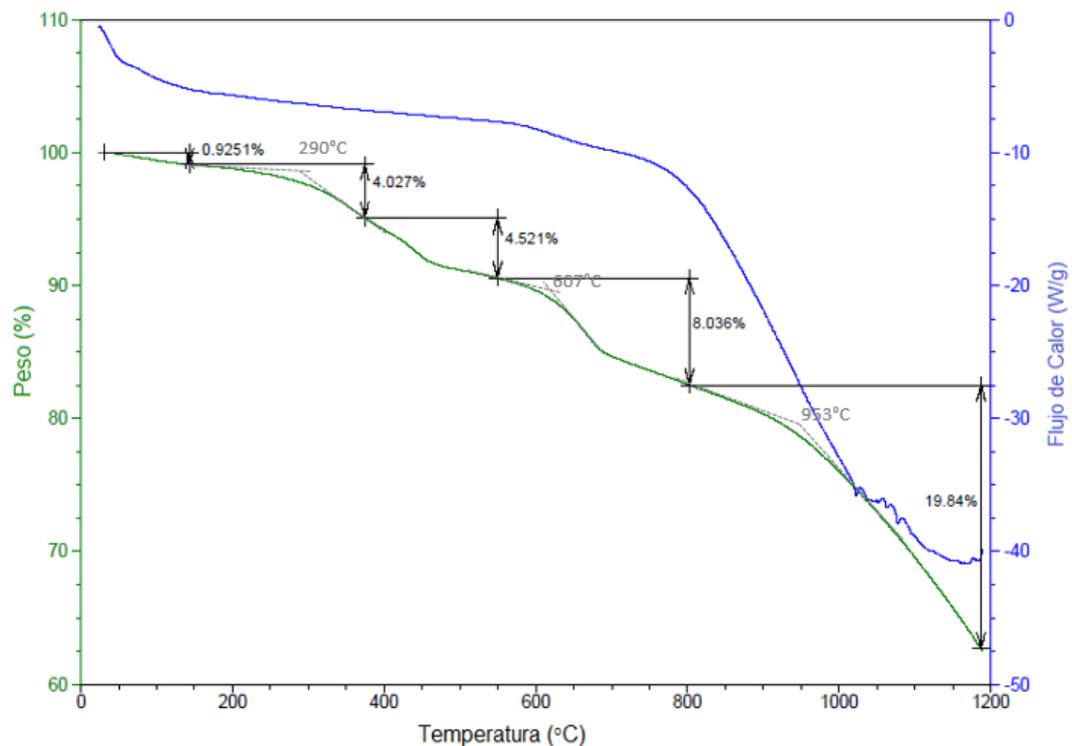


Figura 4.22: TGA/DSC en atmósfera de nitrógeno de las nanopartículas de MoC sintetizadas por ablación láser de pulsos cortos

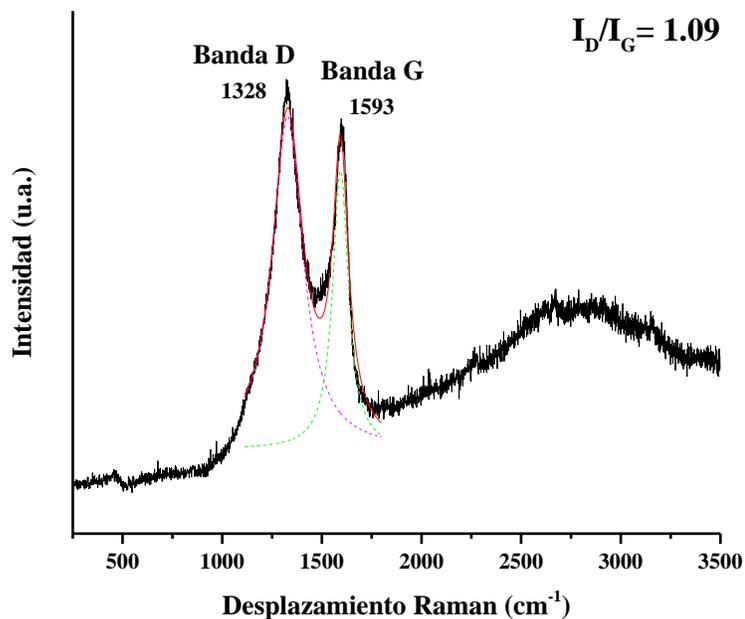


Figura 4.23: Espectro Raman del residuo de las nanopartículas de MoC obtenidas en el análisis de TGA/DSC en una atmósfera inerte.

