

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD

AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

Síntesis de nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C
mediante carbonización hidrotermal asistida por semilla y
su empleo en la preparación de nanofluidos.

TESIS

que para obtener el grado de:

Doctorado en Ingeniería Química

PRESENTA:

M.I.Q. Eloina Cadena Torres

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Alejandro Escobedo Morales

CO-DIRECTORA DE TESIS:

Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta

Puebla, Pue., septiembre 2025.



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA



ACTA DE REVISIÓN, LIBERACIÓN E IMPRESIÓN DE TESIS

Nombre del (de la) estudiante: Eloina Cadena Torres
Matrícula: 218570088
Nombre del director: Dr. Alejandro Escobedo Morales
Nombre del codirector: Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta

Título de la Tesis:

Síntesis de nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C mediante carbonización hidrotermal asistida por semilla y su empleo en la preparación de nanofluidos

Comisión Revisora:

Presidente: Dr. Álvaro Sampieri Croda
Secretario(a): Dra. Edith Corona Jiménez
Vocal (1): Dra. Claudia Santacruz Vázquez
Vocal (2): Dr. Armando Pérez Centeno
Vocal (3): Dr. Alejandro Escobedo Morales
Suplente: Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta

Firma: _____
Firma: _____
Firma: _____
Firma: _____
Firma: _____
Firma: _____

Los integrantes de la Comisión Revisora expresamos que hemos leído y revisado el manuscrito de la tesis de doctorado que presenta el (la) estudiante arriba indicado, por lo que **estamos de acuerdo en que se proceda con la impresión definitiva de la tesis y que el (la) estudiante presente su defensa y examen de grado en la fecha, hora y lugar que se indican a continuación.**

Fecha: 10 octubre 2025
Hora: 12:00 pm
Lugar: FIQ 7-105

Revisa y Autoriza: Sello de la Secretaría de Investigación y Estudios de Posgrado. FIQ- BUAP



Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que hicieron posible el desarrollo de esta tesis doctoral, proporcionando los recursos, el apoyo y las oportunidades necesarias para alcanzar este logro:

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca proporcionada (No. 711672).

Al Laboratorio Central del Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”- BUAP las facilidades otorgadas en la realización de los análisis de espectroscopia Raman.

A la Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, mi alma mater, por haber sido el pilar de mi formación académica y el lugar donde inicié este camino hacia la investigación y el desarrollo profesional.

A mi asesor, el Doctor Alejandro Escobedo Morales, por su invaluable apoyo académico y personal a lo largo del desarrollo de este proyecto. Su guía, conocimiento, compromiso y confianza fueron fundamentales para superar los retos que surgieron durante esta etapa, y su acompañamiento constante hizo posible la culminación de este trabajo.

A la Dra. María de Lourdes Ruiz Peralta, por su apoyo continuo a lo largo de este proceso. Su compromiso, empatía y generosidad fueron fundamentales para el desarrollo y la culminación de este proyecto, convirtiéndola en un ejemplo a seguir e inspiración constante en mi trayectoria académica y personal.

A los distinguidos miembros del sínodo, mi más sincero agradecimiento por el tiempo, dedicación y experiencia que aportaron a la revisión y evaluación de esta tesis. Su invaluable retroalimentación, comentarios y sugerencias enriquecieron significativamente este trabajo, ayudándome a mejorar y a consolidar los resultados obtenidos.

Agradezco a mi esposo Rodrigo, por su amor, apoyo incondicional y comprensión a lo largo de este camino. Gracias por ser mi compañero, por crecer junto conmigo, por creer en mí y por estar siempre a mi lado brindándome el ánimo necesario en los momentos difíciles.

A mis hermanas por su apoyo incondicional, su compañía y las palabras de aliento que siempre me brindaron.

A Dios, por ser mi guía y fortaleza en cada etapa de este proceso.

Dedicatoria

Dedico esta tesis doctoral a mi hija Leah Vela, mi mayor inspiración y motivo para persistir incluso en los momentos más difíciles. Tu alegría y amor incondicional iluminan mi vida y me han dado la fortaleza para alcanzar este logro. Este trabajo es para ti, con la esperanza de que siempre persigas tus sueños con determinación, pasión y valentía. Que esta tesis sea un recordatorio de que, con dedicación y perseverancia, no hay obstáculos imposibles de superar.

También dedico este logro a mi madre, quien, aunque ya no está físicamente conmigo, sigue siendo una fuente inagotable de fortaleza e inspiración en mi vida. Agradezco profundamente tu sacrificio, tu incansable trabajo y tu constante dedicación para brindarnos siempre lo mejor. Tu ejemplo de esfuerzo, valentía y amor incondicional permanece como un faro que guía cada paso que doy. Este logro es un tributo a tu memoria y al impacto imborrable que dejaste en mi vida. Siempre vivirás en mi corazón.

Resumen

En esta tesis doctoral se realizó el estudio de difusividad térmica de nanofluidos basados en nanoestructuras tipo núcleo-coraza Au@C (Au@C-NS). Estas estructuras se obtuvieron mediante un método hidrotermal asistido por semilla, utilizando glucosa como fuente de carbono. Este enfoque permitió la formación de estructuras con un núcleo metálico cristalino de oro y una coraza amorfa de carbono. La caracterización estructural reveló que las condiciones de síntesis, como la cantidad de semilla y la concentración de glucosa, desempeñan un papel crucial en el control del tamaño y su dispersión. Los análisis realizados mediante la técnica de lente térmica evidenciaron un incremento en la difusividad térmica de hasta un 31.3 % respecto al agua pura y un 9.5 % en comparación con nanofluidos de solo Au-NPs.

Este trabajo establece un avance significativo en el diseño de materiales nanoestructurados para aplicaciones térmicas avanzadas, destacando el potencial de las nanoestructuras núcleo-coraza como componentes funcionales en sistemas de transferencia de calor, con implicaciones relevantes para el desarrollo de tecnologías más eficientes y sostenibles.

Índice general

Agradecimientos	I
Dedicatoria	III
Resumen	IV
Índice general	V
Índice de figuras	VIII
Índice de tablas	X
Introducción	1
1. Antecedentes	3
1.1. Nanoestructuras tipo “Núcleo-Coraza” (NC-NPs)	3
1.1.1. Métodos de síntesis de NC-NPs	6
1.1.1.1. Método asistido por semilla	7
1.1.1.2. Método de un solo paso	8
1.2. Síntesis de corazas de carbono mediante carbonización hidrotermal (HTC)	9
1.3. Au NPs como núcleos de estructuras “núcleo-coraza”	11
1.4. Teoría de nucleación y crecimiento	15
1.5. Control de tamaño de estructuras “núcleo-coraza”	18
1.6. Nanofluidos: Propiedades y aplicaciones en la difusividad térmica	21
1.7. Hipótesis	23
1.8. Objetivos	23
1.8.1. Objetivo general	23

1.8.2. Objetivos específicos	23
2. Metodología	24
2.1. Síntesis de materiales	24
2.1.1. Síntesis de nanopartículas semilla Au-NPs (SSol)	24
2.1.2. Obtención de nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS)	24
2.1.3. Efecto de la semilla durante la carbonización hidrotermal	26
2.1.4. Preparación de nanofluidos para estudios de difusividad térmica	27
2.2. Caracterización de materiales	28
2.2.1. Espectroscopia de absorción óptica ultravioleta-visible	28
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo	31
2.2.2.1. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X	32
2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión	34
2.2.4. Difracción de Rayos X	35
2.2.5. Espectroscopia Raman	36
2.2.6. Espectroscopia de lente térmica	39
3. Resultados y Discusión	41
3.1. Solución semilla de (Au-NPs)	41
3.1.1. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis)	41
3.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	41
3.1.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	50
3.1.2.2. Difracción de rayos X	51
3.1.2.3. Proceso de formación y crecimiento de núcleos	54
3.1.3. Au@C-NS (Set 2)	57
3.1.3.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)	57
3.1.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	61
3.1.3.3. Difracción de rayos X	61
3.1.3.4. Espectroscopia Raman	64
3.1.4. Mecanismo de crecimiento de las estructuras Au@C-NS	66
3.1.5. Difusividad térmica de nanofluidos basados en Au@C-NS	71
4. Conclusiones	74

Bibliografia	76
A. Apéndice A	90

Índice de figuras

1.1. Ilustración esquemática de las NC-NPs con diferentes estructuras: (a) un solo núcleo, (b) múltiples núcleos, (c) estructura “Yolk-Shell”, (d) coraza compuesta por nanopartículas pequeñas, (e) múltiples corazas, (f) combinación de estructuras básicas.	4
1.2. Diagrama de energía libre de Gibbs para la nucleación homogénea y heterogénea [1].	17
1.3. Representación esquemática del modelo de LaMer [2].	18
2.1. Síntesis de Au-NPs: a) Sistema de reflujo para la síntesis de Au-NPs, b) coloración final de las Au-NPs.	25
2.2. Procedimiento general para la preparación de Au@C-NS mediante carbonización hidrotermal: a) preparación de solución de crecimiento, b) transferencia de solución a reactor de PTFE, c) síntesis hidrotermal en autoclave de acero inoxidable, d) Au@C-NS obtenidas por síntesis hidrotermal, e) secado de muestra.	26
2.3. Esquema de la Ley de Bragg para la difracción de Rayos X [3].	35
2.4. Ilustración esquemática de la dispersión Rayleigh, así como de la dispersión Raman Stokes y anti-Stokes [4]	38
3.1. Monitoreo de los espectros de absorbancia UV-Vis de las Au-NPs semilla.	42
3.2. Caracterización mediante TEM:a) micrografía TEM de las AuNPs, b) histograma de distribución de partícula, c) imagen HRTEM, d) patrón SAED de las AuNPs semillas.	44
3.3. Micrografías FE-SEM de las micro- y nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS) correspondientes al set 1.	48
3.4. Distribuciones de tamaño de partícula de Au@C-NS de las muestras correspondientes al set 1.	49