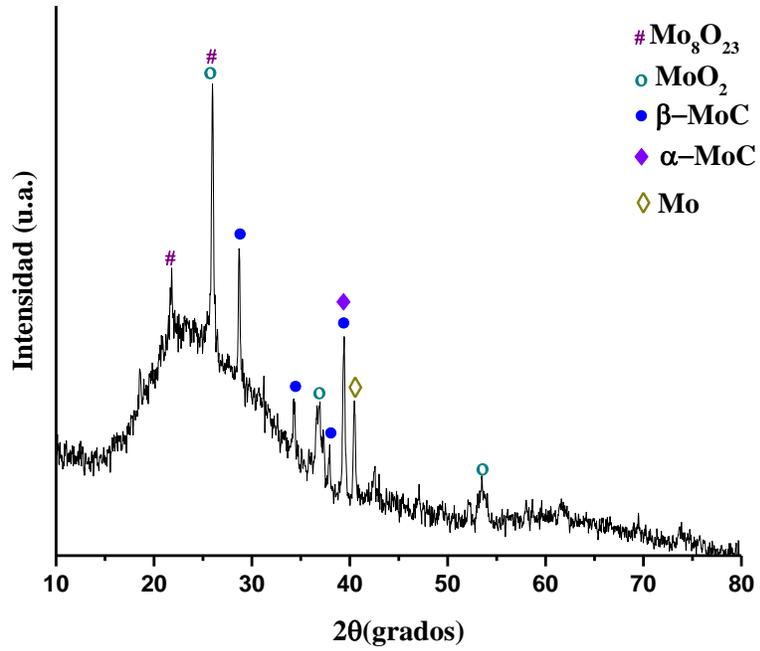


Figura 4.24: Difractograma del residuo de las nanopartículas de MoC utilizadas en el análisis de TGA/DSC en atmosfera inerte. Tarjetas JCPDS: #00-031-0871, #01-089-5023, #00-045-1014, #00-032-0671 y #01-074-1661.

5. Conclusiones

- Con las técnicas de irradiación láser del molibdeno en polvo en isopropanol, metanol y agua con pulsos ultracortos y ablación láser de pulsos cortos de un blanco de molibdeno en isopropanol, glicerol, acetato de etilo y 2-butanol, se obtuvieron nanopartículas no homogéneas en forma y tamaño y adicionalmente presentaron aglomeración y óxidos de molibdeno.
- La ablación láser en tolueno con atmósfera de nitrógeno resultó ser un método sencillo y rápido para la síntesis de nanopartículas de carburo de molibdeno esféricas con óptima distribución de tamaños, mediante la irradiación de un blanco de molibdeno y de grafito; no obstante, con atmósfera de oxígeno sólo fue posible obtener MoO_2 y MoO_3 .
- Con la ablación láser de pulsos ultracortos con atmósfera de nitrógeno se obtuvieron nanopartículas de MoC con una mejor distribución de tamaño en comparación con el láser de pulsos cortos, ya que el 64% de las NPs se ubicaron en un rango entre 3 nm a 5 nm con una desviación estándar de 0.57.
- Con los parámetros utilizados en la ablación de pulsos ultracortos no fue posible obtener que todas las nanopartículas de Mo reaccionaran con el carbono para formar el carburo de molibdeno.
- La ablación láser de pulsos cortos fue más eficiente para la síntesis de las nanopartículas de MoC , ya que todo el molibdeno logró reaccionar con el carbono; sin embargo, la NPs presentaron una mayor dispersión de tamaños en comparación con pulsos ultra cortos, ya que sólo el 46% de ellas se concentraron en un rango entre 5 nm a 9 nm con una desviación estándar de 1.16
- La diferencia en la distribución de tamaños de las NPs con el láser de pulsos cortos con respecto al de pulsos ultra cortos probablemente se deba a los efectos térmicos, cortos tiempos de relajación y posiblemente a una mayor absorción del haz por parte del disolvente y de las nanopartículas en el medio.
- El recubrimiento de grafito alrededor de las nanopartículas no se logró obtener de manera uniforme, ya que no todas las nanopartículas lo presentaron; sin embargo, se logró apreciar

que la ablación por pulsos cortos produce mayor número de estructuras OLC que con pulsos ultracortos.

- El recubrimiento de grafito no fue posible analizarlo mediante espectroscopia Raman ni difracción de rayos X, ya que las señales obtenidas correspondieron a carbono amorfo; no obstante, existe una posibilidad de que señales de ambas estructuras estén traslapadas.
- No se logró evitar la formación de la matriz de carbono amorfo que embebe las nanopartículas, principalmente en la síntesis con pulsos cortos, sin embargo, esta matriz fue la responsable de evitar la aglomeración y permitir la homogeneidad en forma y tamaño de las nanopartículas.
- Se estima que los principales parámetros de ablación para entender la diferencia de tamaño de las nanopartículas sintetizadas por un láser de pulsos cortos y ultracortos es la duración del pulso, la absorción del haz por parte del disolvente y la posterior irradiación de las nanopartículas ya sintetizadas, los cuales a su vez también influyen en la explicación de la formación de las estructuras OLC y la matriz de carbono amorfo.
- El análisis térmico indicó que, tanto bajo atmósfera de nitrógeno como de oxígeno, las nanopartículas no son estables y hay producción de óxidos, sin embargo, con atmósfera inerte hubo menos pérdida de masa y se logró cristalizar la matriz de carbono amorfo en grafito, aunque presentó gran cantidad de defectos estructurales debido a que la banda D del espectro Raman posee una intensidad y ancho mayor a la de la banda G.
- Las NPs de MoC@grafito en oxígeno no presentaron resistencia a las oxidación a altas temperaturas, debido a que en 394 °C el grafito se descompuso dejando a las NPs sin protección y en atmósfera de nitrógeno, el TGA/DSC no presentó señales referentes a la oxidación del Mo o MoC, sin embargo, el espectro Raman al presentar óxidos de molibdeno, se concluye que las NPs tampoco poseen buena resistencia a la oxidación en atmósfera inerte.

6. Recomendaciones

Para efectos de futuras investigaciones, se sugiere el seguimiento del estudio de las diferencias entre la ablación por láser pulsado de pulsos cortos y ultracortos con el fin de entender con mayor profundidad los fenómenos de interacción del haz con la materia, la generación de burbujas de cavitación y cómo afectan éstas en la modificación del tamaño y forma de las nanopartículas al igual que la duración del pulso y con ello cómo intervienen los tiempos de relajación. Además del estudio de la irradiancia y absorción del medio para comprender con mayor profundidad el motivo principal por el cual se descomponen los disolventes orgánicos y cómo se puede controlar este fenómeno, ya sea para sacar provecho para la generación de recubrimientos homogéneos de carbono o para formar diferentes estructuras de carbono con el fin de mejorar la resistencia a la oxidación de las NPs a altas temperaturas.