3.5. Micrografías TEM representativas de las Au@C-NS: 0.2 M-0.0 SS, 0.2 M-0.1 SS y 0.2 M-1.0 SS y los diámetros promedios de sus núcleos.	51
3.6. Patrones de difracción de rayos X de las Au@C-NS correspondientes al set 1.	52
3.7. Espectros de absorbancia UV-VIS y el cambio en la coloración asociada a la formación de Au-NPs variando el volumen de SSol adicionado: (a) 0 ml y (b) 1 ml.	55
3.8. Cambios de coloración en el medio de reacción al variar el volumen de SSol adicionado: (a) 0 ml y (b) 1 ml.	56
3.9. Micrografías FE-SEM de las nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS) correspondientes al set 2.	58
3.10. Distribuciones de tamaño de partícula de Au@C-NS de las muestras correspondientes al set 2.	59
3.11. Caracterización de la muestra 0.25 M-2.0 SS mediante TEM: a), b) Imágenes STEM/HRTEM, c) patrón SAED, d) imagen ADF-STEM y e) perfil elemental de barrido lineal.	62
3.12. Patrones de difracción de rayos X de las Au@C-NS correspondientes al set 2.	63
3.13. Espectros Raman de las estructuras tipo “Core-Shell” Au@C-NS obtenidas mediante carbonización hidrotermal.	65
3.14. Imágenes SEM correspondientes a las muestras 0.5 M-0.0 SS de los sets: a) 1 y b) 2.	67
3.15. Mecanismo de formación de estructuras “núcleo-coraza” Au@C-NS usando glucosa como agente reductor y una cantidad variable de solución semilla.	70
3.16. Curvas de decaimiento y ajuste de datos de nanofluidos basados en a) Au-NPs y b) Au@C-NS.	72
3.17. Difusividad térmica de los nanofluidos en solución acuosa basados en Au-NPs y Au@C-NS bajo diferentes concentraciones de partícula η_{seed}	73

Índice de tablas

2.1. Nomenclatura y relación de volúmenes y concentraciones utilizados para los sets 1 y 2.	27
2.2. Cantidades utilizadas de Au-NPs y Au@C-NS para la preparación de nanofluidos.	28
3.1. Ángulo de difracción, anchura a media altura (FWHM), y relación de intensidades de las reflexiones más intensas de la fase amorfa (a-C) y cristalina (c-Au) de las Au@C-NS del set 1	52

Introducción

El desarrollo de materiales nanoestructurados, como las estructuras tipo “núcleo-coraza” (Au@C-NS), ha emergido como una estrategia prometedora para aplicaciones avanzadas, especialmente en el campo de los nanofluidos. Estas estructuras, obtenidas mediante carbonización hidrotermal asistida por semilla, combinan las propiedades únicas de un núcleo metálico, en este caso de oro, con una coraza amorfa de carbono. Este diseño no solo ofrece estabilidad mecánica, térmica y química, sino también funcionalidad superficial adaptable, lo que resulta ideal para aplicaciones donde la transferencia de calor es crucial.

Los nanofluidos, formados por la dispersión de nanoestructuras en un fluido base, han mostrado un potencial significativo para mejorar la eficiencia de transferencia térmica en dispositivos avanzados. La inclusión de nanoestructuras tipo núcleo-coraza en estos sistemas permite una reducción de la resistencia térmica interfacial y favorece la propagación del calor mediante fenómenos como el movimiento browniano. Estas características destacan el papel central de las Au@C-NS en la optimización de procesos térmicos, especialmente cuando se busca disipar pequeñas fluctuaciones de temperatura en el medio de trabajo.

En este trabajo, se sintetizaron nanoestructuras tipo “núcleo-coraza”(Au@C-NS) mediante dos enfoques experimentales: uno basado en la adición de nanopartículas de oro preformadas como semillas y otro en el cual los núcleos se formaron in situ. Los análisis morfológicos y estructurales confirmaron la formación de estructuras (Au@C-NS) bien definidas, con propiedades óptimas para aplicaciones térmicas. Los resultados mostraron que la cantidad de semilla y la concentración de glucosa son factores determinantes para controlar el tamaño y la uniformidad de las estructuras, mientras que la presencia de iones de oro en el medio de reacción puede influir significativamente en la formación de núcleos de mayor tamaño y diversidad.

Estas estructuras fueron posteriormente evaluadas en la preparación de nanofluidos, donde se llevaron a cabo estudios de difusividad térmica utilizando la técnica de lente térmica.

Los nanofluidos basados en Au@C-NS demostraron un aumento significativo en la difusividad térmica, destacando su potencial como materiales funcionales para la transferencia eficiente de energía térmica en aplicaciones avanzadas. Este comportamiento se atribuye a la capacidad de las nanoestructuras núcleo-coraza para reducir la resistencia térmica interfacial y facilitar la propagación del calor en el medio de trabajo.

La incorporación de nanoestructuras núcleo-coraza en nanofluidos representa una solución innovadora para mejorar la eficiencia en aplicaciones térmicas críticas, como la refrigeración de dispositivos electrónicos o el funcionamiento de intercambiadores de calor en procesos industriales. Sin embargo, desafíos como la estabilidad coloidal, el costo de producción y la escalabilidad de las técnicas de síntesis siguen siendo barreras importantes para su adopción a gran escala. Este trabajo no solo aborda estos retos mediante el uso de un método de carbonización hidrotermal eficiente y adaptable, sino que también establece un precedente para el diseño de materiales personalizados con propiedades térmicas avanzadas.

Este enfoque subraya la versatilidad del método de síntesis empleado y su capacidad para adaptar las propiedades del material a necesidades específicas, posicionando a las nanoestructuras “núcleo-coraza” como una herramienta clave para aplicaciones en sistemas térmicos avanzados.

1 | Antecedentes

1.1. Nanoestructuras tipo “Núcleo-Coraza” (NC-NPs)

El término “nanopartícula” se utiliza para referirse a una partícula cuyas dimensiones, o al menos una de ellas, se encuentran en el orden de 1 a 100 nm [5]. Las nanopartículas (NPs), han sido consideradas como los bloques de construcción para diversas aplicaciones nanotecnológicas y la columna vertebral de casi todas ramas de la nanociencia, pues han jugado un papel primordial para su desarrollo debido a las propiedades fisicoquímicas que resultan de sus dimensiones nanométricas.

Durante las primeras etapas de la nanotecnología, las nanopartículas fueron de gran importancia debido a su alta relación superficie/volumen y a su funcionalidad. Sin embargo, en las últimas décadas la investigación en este campo ha motivado el desarrollo de NPs con diversos arreglos estructurales (diferentes a la forma esférica convencional) tales como las formas anisotrópicas [6], estructuras huecas [7], partículas Janus [8], estructuras “núcleo-coraza” [9] y “Yolk-Shell” [10], entre otros. Además del tamaño de las partículas, deben considerarse otros factores, como las propiedades fisicoquímicas y los comportamientos específicos. En el caso de las partículas tipo “núcleo-coraza”, es fundamental tener en cuenta no solo el tamaño total, sino también las propiedades distintivas tanto del núcleo como de la coraza, ya que sus características individuales e interacciones influyen significativamente en el comportamiento, la funcionalidad y la definición del material.

Las nanopartículas “núcleo-coraza” (NC-NPs) son estructuras compuestas por nanopartículas encapsuladas por una o más capas de otros materiales, en donde la cubierta que rodea a la nanopartícula es llamada coraza o “shell” y la nanopartícula aislada en el interior es conocida como núcleo o “core”. El núcleo puede estar formado por una sola esfera [11] (ver Fig. 1.1a) o por la aglomeración de varias esferas [12] (ver Fig. 1.1b), también es posible que la estructura esté integrada por un núcleo esférico atrapado en una esfera hueca (conocida

como estructura “Yolk-Shell”) [13] (ver Fig. 1.1c). Respecto a la coraza, esta puede ser una capa continua pero también puede estar formada por pequeñas esferas alrededor de un núcleo grande [14] (ver Fig. 1.1d) y puede llegar a tener múltiples corazas [15] (ver Fig. 1.1e) e incluso ser una combinación de otras estructuras básicas [16] (ver Fig. 1.1f).

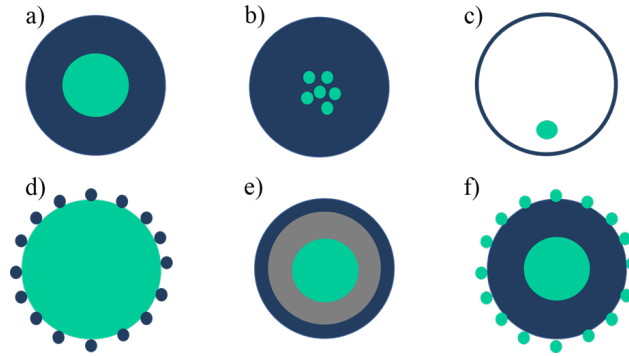


Figura 1.1: Ilustración esquemática de las NC-NPs con diferentes estructuras: (a) un solo núcleo, (b) múltiples núcleos, (c) estructura “Yolk-Shell”, (d) coraza compuesta por nanopartículas pequeñas, (e) múltiples corazas, (f) combinación de estructuras básicas.