7. Referencias Bibliográficas

1. Caricato, A., Luches, A., & Martino, M. (2016). Laser Fabrication of Nanoparticles. En M. Aliofkhazraei, *Handbook of Nanoparticles* (págs. 407-428). Switzerland: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-15338-4_21
2. Khabbaz, S., Honarbakhsh-Raouf, A., Ataie, A., & Saghafi, M. (2013). Effect of processing parameters on the mechanochemical synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 41, 402-407. doi:10.1016/j.ijrmhm.2013.05.014
3. Xia, Z., Shen, Y., Shen, J., & Li, Z. (2008). Mechanochemical synthesis of molybdenum carbides by milling at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 453, 185-190. doi:10.1016/j.jallcom.2006.11.166
4. Zhang, H., Liang, C., Liu, J., Tian, Z., & Shao, G. (2013). The formation of onion-like carbon carbon-encapsulated cobalt carbide core/shell nanoparticles by the laser ablation of metallic cobalt in acetone. *Carbon*, 55, 108-115. doi:10.1016/j.carbon.2012.12.015
5. Semaltianos, N. (2010). Nanoparticles by Laser Ablation. *Solid State and Materials Sciences*, 105-124. doi:10.1080/10408431003788233
6. Carpenne, E., Höche, D., & Schaaf, P. (2010). Fundamental of Laser-Materials Interactions. En P. Schaaf, *Laser Processing of Materials* (págs. 21-47). Berlin Heidelberg: Springer. doi:10.1007/978-3-642-13281-0
7. Semaltianos, N. (2010). Nanoparticles by Laser Ablation. En M. Aliofkhazraei, *Handbook of Nanoparticles* (pág. 67/92). Switzerland: Springer International Publishing. doi:10.1007/978-3-319-15338-4_1
8. Mafuné, F., Miyajima, K., & Ahmed Sobhan, M. (2013). Physical preparation of nanoalloys. En F. Calvo, *Nanoalloys From Fundamentals to Emergent Applications* (págs. 39-74). Waltham: Elsevier. doi:10.1016/B978-0-12-394401-6.00002-3
9. Amendola, V., & Meneghetti, M. (2013). What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? 3027-3046. doi:10.1039/c2cp42895d
10. Heinz Leitz, K., Redlingshöfer, B., Reg, Y., Otto, A., & Schmidt, M. (2011). Metal Ablation with Short and Ultrashort Laser Pulses. *Physics Procedia*, 230-238. doi:10.1016/j.phpro.2011.03.128
11. Chichkov, B., Momma, C., Nolte, S., Alvensleben, F., & Tünnermann, A. (1996). Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Appl. Phys. A*, 109-115. doi:10.1007/BF01567637

12. Perry, M., Stuart, B., Banks, P., Feit, M., Yanovsky, V., & Rubenchik, A. (1999). Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials. *J. Appl. Phys.*, 6803–6810. doi:10.1063/1.370197
13. Gamaly, E., Rode, A., & Luther-Davis, B. (2002). Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics. *Phys. Plasmas*, 949–957. doi:10.1063/1.1447555
14. Cristoforetti, G., Pitzalis, E., Spiniello, R., Ishak, R., Giammanco, F., Minuz-Miranda, M., & Caporali, S. (2012). Physico-chemical properties of Pd nanoparticles produced by Pulsed Laser Ablation in different organic solvents. *Applied Surface Science*, 3289–3297. doi:10.1016/j.apsusc.2011.11.084
15. Amendola, V., Riello, P., & Meneghetti, M. (2010). Magnetic Nanoparticles of Iron Carbide, Iron Oxide, Iron@Iron Oxide, and Metal Iron Synthesized by Laser Ablation in Organic Solvents. *J. Phys. Chem. C*, 5140–5146. doi:10.1021/jp109371m
16. Amendola, V., Rizzi, G., Polizzi, S., & Meneghetti, M. (2005). Synthesis of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Toluene: Quenching and Recovery of the Surface Plasmon Absorption. *J. Phys. Chem. B*, 23125–23128. doi:10.1021/jp055783v
17. De Bonis, A., Santagata, A., Galasso, A., Laurita, A., & Teghil, R. (2017). Formation of Titanium Carbide (TiC) and TiC@C core-shell nanostructures by ultra-short laser ablation of titanium carbide and metallic titanium in liquid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 489, 76–84. doi:10.1016/j.jcis.2016.08.078
18. ASM International. (1998). Refractory Metals and Alloys. En A. International, *Metals Handbook Desk Edition* (págs. 629–633). ASM international.
19. Berczik, D. (1997). *Estados Unidos Patente n° 5,595,616*.
20. Wang, H., Wang X. H, Zhang, H., Du, X., Li, W., & Tao, K. (2007). Synthesis of Bulk and Supported Molybdenum Carbide by a Single-Step Thermal Carburization Method. *Chemistry of Materials*, 1801–1807.
21. Pierson, H. (1996). *Handbook of Refractory Carbides & Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*. New Jersey: Noyes Publications.
22. Voitovich, R., & Pugach, É. (1973). High-temperature oxidation characteristics of the carbides of the Group VI transition metals. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 314–318. doi:10.1007/BF00791195
23. Bertarelli, A., Carra, F., Garlasche, M., Gradassi, P., Guardia Velenzuela, J., Sgobba, S., & Tsarfati, T. (2015). Innovative MoC – Graphite Composite for Thermal Management and Thermal Shock Applications. *2015 31st Thermal Measurement, Modeling & Management Symposium (SEMI-THERM)*. doi:10.1109/SEMI-THERM.2015.7100140

24. Sarathi, R., Reddy, R., Tavarmani, R., Okamoto, A., Suematsu, H., Selvam, P., . . . Kamaraj, M. (2015). Investigation of Nano-Molybdenum Carbide Particle Produced by Wire-Explosion Process. *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, 3470-3475. doi:10.1109/TPS.2015.2426019
25. Krüger, A. (2010). Carbon Onions and Related Materials. En A. Krüger, *Carbon Materials and Nanotechnology* (pág. 284). Weinheim: WILEY-VCH.
26. Tománek, D. (2014). Guide Through the Nanocarbon Jungle: Buckyballs, nanotubes, graphene, and beyond. *IOP Concise Physics*, 1-94. doi:10.1088/978-1-627-05273-3ch1
27. Zou, Q., Wang, M., Li, Y., & Zhao, Y. (2010). HRTEM and Raman characterisation of the onion-like carbon synthesised by annealing detonation nanodiamond at lower temperature and vacuum. *Journal of Experimental Nanoscience*, 473-487. doi:10.1080/17458081003646982
28. Mohapatra, D., Badrayyana, S., & Parida, S. (2016). Facile wick-and-oil flame synthesis of high-quality hydrophilic onion-like carbon nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 112-119. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.02.057
29. De Bonis, A., Santagata, A., Sansone, M., Rau, J., Mori, T., & Teghil, R. (2013). Femtosecond pulsed laser ablation of molybdenum carbide: Nanoparticles and thin film characteristics. *Applied Surface Science*, 321-324. doi:10.1016/j.apsusc.2012.11.166
30. Hare, J., Hsu, W., Kroto, H., Lappas, A., Prassides, K., Terrones, M., & Walton, D. (1996). Nanoscale Encapsulation of Molybdenum Carbide in Carbon Clusters. *Chem. Mater*, 6-8.
31. Quiroz, J., Frigini Mai, E., & Teixeira da Silva, V. (2016). Synthesis of Nanostructured Molybdenum Carbide as Catalyst for the Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone. *Topics in Catalysis*, 148-158. doi:10.1007/s11244-015-0433-6
32. Wang, X.-H., Hao, H.-L., Zhang, M.-H., Li, W., & Tao, K.-Y. (2006). Synthesis and characterization of molybdenum carbides using propane as carbon source. *Journal of Solid State Chemistry*, 538-543. doi:10.1016/j.jssc.2005.11.009
33. D' Amora, M., Rodio, M., Bartelmess, J., Sancataldo, G., Brescia, R., Cella Zanacchi, F., . . . Giordani, S. (2016). Biocompatibility and biodistribution of functionalized carbon nano-onions (f-CNOs) in a vertebrate model. *Scientific Reports*, 1-9. doi:10.1038/srep33923
34. Frasconi, M., Marrota, R., Markey, L., Flavin, K., Spampitano, K., Ceccone, G., . . . Giordani, S. (2015). Multi-Functionalized Carbon Nano-onions as Imaging Probes for Cancer Cells. *Chem. Eur. J.*, 19071 - 19080. doi:10.1002/chem.201503166
35. Pypen, C., Dessein, K., & Helsen, J. (1998). Comparison of the cytotoxicity of molybdenum as powder and as alloying element in a niobium-molybdenum alloy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 761-765.