Este concepto presenta dos materiales con funciones diferenciadas en una misma estructura. La coraza determinará en gran parte las propiedades superficiales de la estructura, mientras que el núcleo completamente encapsulado por la coraza será el responsable de las propiedades (ópticas, catalíticas, magnéticas, etc) [17, 18], adicionalmente, el área interfacial del núcleo y la coraza se maximiza en esta estructura, reforzando así la interacción y transferencia electrónica entre ambos materiales [9].

Las NC-NPs representan una de las formas más efectivas para solucionar los problemas asociados a la aplicación de nanopartículas metálicas como catalizadores, pues aunque en principio las NPs de metales nobles como Au, Ag, Pt o Pd poseen una alta actividad catalítica, debido a su alta energía superficial tienden a aglomerarse, pueden migrar del soporte en el que se encuentran depositadas o, bajo ciertas condiciones, sufrir sinterización, lo que da lugar a su agregación y, por lo tanto, a la pérdida de su actividad catalítica [9, 19], por lo que las NC-NPs son una estrategia efectiva para contrarrestar estos inconvenientes. A su vez, la coraza puede hacer que un material sea biocompatible, incrementar su estabilidad mecánica, térmica y química, así como su reutilización y tiempo de vida útil [18].

Simultáneamente, el diseño de estas estructuras también puede extenderse a la modificación de las características físicas del núcleo y de la coraza como en el caso de la transformación

de corazas densas a corazas porosas de diferentes espesores [15] o bien, cuando se utilizan núcleos sólidos o porosos de diferentes tamaños [20]. Además de la forma esférica de las NC-NPs, existen muchas más posibilidades que incluyen nanorodillos [21], nanotubos [22], nanocubos [23], nanooctaedros [24], entre otras. Adicionalmente a su funcionalidad, las NC-NPs son plantillas ideales para la obtención de partículas huecas tras la remoción del núcleo mediante disolución o calcinación, así como para la obtención de estructuras “Yolk-Shell” [25, 26].

Dependiendo de la naturaleza de los materiales que constituyen al núcleo y a la coraza, pueden existir diferentes combinaciones de tipo: a) inorgánica@inorgánica, b) inorgánica@orgánica, c) orgánica@inorgánica y d) orgánica@orgánica [27]. Y la selección de los materiales está estrechamente relacionada con su aplicación. Por ejemplo, para la liberación de fármacos, el material del núcleo debe poseer características magnéticas, mientras que la coraza puede ser de naturaleza polimérica o de sílice porosa. De modo similar, si se desea separar fácilmente el catalizador del medio de reacción, el núcleo puede ser de Fe_3O_4 o Fe_2O_3 , mientras que la coraza puede estar constituida de nanoclusters metálicos. Si se tratase de nanopartículas metálicas de algún metal noble, pueden estabilizarse mediante una coraza de sílice que permitirá la difusión de los reactivos y productos a través de esta.

De entre todos los grupos, las combinaciones de materiales inorgánico@inorgánico han sido las más estudiadas, esto debido a la gran gama de propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas, fotoelectroquímicas, electroquímicas, mecánicas, térmicas y catalíticas que pueden presentar los diferentes materiales inorgánicos [10].

Dentro de esta categoría, la mayoría de los estudios reportan la obtención de NC-NPs con corazas de sílice y núcleos constituidos por metales nobles como Au, Ag, Pt, o Pd; metales como Ni, Mn, Co o Fe y óxidos metálicos como Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 o TiO_2 [10]. La sílice es uno de los materiales inorgánicos más estudiados debido al amplio intervalo de aplicaciones biomédicas, químicas y electrónicas. Las principales ventajas que presenta son: 1) su naturaleza químicamente inerte y no tóxica; 2) volumen de poro y área específica ajustable; 3) estabilidad a altas temperaturas (protegiendo al núcleo de la sinterización); 4) funciona como plantilla de sacrificio para la formación de estructuras “Yolk-Shell”.

Además de la sílice, otro material ampliamente utilizado para la coraza es el carbón [28], pues se ha reportado que confiere al núcleo propiedades ideales para su aplicación en campos como la catálisis, fotocatalisis, biomedicina, procesos de adsorción y suelen emplearse también como plantillas de sacrificio y como electrodos de baterías de litio [29]. Algunas de las

ventajas de utilizar corazas huecas de carbón son: 1) altas áreas específicas; 2) baja densidad y gran volumen de poro; 3) químicamente inertes y biocompatibles; 4) buena estabilidad mecánica y conductividad eléctrica y 5) la naturaleza hueca y mesoporosa de las esferas de carbón es benéfica para los fenómenos de difusión y transporte. Tal como lo hace la coraza de sílice, la coraza de carbón protege al núcleo de la aglomeración y el sinterizado, además de que su naturaleza hidrofóbica/hidrofílica puede ajustarse, haciéndolo selectivo y ayudando en la difusión de moléculas de diferente naturaleza hacia el núcleo, incrementando por lo tanto la actividad del catalizador [10]. Por otra parte, la porosidad de la coraza de carbón incrementa las velocidades de reacción mediante la difusión de más moléculas hacia el interior de la coraza.

Respecto a las NC-NPs con corazas diferentes al sílice y al carbón, se encuentran aquellas compuestas por metales, óxidos metálicos y compuestos como los sulfuros, fosfatos, hidróxidos y fluoruros [10, 30, 31]. El uso de NC-NPs con corazas de naturaleza óxido-metálica ha mejorado notablemente las propiedades químicas, catalíticas, ópticas y electrónicas de las NC-NPs [9, 24] para aplicaciones como: actividad antibacterial, catálisis, bio-medicina y sensores [10, 30]. Dentro de este grupo, la combinación (metal@óxido metálico) apropiada es importante para obtener las propiedades deseadas. Muchas investigaciones han reportado la obtención de catalizadores con núcleos metálicos y corazas de TiO_2 , ZrO_2 , o CeO_2 altamente estables al sinterizado, además del efecto sinérgico entre ambos componentes que resulta en mejores propiedades catalíticas [19, 32–34].

1.1.1. Métodos de síntesis de NC-NPs

Las estructuras “núcleo-coraza” (NC-NPs) de dos componentes representan uno de los arreglos más simples, sin embargo, los procesos de síntesis son bastante complejos. En general, la obtención de estructuras NC-NPs puede agruparse en dos grandes grupos: el primero de ellos consiste en la síntesis de dos o más pasos, en donde se obtiene el núcleo de manera independiente y posteriormente es incorporado al sistema con la modificación correspondiente de su superficie para ser encapsulado por el material de la coraza; el segundo grupo corresponde a los métodos de un solo paso (one pot) en donde la obtención de las partículas del núcleo es *in situ* y una vez que se ha completado la formación del núcleo, el material de la coraza recubre los núcleos formados [27].

La principal ventaja del primer método radica en la obtención de los núcleos sin impurezas, mientras que en la formación *in situ*, puede ocurrir que alguna impureza del medio de la

reacción quede atrapada entre el núcleo y la coraza. El paso más importante durante la síntesis es mantener un recubrimiento uniforme y poder controlar el espesor de la coraza. Y aunque varios grupos de investigación han intentado controlar estos factores empleando rutas de precipitación, sol-gel, polimerización, microemulsión, entre otras; es bastante difícil. Entre los principales problemas durante la síntesis se encuentran: la aglomeración de los núcleos en el medio de reacción, la nucleación secundaria de partículas provenientes del material de la coraza en lugar de recubrir el núcleo, recubrimientos no uniformes de la superficie del núcleo y el control de la velocidad de la reacción [26].

1.1.1.1. Método asistido por semilla

Es considerado un método de dos pasos y utiliza nanopartículas de metales nobles pre-sintetizadas como semillas para el crecimiento de la coraza vía tres posibilidades:

1. Crecimiento epitaxial: en donde la condición para llevarse a cabo es que los desajustes de la red cristalina de los materiales del núcleo y de la coraza sean menores al 5 %, tal es el caso de las estructuras (Au, Ag, Pt o Pd)@Cu₂O [24].
2. Funcionalización de las semillas mediante moléculas para el depósito de la coraza: de gran utilidad para materiales con una alta energía interfacial debido a grandes diferencias en los desajustes de la red. Para ello las nanopartículas de metales nobles son funcionalizadas con ligandos o moléculas surfactantes como en el caso de las reacciones de hidrólisis y condensación para la obtención de estructuras (Au, Ag, Pd, Pt)@SiO₂ [35], mediante el uso de oleilamina para la síntesis de estructuras Au@MnO, empleando hidroxipropil celulosa para el recubrimiento sol-gel de TiO₂ sobre Au-NPs o mediante el uso de tioles, PVP, PEG para la síntesis de Au@ZnO [9].
3. Nucleación heterogénea y crecimiento asistido mediante síntesis hidrotermal: considerado un método de bajo costo, no tóxico y amigable con el medio ambiente (usualmente se lleva a cabo en una autoclave). Las NPs del núcleo se mezclan con las sales precursoras de la coraza y se someten a temperaturas entre 160 y 180 °C. Este método no requiere de ningún ligando específico o surfactante para promover la formación de la coraza, sin embargo, es difícil garantizar la nucleación heterogénea y crecimiento del óxido metálico sobre las semillas de los metales nobles. Mediante este enfoque han sido obtenidas las estructuras Pt@CeO₂, Au@TiO₂, Au@C, Ag@C, Au@CeO₂, entre otras [32, 36, 37].