36. Ribeiro, A., Flores-Sahagun, T., & Paredes, R. (2015). A perspective on molybdenum biocompatibility and antimicrobial activity for applications in implants. *J Mater Sci*, 2806–2816. doi:10.1007/s10853-015-9664-y
37. Wang, H., Kawaguchi, K., Pyatenko, A., Li, X., Swiatkowska-Warkocka, Z., Katou, Y., & Koshizaki, N. (2012). General Bottom-Up Construction of Spherical Particles by Pulsed Laser Irradiation of Colloidal Nanoparticles: A Case Study on CuO. *Chem. Eur. J.*, 18, 163-169. doi:10.1002/chem.201102079
38. Al-Azawi, M., & Bidin, N. (2015). Gold Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation in Deionized Water: Influence of Liquid Layer Thickness and Defragmentation on the Characteristics of Gold Nanoparticles. *Chinese Journal of Physics*, 53, 1-8.
39. Amendola, V., & Meneghetti, M. (2009). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 11, 3805–3821. doi:10.1039/b900654k
40. Simakin, A., Voronov, V., & Shafeev, G. (2007). Nanoparticle Formation During Laser Ablation of Solids in Liquids. *Physics of Wave Phenomena*, 15(4), 218-240. doi:10.3103/S1541308X07040024
41. Hugosson, H., Eriksson, O., Nordström, L., Jansson, U., Fast, L., Delin, A., . . . Johansson, B. (1999). Theory of phase stabilities and bonding mechanisms in stoichiometric and 2substoichiometric molybdenum carbide. *J. Appl. Phys*, 86, 3758-3767. doi:10.1063/1.371284
42. Inoue, A., Seto, T., & Otani, Y. (2012). Onion-like carbon nanoparticles generated by multiple laser irradiations on laser-ablated particles. *Carbon*, 50, 1116-1122. doi:j.carbon.2011.10.024
43. Intartaglia, R., Bagga, K., & Brandi, F. (2014). Study on the productivity of silicon nanoparticles by picosecond laser ablation in water: towards gram per hour yield. *Optics Express*, 3117-3127. doi:10.1364/OE.22.003117
44. Hassan Hamad, A. (2016). Effects of Different Laser Pulse Regimes (Nanosecond, Picosecond and Femtosecond) on the Ablation of Materials for Production of Nanoparticles in Liquid Solution. En R. Viskup, *High Energy and Short Pulse Lasers* (págs. 305-325). InTech. doi:10.5772/63892
45. De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., Santagata, A., Gaudio, R., De Pascale, O., Wagener, P., . . . Barcikowski, S. (2013). Cavitation dynamics of laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water during nanoparticles production. *Phys.Chem. Chem. Phys.*, 3083-3092. doi:10.1039/c2cp42649h
46. Tomko, J., Naddeo, J., Jimenez, R., Tan, Y., Steiner, M., Fitz-Gerald, J., . . . O'Malley, S. (2015). Size and polydispersity trends found in gold nanoparticles synthesized by laser ablation in liquids. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 16327-16333. doi:10.1039/c5cp01965

47. Tomko, J., O'Malley, S., Trout, C., Naddeo, J., Jimenez, R., Griepenburg, J., . . . Bubb, D. (2017). Cavitation bubble dynamics and nanoparticle size distributions in laser ablation in liquids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 368–372. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.03.030
48. Kovalchuk-Kogan, T., Bulatov, V., & Schechter, I. (2015). Optical Breakdown in Liquid Suspensions and Its Analytical Applications. *Advances in Chemistry*, 1-21. doi:10.1155/2015/463874
49. Yoo, J., Jeong, S., Mao, X., Greif, R., & Russo, R. (1999). Evidence for phase-explosion and generation of large particles during high power nanosecond laser ablation of silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 783-785. doi:10.1063/1.125894
50. Blume, A. (9 de Marzo de 2004). *Technische Universität Berlin*. doi:http://dx.doi.org/10.14279/depositonce-996
51. Dieterle, M., & Mestl, G. (2002). Resonance Raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides Mo₄O₁₁ and MoO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 822-826. doi:10.1039/B107046K
52. Mo, T., Xu, J., Yang, Y., & Li, Y. (2016). Effect of carburization protocols on molybdenum carbide synthesis and study on its performance in CO hydrogenation. *Catalysis Today*, 101-115. doi:10.1016/j.cattod.2015.07.014
53. Bokhonov, B., Borisova, Y., & Korchagin, M. (2004). Formation of encapsulated molybdenum carbide particles by annealing mechanically activated mixtures of amorphous carbon with molybdenum. *Carbon*, 2067–2071. doi:10.1016/j.carbon.2004.04.016
54. Patiño-Carachure, C., Flores-Chan, J., Flores Gil, A., & Rosas, G. (2017). Synthesis of onion-like carbon-reinforced AlCuFe quasicrystals by high-energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 46-50. doi:j.allcom.2016.09.261
55. Bartelmess, J., & Giordani, S. (2014). Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 1980–1998. doi:10.3762/bjnano.5.207

8. Anexos

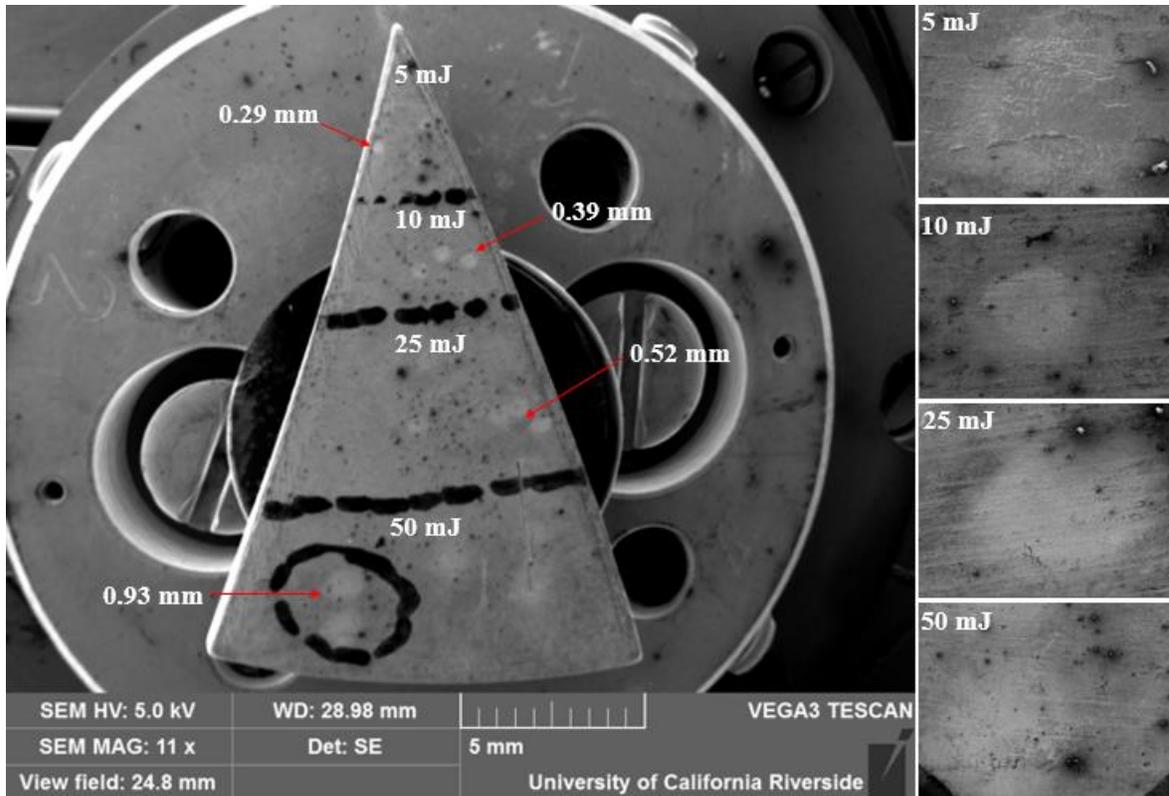


Figura A1. Tamaño de los diámetros de los agujeros en el blanco de Mo al ser irradiados con un pulso utilizando el láser de pulsos cortos (6ns) a diferentes energías, 5, 10, 25 y 50 mJ.

Con la fig. A1 se destaca que la energía mínima con la que ya ocurre la ablación del blanco de Mo corresponde a 5 mJ, es decir, una fluencia de umbral de ablación de 0.736 J/cm^2 . Además, se puede observar que el tamaño del agujero cambia con respecto a la energía utilizada, a mayores energías, el daño en el blanco es mayor debido a los efectos de difusión térmica.