1.1.1.2. Método de un solo paso

Este método se prefiere cuando se trata de aplicaciones prácticas, debido a la reducción en los costos de producción y a la facilidad de escalarlo. Al utilizar esta ruta, se mezclan todos los reactivos necesarios para la formación de la estructura “núcleo-coraza” en la misma solución. La formación *in situ* de los núcleos y el crecimiento de la coraza ocurren simultáneamente y durante la síntesis es importante el control de parámetros experimentales como el tipo de precursor, solvente, valor de pH, temperatura y tiempo de reacción. La clave está en equilibrar de manera efectiva la nucleación heterogénea y el crecimiento controlado de los materiales de la coraza sobre la superficie del núcleo metálico, evitando la nucleación secundaria y el crecimiento no homogéneo [9].

En esta ruta pueden identificarse diversos métodos como:

1. a) Co-reducción: en donde las desigualdades en los potenciales de reducción de iones metálicos diversos es el factor clave, este método se utiliza para la obtención de estructuras “núcleo-coraza” bi-metálicas como: Au@Co, Au@Co@Fe, Au@PdPt. La co-reducción en un solo paso propicia un buen control sobre la nucleación y la cinética de crecimiento.
2. b) Reacciones redox: cuando la estructura “núcleo-coraza” involucra reacciones redox entre los iones del núcleo y de la coraza, por ejemplo, en la síntesis de Au@TiO₂, los iones Au³⁺ son reducidos por los precursores de Ti³⁺, mientras que los iones Ti³⁺ son oxidados e hidrolizados por los iones Au³⁺. O en la formación de Ag@PDA, en donde ocurre la polimerización oxidativa de dopamina por los iones de Ag. La dopamina cumple las funciones de monómero y como agente reductor y los iones de plata, como oxidantes y precursores del núcleo [38].
3. c) Reducción-carbonización hidrotermal: mediante esta ruta, la descomposición de carbohidratos (como glucosa, sacarosa, almidón o lactosa), formaldehído, poliacrilamida o PVP propician la generación de especies que reducen las sales metálicas presentes en la solución, al mismo tiempo que son convertidos en nanoestructuras de carbón durante el proceso de carbonización hidrotermal para la formación de la coraza. Durante la reacción, las sales metálicas pueden llegar a catalizar los procesos de deshidratación de la biomasa disminuyendo su temperatura de carbonización. Empleando esta metodología se han obtenido estructuras como Fe₃O₄@C, SnO₂@C, TiO₂@TiO₂ o SnO₂@TiO₂, Au@CeO₂ por mencionar algunas [7]. Asimismo, es posible controlar el espesor de la coraza mediante la concentración de los precursores de carbono [25, 37, 39].

Los métodos de un solo paso son relativamente simples y fáciles de implementar, no obstante, modificar los tamaños, formas, composiciones y la uniformidad de las estructuras “núcleo-coraza” es una tarea difícil, pues las condiciones experimentales permiten la nucleación heterogénea y crecimiento sobre el núcleo metálico en un intervalo limitado [9].

1.2. Síntesis de corazas de carbono mediante carbonización hidrotermal (HTC)

La escasez de energía y la crisis ambiental han llevado a la búsqueda de rutas fáciles, de bajo costo y ambientalmente amigables o no tóxicas para producir materiales funcionales que puedan ser comercializados.

Existen varios métodos empleados para el recubrimiento de NPs metálicas con corazas de carbón, tales como: deposición química en fase vapor [40], la descarga en arco eléctrico [41], síntesis en fase gaseosa [42], recocido a altas temperaturas [43], pirólisis de compuestos organometálicos [44] y carbonización hidrotermal [45], etc.

Entre estas técnicas, la carbonización hidrotermal (HTC, por sus siglas en inglés) representa una buena opción para la síntesis de materiales amorfos, porosos o cristalinos a base de carbono. Dependiendo de las condiciones experimentales, pueden clasificarse en procesos de HTC a bajas temperaturas si no superan los 300 °C o bien, a altas temperaturas si se encuentran en el intervalo de temperatura entre 300 y 800 °C. La HTC a bajas temperaturas es considerada una ruta eficiente y más amigable con el medio ambiente, pues varios materiales carbonosos con diversas formas, tamaños y superficies con grupos funcionales diferentes se han obtenido a partir de las reacciones de deshidratación y polimerización que ocurren en estas condiciones, como es el caso de la obtención de partículas de carbono a partir de sacáridos como precursores (almidón, celulosa, sacarosa, glucosa, fructosa, entre otros) [46–48].

Las esferas de carbón producidas por HTC tienen una superficie hidrofílica cubierta con grupos C-OH, los cuales están disponibles para una modificación funcional de su superficie [49], además de que pueden ser fácilmente removidas mediante oxidación. Adicionalmente, estos materiales se han combinado con otros componentes como nanopartículas de metales nobles para formar materiales compuestos con propiedades físicas o químicas específicas, tal es el caso de las nanopartículas de oro o plata recubiertas con corazas de carbono [50], o bien el recubrimiento de esferas de carbono con nanopartículas de metales nobles [51]. Esto, con la

finalidad de conferir a la esfera de carbono propiedades catalíticas, magnéticas, electrónicas u ópticas. Debido a la fácil remoción de estos materiales fabricados mediante HTC, han sido utilizados como plantillas de sacrificio o soportes para la fabricación de esferas huecas que pueden ser aplicadas en el área de catálisis, en el almacenamiento de energía o como sensores de gases.

En el proceso de HTC de carbohidratos como la glucosa, el proceso de formación suele ser complicado, pues involucra la formación de intermediarios deshidratados provenientes del carbohidrato. Por ejemplo, para el caso de la glucosa, la deshidratación y fragmentación de esta molécula dan lugar a diferentes productos solubles como el 5-hidroximetilfurfural (HMF), que es un aldehído tipo furano, ácidos orgánicos como el ácido láctico, acético, levulínico, fórmico y fenoles. Posteriormente, la polimerización o condensación ocurre formando el material carbonoso a través de tres tipos de reacción, entre los que se encuentran, condensación aldólica y reacciones de cicloadición. El modelo de LaMer ha sido propuesto para la explicación del crecimiento de materiales carbonosos. Este asume que las partículas de carbono tienen un núcleo de naturaleza hidrofóbica estabilizado por una coraza hidrofílica, que se encuentra parcialmente deshidratada y contiene un gran número de grupos funcionales como hidroxilo, fenoles, carbonilo o carboxilo [52–54].

Cuando otros reactivos se añaden durante el proceso HTC, pueden obtenerse NC-NPs como nanopartículas Ag@C [50] o nanocables Cu@C [33] por medio de la síntesis en un solo paso. Durante este procedimiento son añadidos los precursores del núcleo metálico y la glucosa cumple las funciones de agente reductor, así como de fuente disponible para la coraza de carbón.

Así, la formación de nanoestructuras tipo “núcleo-coraza” Au@C en un solo paso mediante el método hidrotermal en el cual se lleva a cabo simultáneamente la reducción de iones de oro y la encapsulación de los núcleos metálicos con corazas de carbono amorfo sobre las cuales pueden depositarse otros óxidos metálicos como CeO₂, o TiO₂, es uno de los métodos recientemente explorados para la obtención de estructuras “núcleo-coraza” y “Yolk-Shell”.

De acuerdo con esta metodología, el diámetro final de la esfera de carbón está influenciado por factores como el tiempo de reacción, temperatura y concentración del material precursor. Así, a una concentración y temperatura constantes (0.5 M y 160 °C), conforme el tiempo de reacción incrementa de 2 a 10 h pueden obtenerse partículas con diámetros que van desde los 200 hasta los 1500 nm [51].

Varias reacciones químicas tienen lugar bajo condiciones hidrotermales que dan lugar a una mezcla de compuestos orgánicos, por lo cual la determinación de la reacción química exacta es una tarea difícil; sobre todo cuando se trata de explicar el mecanismo para la formación de estructuras “núcleo-coraza” Au@C, que se forma como resultado de la reducción de los iones de oro por acción de azúcares reductores como la glucosa, lo que da lugar a la formación de Au-NPs. Posteriormente, ocurre la condensación de la glucosa (polimerización) en solución bajo condiciones hidrotermales que origina la formación de microesferas de carbón amorfo en cuyo centro se encuentra el núcleo de oro [36]. En estas condiciones, la carbonización debido a la deshidratación de los oligosacáridos formados da lugar a un crecimiento isotrópico de estas esferas de carbón amorfo. De ahí que las esferas de carbón, como parte de las corazas de estructuras “núcleo-coraza”, ofrezcan diversas ventajas entre las que destacan una encapsulación adecuada, permeabilidad controlable y funcionalidad superficial. Adicionalmente, la combinación de su conductividad eléctrica inherente y su estabilidad química y térmica los hace candidatos ideales para aplicaciones electroquímicas y catalíticas [37].

1.3. Au NPs como núcleos de estructuras “núcleo-coraza”

La integración de nanopartículas de metales como Au, Ag, Pt, Pd, Ni e inclusive óxidos metálicos como TiO_2 , CuO_2 , Fe_2O_3 [10, 55] como núcleos para la obtención de estructuras “núcleo-coraza” y “Yolk-Shell”, ha despertado el interés en el área de la catálisis heterogénea. No solo porque las propiedades de metales y óxidos pueden combinarse, sino porque pueden llegar a manifestar funciones o propiedades sinérgicas en comparación con los materiales de un solo componente. Generalmente en este tipo de estructuras, el núcleo de tamaño nanométrico suele ser la fase activa y puede tener diferentes morfologías. Respecto a su composición, esta suele estar directamente relacionada con su aplicación.