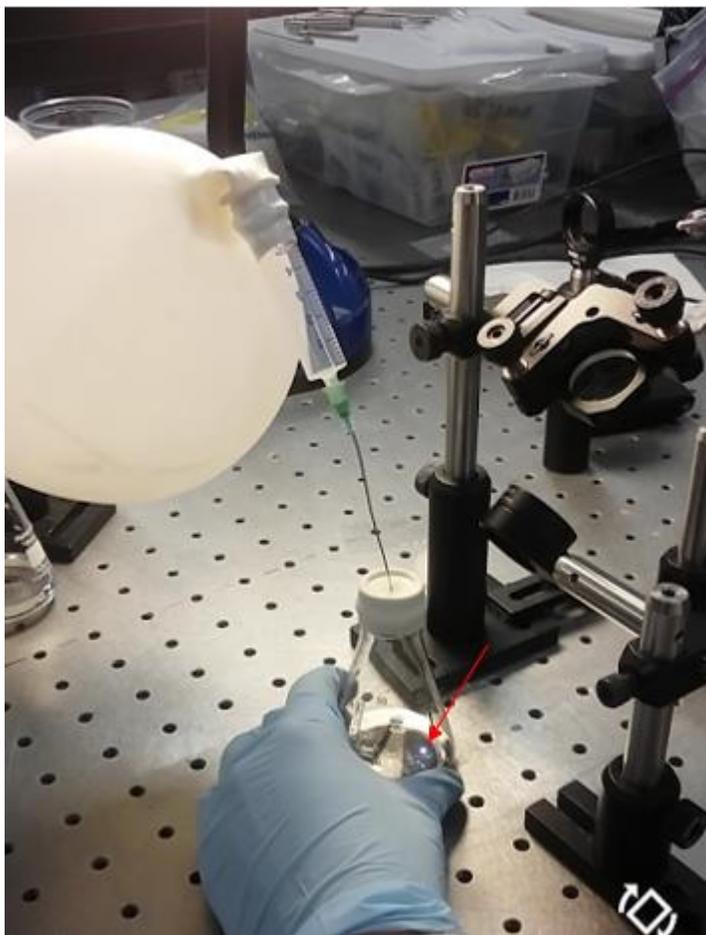


Figura A2. Ablación del blanco de grafito mediante el láser de pulsos cortos (6 ns) bajo atmósfera de nitrógeno en tolueno.

En la fig. A2 se puede observar cuando el blanco de grafito es irradiado con el haz del láser con una fluencia de 3.68 J/cm^2 , nótese el punto brillante (señalado con una flecha), el cual corresponde al plasma formado.



Figura A3. El vial de la izquierda corresponde a la disolución de NPs irradiadas con atmósfera de nitrógeno en tolueno y a la derecha con isopropanol sin atmósfera de nitrógeno utilizando el láser de pulsos cortos (6ns).

En la fig. A3 se puede observar la diferencia de las disoluciones obtenidas, para el caso de isopropanol ésta corresponde a una suspensión coloidal en la cual no hay precipitación de las nanopartículas a diferencia del tolueno, la precipitación ocurre durante la síntesis de las mismas, esto debido a la sobresaturación con carbono.

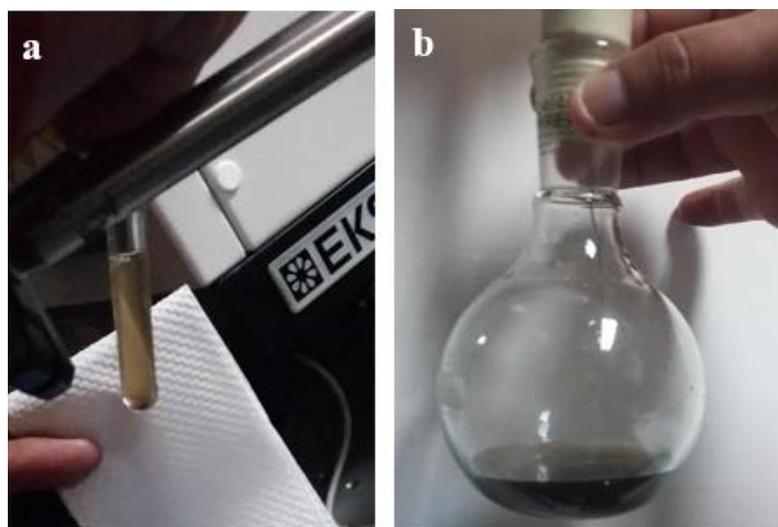


Figura A4. Tolueno después de ser irradiado con el láser de pulsos ultracortos: a) sin atmósfera de nitrógeno y b) con atmósfera de nitrógeno.

La fig. A4 muestra la descomposición del tolueno al ser irradiado; con atmósfera de nitrógeno se observa una coloración más oscura del disolvente indicando así que el nitrógeno favorece su descomposición. Además, esto se puede corroborar debido a que en el matraz hubo más precipitación de partículas justo al finalizar la irradiación, mientras que en el tubo no hubo presencia de precipitados, si no hasta minutos posteriores.