En el caso particular de las nanopartículas de oro (Au-NPs), su incorporación en nanofluidos ha demostrado ser una estrategia efectiva para mejorar propiedades térmicas, como la difusividad térmica y la conductividad térmica, así como para aprovechar sus propiedades fototérmicas únicas [56]. Estas partículas, gracias a su alta relación superficie-volumen y su capacidad para absorber y convertir energía lumínica en calor de manera eficiente, facilitan tanto la propagación del calor en el medio de trabajo como el aprovechamiento de fuentes de energía óptica. Los nanofluidos basados en Au-NPs han encontrado aplicaciones destacadas en sistemas de transferencia térmica avanzada, como en la refrigeración de dispositivos electrónicos, intercambiadores de calor, almacenamiento de energía térmica e incluso en aplicaciones

de recolección solar. Además, el diseño y la funcionalización de estas nanopartículas permiten optimizar su interacción con el fluido base, maximizando su rendimiento y ofreciendo materiales con propiedades ajustables según las necesidades específicas de cada aplicación.

En cuanto a la obtención de las Au-NPs, se han propuesto una variedad de métodos, todos ellos con la finalidad de controlar el tamaño y morfología. El método de síntesis coloidal propuesto por Turkevich *et al.*, [57] es un método utilizado principalmente por su confiabilidad y simplicidad para la obtención de Au-NPs cuasi esféricas. Está basado en la reducción química de una sal de oro (HAuCl_4) vía citrato de sodio; el ligando estabilizador (citrato) se enlaza débilmente en la superficie de las Au-NPs y puede ser reemplazado por otros ligandos más fuertes facilitando su funcionalización. Aunque es un método simple, solo pueden obtenerse Au-NPs con tamaños entre 12 y 16 nm; la variación en los tamaños puede atribuirse a las condiciones experimentales como la temperatura de ebullición del medio acuoso durante la reacción.

Posteriormente, en 1973 surgió una mejora del método Turkevich, también conocido como el método Frens, mediante el cual es posible controlar el tamaño de las nanopartículas entre 5 y 150 nm simplemente variando las condiciones de reacción como: la relación [citrato/sal de oro], pH de la solución o el solvente. Sin embargo, la calidad (tamaño y distribución de tamaño) de las partículas es muy pobre y las formas obtenidas no son uniformes, sino más bien irregulares, como cuasi esféricas, elipsoides o triángulos [58].

Ante estos inconvenientes, una estrategia fue ideada con la intención de mejorar el control en la morfología y tamaño de las Au-NPs. En este enfoque, conocido como “crecimiento asistido por semilla” nanopartículas metálicas pre-sintetizadas (mediante el método Turkevich-Frens o reducción con NaBH_4) [59] son utilizadas como semillas e incorporadas en una solución de crecimiento que contiene el precursor metálico (HAuCl_4), además de un agente reductor y algún agente estabilizador. En esta metodología se consideran dos etapas: la síntesis de las nanopartículas semilla y el crecimiento subsecuente de las mismas en una solución de crecimiento. La energía de activación para la reducción del precursor sobre las semillas preformadas es significativamente menor que la nucleación homogénea de las partículas semilla en la solución, por lo que es favorable que ocurra un crecimiento autocatalítico de los átomos metálicos sobre las semillas preexistentes promoviendo de este modo un crecimiento continuo [59]. No obstante, para que este método tenga éxito, es necesario mantener una velocidad lenta de crecimiento mediante el control minucioso de la relación (semilla/precursor metálico), esto implica manejar concentraciones de precursor metálico muy bajas, por lo que es difícil

lograr un crecimiento continuo y por ello deben llevarse a cabo crecimientos consecutivos hasta alcanzar el tamaño deseado. Esto con el objetivo de favorecer el crecimiento uniforme sobre las semillas y no mediante nucleación homogénea como en el método de reducción directa; eliminando así los fenómenos de nucleación secundaria, que lejos de promover el crecimiento, ensanchan la distribución de tamaño obtenida, dando lugar a un control limitado de la monodispersidad [60].

Debido a estas desventajas y con el propósito de lograr una velocidad de crecimiento lenta aún a elevadas concentraciones de precursor metálico, los protocolos de un solo paso representan una alternativa para lograr este objetivo. Este crecimiento por semilla involucra la adición de ligandos de coordinación fuertes como KI, un agente estabilizador como el PVP y un agente reductor débil como el ácido ascórbico. Esto con la intención de disminuir el potencial de reducción de la sal precursora de Au y, por lo tanto, la concentración de los monómeros Au^0 en el equilibrio a un valor mucho menor al límite de nucleación (evitando que la nucleación en ráfaga ocurra). En consecuencia, después de adicionar las semillas, el crecimiento ocurrirá inmediatamente (evidenciado por un cambio drástico en la coloración del medio). Esa reacción sugiere que no ocurren nuevos eventos de nucleación (a pesar de las elevadas concentraciones del precursor metálico) y que el crecimiento es el mecanismo dominante tras la introducción de las semillas; además de garantizar que un solo paso es suficiente para obtener Au-NPs en un amplio intervalo de tamaños. Pues se considera como parámetro determinante la cantidad de semillas adicionadas durante la síntesis [61].

De acuerdo con esta metodología, es posible obtener nanopartículas de tamaño controlado variando únicamente el volumen de una solución semilla de Au-NPs monodispersas de tamaño conocido, la cual se adiciona a una solución de crecimiento de iones Au de determinada concentración. El método considera que la totalidad de los iones Au contenidos en la solución de crecimiento son reducidos para la formación de las Au-NPs de mayor tamaño [62]. Además, por simplicidad, se considera que las semillas, así como las Au-NPs obtenidas, son de morfología esférica y que no ocurre nucleación secundaria. Así, el tamaño de las Au-NPs resultantes se determina mediante la siguiente expresión [63]:

$$d_{\text{AuNP}} = d_{\text{seed}}^3 + \frac{6 \times 10^{21} m_{\text{Au}}}{\pi \rho_{\text{Au}} \eta_{\text{seed}}} \quad (1.1)$$

Donde m_{Au} es la masa de Au en la solución de crecimiento (en g), η_{seed} es densidad de semillas de Au presentes durante el proceso de crecimiento (en 1/ml), d_{seed} es el diámetro de

las partículas de Au semilla (en nm) y ρ_{Au} es la densidad del oro (en g/cm³).

Generalmente la densidad de partículas por ml (η_{seed}) puede calcularse a partir de la concentración de iones de oro empleando la siguiente expresión teórica. Donde C_{Au} es la concentración de oro (en mol/l), y ρ_{Au} es la densidad del oro (en g/cm³) y M es el peso atómico (en g/mol) y d_{seed} es el diámetro de las partículas de Au semilla (en nm) [64].

$$\eta_{seed} = \frac{6 \times 10^{21} C_{Au} M}{\pi \rho_{Au} d_{seed}^3} \quad (1.2)$$

Sin embargo, es posible determinar el diámetro promedio d y la densidad de semillas por ml directamente a partir de la medición del espectro UV-Vis de acuerdo con la expresión empírica (1.3) [65]. Donde B_1 y B_2 son los parámetros de ajuste obtenidos de datos experimentales ($B_1 = 3.00$ y $B_2 = 2.20$). A_{LSPR} y A_{450} son los valores de absorbancia correspondiente a la resonancia de plasmón de superficie localizada (LSPR, por sus siglas en inglés) y la absorbancia a 450 nm.

$$d = \exp \left(B_1 \frac{A_{LSPR}}{A_{450}} - B_2 \right) \quad (1.3)$$

De este modo, una vez determinado el diámetro mediante esta expresión, la densidad de partículas (η_{seed}) puede determinarse a partir de la absorbancia del coloide mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_{seed} = \frac{A_{450} \times 10^{14}}{d^2 \left[-0.295 + 1.36 \exp \left(- \left(\frac{d-96.8}{78.2} \right)^2 \right) \right]} \quad (1.4)$$

Por otra parte, es importante mencionar que además de posibilitar la obtención de Au-NPs de diferentes tamaños y morfologías mediante estas metodologías, también mediante el crecimiento asistido por semilla se han sintetizado estructuras “núcleo-coraza” vía nucleación heterogénea de un metal secundario sobre las semillas hasta encapsularlas por completo, por ejemplo, Au@Ni, Au@Cu₂O, Pd@Cu, Ag@C, Ni@SiO₂ [24, 60, 66].

1.4. Teoría de nucleación y crecimiento

El mecanismo de formación de nanopartículas se fundamenta en la teoría clásica de nucleación, un modelo termodinámico que describe la aparición de una nueva fase o núcleo a partir de una fase primaria metaestable. Durante la transición de fase se observa un incremento en el orden, ya que el sistema pasa de un estado relativamente desordenado (disolución) a otro con un mayor grado de ordenamiento o largo alcance (cristal) [67].

Generalmente, antes de que puedan formarse estos cristales, deben existir en la solución un cierto número de embriones, núcleos o semillas, que actúen como centros de cristalización. La formación de estos núcleos puede ocurrir por sí sola en el seno de la fase líquida (nucleación homogénea) o ser inducida artificialmente debido a la presencia de partículas o impurezas en el medio líquido (nucleación heterogénea).

De acuerdo con la teoría clásica de nucleación, el cambio total de la energía libre de Gibbs para la nucleación homogénea ΔG^{homo} se define como la suma de las contribuciones de la energía libre de superficie y la energía libre de volumen. Matemáticamente se expresa como:

$$\Delta G^{homo} = \Delta G_S + \Delta G_V \quad (1.5)$$

donde:

- $\Delta G_S = (4\pi r^2 \gamma)$ representa la energía libre de la superficie del núcleo, donde r es el radio del núcleo y γ es la energía superficial por unidad de área.
- $\Delta G_V = (4/3\pi r^3 \Delta G_v)$ corresponde a la energía libre asociada al volumen del núcleo, donde r es el radio del núcleo y ΔG_v es la energía libre por unidad de volumen.

Sustituyendo estas expresiones se tiene:

$$\Delta G^{homo} = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (1.6)$$

Si se grafica la energía libre de Gibbs en función del radio del núcleo, se observa un comportamiento similar al mostrado en la Fig. 1.2. En dicho diagrama, la energía alcanza un máximo, denominado (G_{crit}^{homo}), que corresponde a la barrera energética que debe superarse para la formación de un núcleo de radio crítico, r_c , es decir, el tamaño mínimo para que

un núcleo sea estable. El radio crítico r_c se obtiene derivando ΔG^{homo} con respecto a r e igualando a cero. De esta manera se obtiene:

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad (1.7)$$

Cuando analizamos la derivada de la energía libre en función del radio, podemos determinar si un núcleo crecerá espontáneamente o se disolverá. Como puede observarse en el diagrama, cuando el radio del núcleo formado es menor que r_c , el valor de la derivada es positivo, esto indica que, si el núcleo disminuye su tamaño, la energía libre ΔG^{homo} también será menor. Dado que los sistemas buscan minimizar su energía libre, la forma más estable es la reducción del tamaño del núcleo. En consecuencia, todos los núcleos con dimensiones menores a este tamaño crítico se disolverán espontáneamente. Por el contrario, cuando el valor del radio del núcleo es mayor a r_c , el valor de la derivada es negativo, esto indica que si el núcleo crece un poco más, ΔG^{homo} disminuirá. En este caso, el crecimiento del núcleo favorece la disminución de la energía libre, lo que significa que los núcleos con radios superiores a r_c crecerán hasta formar dominios macroscópicos de la nueva fase [1, 68]. Para que ocurra un cambio de fase en el sistema, la energía libre de Gibbs debe disminuir, es decir, que $\Delta G < 0$. Si la variación en la energía libre de Gibbs es negativa, el cambio de fase es posible y cuanto mayor sea la disminución de la energía libre de Gibbs, mayor será la fuerza impulsora de la cristalización [1, 67].

De acuerdo con el diagrama de la energía libre de Gibbs para la nucleación (ver Fig. 1.2), los términos de la ecuación tienen signos opuestos y varían de forma diferente con respecto al radio del núcleo. Cuando el núcleo es muy pequeño, las unidades de construcción o monómeros (iones, átomos o moléculas) que se encuentran en su superficie de la partícula tienen mayor energía que las que están en su interior. En este caso, la energía libre total está dominada principalmente por el término asociado a la superficie ($\pi r^2 \gamma$). Sin embargo, conforme el tamaño del núcleo aumenta, su estabilidad termodinámica se vuelve cada vez más dependiente del término de energía libre del volumen, ($4/3\pi r^3 \Delta G_v$). Esto se debe a que el número de unidades estructurales en la superficie se vuelve insignificante en comparación con las que constituyen el volumen del núcleo [69].

Cuando en el medio de reacción se adicionan intencionalmente partículas o semillas, estas actúan como sitios preferentes de nucleación, en donde la energía libre superficial es mucho menor y, por lo tanto, la barrera energética necesaria (G_{crit}^{hetero}) para que la nucleación

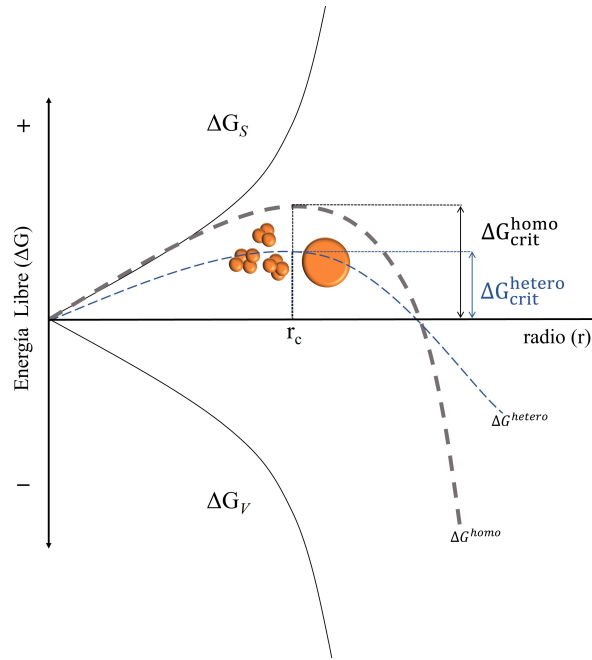


Figura 1.2: Diagrama de energía libre de Gibbs para la nucleación homogénea y heterogénea [1].

heterogénea ocurra disminuye notablemente en comparación con la nucleación homogénea (ver Fig. 1.3).

En consecuencia, los núcleos se forman en la superficie de estas semillas con determinado ángulo de contacto, por ello, un factor de corrección (Θ) se introduce a la ecuación de nucleación homogénea para calcular la energía libre de nucleación heterogénea (Ecuación 1.8). A menor ángulo de contacto, la afinidad entre el núcleo y la superficie de la semilla es mayor.

$$\Delta G_{crit}^{hetero} = \Theta \Delta G_{crit}^{homo} \quad (1.8)$$

De este modo, una vez que los núcleos se han formado, la etapa subsecuente consiste en el crecimiento de estos para la formación de nanopartículas. Al respecto, los trabajos pioneros desarrollados por LaMer [70, 71] establecieron que el mecanismo de nucleación y crecimiento puede dividirse en tres etapas [72, 73]: (I) incremento en la concentración de monómeros libres en solución (en el caso de nanopartículas metálicas, debido principalmente a la reducción de los iones); (II) la concentración incrementa hasta exceder la concentración crítica de nucleación C_{nuc} , en estas condiciones la barrera energética para la nucleación puede

ser superada dando lugar a la nucleación en ráfaga (burst nucleation); (III) en esta etapa se reduce significativamente la concentración de monómeros en la solución, por lo que se considera que no existen nuevos eventos de nucleación. Una vez que se ha alcanzado la concentración de saturación C_{sat} (en donde la velocidad de crecimiento de las nanopartículas y la velocidad de solvatación alcanzan el equilibrio), el crecimiento de estos núcleos ocurre mediante la difusión de los monómeros en solución a través de la superficie de las partículas, esta etapa podría considerarse como nucleación-crecimiento heterogéneo [74].

Para obtener un gran número de nanopartículas pequeñas, es esencial que la nucleación en ráfaga ocurra, de modo que los monómeros se consuman rápidamente, evitando el crecimiento de los núcleos formados. Por el contrario, si se desea obtener nanopartículas de mayor tamaño, se requiere un proceso de nucleación más lento, permitiendo que los monómeros reaccionen gradualmente con los pocos núcleos formados, promoviendo así su desarrollo controlado (ver Fig. 1.3).

El modelo de LaMer es uno de los modelos más aceptados para describir el mecanismo general en la formación de nanopartículas, pues a partir de este se han derivado estrategias como el crecimiento por semilla, en donde se suprime la nucleación adicional y los monómeros obtenidos mediante reducción lenta se utilizan únicamente para el crecimiento de los núcleos previamente formados.

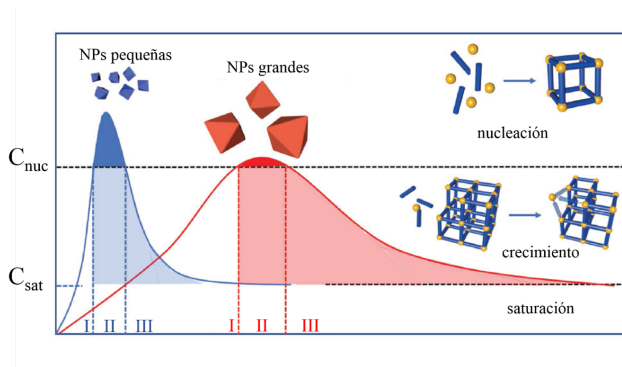


Figura 1.3: Representación esquemática del modelo de LaMer [2].

1.5. Control de tamaño de estructuras “núcleo-coraza”

Como se ha descrito anteriormente, existe una gran variedad de estrategias de síntesis para obtener estructuras “núcleo-coraza”; sin embargo, en la mayoría de ellas, controlar el

tamaño del núcleo, así como el espesor de la coraza, sigue siendo un problema que aún debe resolverse. Además, por lo general, las CS-NPs obtenidas presentan una distribución amplia de tamaños.

Por lo tanto, es de suma importancia desarrollar nuevos métodos de síntesis o modificar los ya existentes, para lograr una manipulación efectiva del tamaño de los núcleos, así como el ajuste del espesor de la coraza.

Tal es el caso de las estructuras “núcleo-coraza” Au@Pd [75], Au@Cu₂O [24], Au@PdAg [76], Au@Ag [77] en donde se empleó el procedimiento de reducción química asistido por semilla en un solo paso o multi-pasos para controlar el tamaño final de sus estructuras. Obteniendo buenos resultados en la distribución de tamaño, con desviaciones estándar entre el 5 y el 10 %.

Respecto a otras metodologías, B. R. Mehta *et al.*, llevaron a cabo el control independiente del tamaño del núcleo y el espesor de la coraza mediante la síntesis en fase gaseosa para la obtención de estructuras “núcleo-coraza” Pd@C para las que obtuvieron una distribución de tamaño estrecha. De acuerdo con sus resultados, los tamaños de los núcleos oscilaron entre 11, 21 y 29 nm con temperaturas de calcinación de 500, 700 y 900 °C, respectivamente. Mientras que el control del espesor de la coraza varió de 1.7 a 2.1 nm empleando 0.5 % y 1 % de metano [42].

Por su parte, para las estructuras obtenidas mediante carbonización hidrotermal como Ag@C [19, 25, 37, 50, 78], Au@CeO₂ [36, 79], V_xO_y@C [39], Pt@CeO₂ [32], Se@C [80], Pd@C [48] la variación en el tamaño total de la estructura se ha atribuido a los cambios en la concentración del precursor de carbón, así como al tiempo y la temperatura de carbonización hidrotermal. Respecto al tamaño de los núcleos, solo algunos de los reportes utilizan semillas de tamaño definido que son adicionadas antes de la reacción hidrotermal, pues debido a las condiciones de temperatura y presión, estas pueden llegar a aglomerarse y evitar la formación de estructuras esféricas independientes [50]. Por lo que se refiere a los procedimientos restantes, llevaron a cabo una reducción in situ de las sales metálicas y no se reporta un control en el tamaño de los núcleos obtenidos.

El crecimiento de estructuras asistido por semilla durante la carbonización hidrotermal usando semillas diferentes a las nanopartículas metálicas también ha sido reportado por L. Gil-Herrera *et al.*, quienes adicionaron esferas de poliestireno (~400 nm) como semillas para la obtención de microesferas de carbón usando glucosa como precursor para producir esferas

huecas con una distribución de tamaño estrecha [66].

En cuanto al tamaño de los núcleos de estas estructuras, diversos estudios se han enfocado en el mejoramiento de las estructuras que contienen Au-NPs como fase activa, pues de acuerdo con los reportes, un tamaño de núcleo menor conlleva al incremento de su área específica y, por lo tanto, en la obtención de un catalizador más reactivo y funcional [81–84].

En correspondencia con lo anterior, investigaciones referentes al estudio del tamaño del núcleo y su influencia en la actividad catalítica han sido reportadas, como es el caso de la capacidad de reducción de 4-nitrofenol de NPs de plata inmovilizadas en nanofibras de polímero, para las cuales se encontró que la velocidad de reducción aumenta al reducir el tamaño de la nanopartícula [83]. Es de notar que un tamaño de nanopartícula cada vez más pequeño no necesariamente implica que la eficiencia del catalizador se incremente en consecuencia, tal como lo demostraron Fenger *et al.* [84], en un estudio de Au-NPs estabilizadas con CTAB de diversos tamaños (3.5, 10, 13, 28 y 56 nm). Siendo las más eficientes en la reducción de 4-nitrofenol las Au-NPs de 13 nm y no las de 3.5 nm como se esperaba.

Los estudios previamente descritos evidencian que la estrategia de adicionar un volumen de solución semilla tiene un efecto importante tanto en el control del tamaño final de las estructuras “núcleo-coraza”, como en el tamaño de los núcleos. Sin embargo, durante la carbonización hidrotermal para la obtención de corazas de carbono, este no ha sido un parámetro muy estudiado para fines de control del tamaño de las estructuras “núcleo-coraza”.

Como resultado, en este trabajo se plantearon dos estrategias. La primera consistió en la adición de nanopartículas de oro (Au-NPs) pre-sintetizadas al medio de reacción que contenía iones de Au y glucosa como precursor de carbono. La segunda estrategia se centró únicamente en el uso de semillas preformadas junto con glucosa como precursor de carbono. Se planteó que la adición de estas semillas (núcleos) al medio inhibiría nuevos procesos de nucleación, favoreciendo en su lugar el crecimiento de los núcleos existentes.

Además, se consideró que la densidad de partículas podría influir tanto en el tamaño de los núcleos resultantes como en el espesor de la coraza, asumiendo que el crecimiento por nucleación heterogénea ocurre predominantemente sobre las semillas preexistentes. Estas estrategias se diseñaron con el objetivo de sintetizar esferas tipo “núcleo-coraza” con tamaños ajustables, para luego poder estudiar sus propiedades de difusividad térmica y evaluar su potencial en aplicaciones avanzadas.

1.6. Nanofluidos: Propiedades y aplicaciones en la difusividad térmica

Los nanofluidos son suspensiones líquidas formadas al dispersar nanopartículas de materiales, semiconductores, dieléctricos o de naturaleza metálica en un fluido base, destacan por sus propiedades termofísicas excepcionales, que los hacen ideales para aplicaciones de transferencia térmica. Estas suspensiones nanométricas no solo mejoran significativamente la capacidad del fluido base para transferir calor, sino que también pueden disipar incluso las más pequeñas fluctuaciones de temperatura en el medio. Gracias a estas características, los nanofluidos se han convertido en una herramienta valiosa para optimizar la transmisión de energía, ofreciendo soluciones avanzadas en diversos sistemas térmicos [85].

El uso de partículas de metales nobles, como oro y plata, en la fabricación de nanofluidos ha demostrado ser una estrategia altamente efectiva para mejorar sus propiedades termofísicas, especialmente la difusividad térmica. Las nanopartículas de metales nobles poseen propiedades ópticas, térmicas y electrónicas únicas, lo que las hace ideales para optimizar la transferencia de calor en fluidos base. La mejora en la difusividad térmica de estos nanofluidos se atribuye, en parte, al movimiento browniano de las nanopartículas, que genera convección en el líquido y facilita la propagación del calor. Además, la alta conductividad térmica de las partículas de metales nobles reduce significativamente la resistencia térmica interfacial entre las partículas y el fluido circundante. Esto, combinado con un mayor contacto superficial debido al tamaño controlado de las nanopartículas, permite una disipación más eficiente de la energía térmica, lo que convierte a los nanofluidos con metales nobles en una opción prometedora para aplicaciones avanzadas de transferencia de calor [85, 86].

Diversos estudios han demostrado que la incorporación de nanopartículas, como las de oro recubriendo esferas de SiO_2 , mejora significativamente la difusividad térmica de los nanofluidos. Esta mejora se atribuye a varios factores, como la alta relación superficie-volumen de las nanopartículas y el fenómeno de dispersión de fonones en la interfaz líquido-sólido. Las nanopartículas de oro no solo aumentan la conductividad térmica del sistema, sino que también facilitan la transferencia de calor al disipar la energía excedente de los electrones excitados en forma de fonones, que luego se propagan a través del material hacia el medio circundante. Además, se ha observado que una mayor concentración de nanopartículas por unidad de volumen incrementa la cantidad de energía generada y transferida al nanofluido, optimizando aún más su capacidad de transferencia térmica. Estos resultados destacan el

potencial de los nanofluidos funcionalizados con metales nobles para aplicaciones avanzadas en sistemas de transferencia de calor [87].

1.7. Hipótesis

La concentración de semilla adicionada durante la carbonización hidrotermal permitirá el control en el tamaño final de las nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS).

1.8. Objetivos

1.8.1. Objetivo general

Obtener nanoestructuras tipo “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS) mediante carbonización hidrotermal asistida por semilla y evaluar su potencial uso en la preparación de nanofluidos a través de estudios de difusividad térmica.

1.8.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar nanopartículas de oro (Au-NPs) de tamaño controlado para emplearse como semillas en el método de carbonización hidrotermal.
 2. Sintetizar nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS) mediante carbonización hidrotermal asistida por semilla.
 3. Determinar la estabilidad y el tamaño de los núcleos sintetizados, el tamaño y la identidad de las Au@C-NS, así como la naturaleza y cristalinidad de las fases presentes en la estructura núcleo-coraza, mediante espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), difracción de rayos-X, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, microscopía electrónica de transmisión, difracción de electrones de área selecta, espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.
 4. Determinar el efecto de los parámetros de síntesis en las dimensiones de las nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS) resultantes.
 5. Proponer un mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS) sintetizadas.
 6. Estudiar la difusividad térmica de nanofluidos basados en nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS) seleccionadas.
-

2 | Metodología

2.1. Síntesis de materiales

2.1.1. Síntesis de nanopartículas semilla Au-NPs (SSol)

Para la síntesis de nanopartículas de oro utilizadas como semillas, se siguió el procedimiento descrito por Leng *et al.* [64]. Para ello, en un matraz de tres bocas conectado a un sistema de reflujo (ver Fig. 2.1a), se mezclaron bajo agitación magnética 100 ml de una solución 1 mM de ácido tetracloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, J.T.Baker, 99.99 %) y 200 μl de una solución 1 M de hidróxido de sodio (NaOH, Macron fine chemicals, 98 %). Posteriormente, se incrementó la temperatura hasta que la solución comenzó a ebulir (95 °C). Una vez alcanzada esta temperatura, se adicionaron rápidamente 10 ml de una solución 38.8 mM de citrato de sodio (Na_3Cit ; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Aldrich, 99 %). La solución se mantuvo en agitación hasta que se observó una coloración rojo vino, aproximadamente después de 15 minutos, (ver Fig. 2.1 b). A continuación, se retiró el sistema de reflujo y se enfrió sumergiendo el matraz en un baño de agua a temperatura ambiente. Posteriormente, se evaluó la estabilidad de las nanopartículas mediante espectroscopia UV-Vis, monitoreando su absorbancia y la posición de la banda de plasmón de superficie en función del tiempo. Las nanopartículas estables fueron utilizadas como semillas para la obtención de nanopartículas núcleo-coraza.

2.1.2. Obtención de nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS)

Para la obtención de nanoestructuras tipo “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS), se eligió la ruta de carbonización hidrotermal [51] asistida por semilla. La carbonización hidrotermal (HTC) es un proceso eficiente, económico y respetuoso con el medio ambiente, ampliamente utilizado para la síntesis de materiales basados en carbono con propiedades ajustables. Este método implica la conversión de un precursor orgánico, como la glucosa, en materiales de

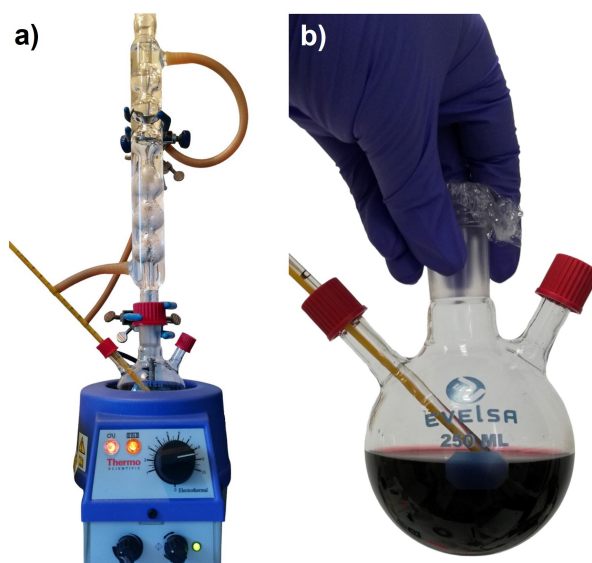


Figura 2.1: Síntesis de Au-NPs: a) Sistema de reflujo para la síntesis de Au-NPs, b) coloración final de las Au-NPs.

carbono bajo condiciones controladas de alta presión y temperatura en un medio acuoso. En este contexto, la glucosa no solo actúa como una fuente de carbono, sino también como un agente reductor, facilitando la formación de estructuras carbonosas.

Para el primer conjunto de muestras (set 1), el procedimiento general consistió en la preparación de 35 ml de una solución de crecimiento. Ésta solución se obtuvo adicionando volúmenes iguales de una solución stock de iones de oro (AuSol) (1 mM) y una solución de glucosa con una concentración mayor, de modo que al mezclar ambas soluciones se tuvieran concentraciones finales de glucosa de 0.2, 0.5 y 0.8 M. A esta solución de crecimiento, se le adicionó entonces un volumen variable de SSol de Au-NPs (0, 0.1 y 1 ml). Las cantidades de Au-NPs semilla a adicionar para cada caso se calcularon de acuerdo con la estimación del tamaño final que indica la Ecuación 1.1 para obtener núcleos con un diámetro final de aproximadamente 25 y 50 nm, respectivamente.

Para el segundo conjunto de muestras (set 2), se consideró el mismo volumen de reacción (35 ml), pero sin la adición de iones de oro en la solución de crecimiento. Las concentraciones de glucosa se ajustaron para que, al mezclar la solución de glucosa con el volumen de semilla elegido, se obtuvieran concentraciones finales de 0.25, 0.5 y 1 M. Para este set de muestras, se adicionaron volúmenes de 0, 0.2 y 2 ml de Au-NPs semilla.

Una vez preparadas las soluciones de crecimiento para cada caso, se transfirieron a un reactor

de teflón (PTFE) (ver Fig. 2.2 a y b) que se introdujo en una autoclave de acero inoxidable, cuya temperatura se incrementó hasta 160 °C durante un periodo de 5 horas (Fig. 2.2 c). Concluido el tiempo de síntesis, se dejó enfriar por convección natural hasta temperatura ambiente (ver Fig. 2.2 d). El producto se recuperó mediante decantación, se lavó en repetidas ocasiones con agua y etanol. Finalmente, se secó a 60 °C (ver Fig. 2.2 e).

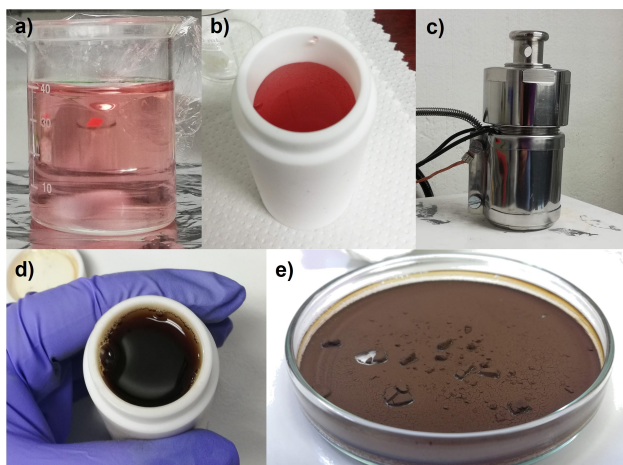


Figura 2.2: Procedimiento general para la preparación de Au@C-NS mediante carbonización hidrotermal: a) preparación de solución de crecimiento, b) transferencia de solución a reactor de PTFE, c) síntesis hidrotermal en autoclave de acero inoxidable, d) Au@C-NS obtenidas por síntesis hidrotermal, e) secado de muestra.

En la Tabla 2.1 se resumen las variables de síntesis consideradas para los diferentes conjuntos de muestras de Au@C-NS (sets 1 y 2), incluyendo el volumen de Au-NPs utilizado, la concentración de glucosa aplicada en cada caso y la nomenclatura asignada para identificar cada muestra. En particular, la columna correspondiente al segundo set presenta las condiciones específicas bajo las cuales se obtuvieron estas muestras, permitiendo una comparación directa con las del set 1.

2.1.3. Efecto de la semilla durante la carbonización hidrotermal

Para verificar el efecto de la adición de Au-NPs semilla durante las primeras etapas del tratamiento hidrotermal, se realizaron una serie de experimentos simulando las condiciones de un reactor hidrotermal en el intervalo de temperaturas de 25 a 90 °C. Para estos experimentos se consideró un volumen total de 170 ml, conformado por volúmenes iguales de una solución de iones de oro (1 mM) y una solución de glucosa para obtener una concentración final de

Tabla 2.1: Nomenclatura y relación de volúmenes y concentraciones utilizados para los sets 1 y 2.

Muestras Set 1*	Glucosa= [M]	SSol Au-NPs [ml]	Muestras Set 2	Glucosa= [M]	SSol Au-NPs [ml]
0.2 M-0.0 SS	0.2	0.0	0.25 M-0.0 SS	0.25	0.0
0.2 M-0.1 SS	0.2	0.1	0.25 M-0.2 SS	0.25	0.2
0.2 M-1.0 SS	0.2	1.0	0.25 M-2.0 SS	0.25	2.0
0.5 M-0.0 SS	0.5	0.0	0.5 M-0.0 SS	0.50	0.0
0.5 M-0.1 SS	0.5	0.1	0.5 M-0.2 SS	0.50	0.2
0.5 M-1.0 SS	0.5	1.0	0.5 M-2.0 SS	0.50	2.0
0.8 M-0.0 SS	0.8	0.0	1.0 M-0.0 SS	1.0	0.0
0.8 M-0.1 SS	0.8	0.1	1.0 M-0.2 SS	1.0	0.2
0.8 M-1.0 SS	0.8	1.0	1.0 M-2.0 SS	1.0	2.0

*Au sol= 1 mM

0.2 M. A esta solución de crecimiento se le añadieron 0 y 4.9 ml de Au-NPs. Esta mezcla se vertió en un matraz de ebullición acoplado a un sistema de reflujo. Durante los experimentos se tomaron alícuotas a diferentes temperaturas y, previo a su análisis mediante espectroscopia UV-Vis, fueron enfriadas en un baño de agua a una temperatura de 4 °C.

2.1.4. Preparación de nanofluidos para estudios de difusividad térmica

Una vez obtenidas las nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS), se procedió al estudio de la difusividad térmica de los nanofluidos basados en estas estructuras en medio acuoso. Para ello, se prepararon dos tipos de nanofluidos: uno que contenía únicamente Au-NPs y otro con Au@C-NS. En el caso de los fluidos con Au-NPs, primero se concentró la solución coloidal mediante evaporación controlada del solvente para alcanzar una concentración de partícula (η_{seed}) de $320 \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$. Posteriormente, se mezclaron diferentes volúmenes de esta solución concentrada con volúmenes específicos de agua desionizada para obtener concentraciones en el rango de $107 \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$ a $285 \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$.

Para los nanofluidos de Au@C-NS, se añadieron diferentes cantidades de la muestra 0.25 M-2.0 SS a volúmenes específicos de agua desionizada, bajo agitación magnética, con la finalidad de obtener nanofluidos con una concentración de nanopartículas equivalente a la de sus contrapartes de Au-NPs. En la Tabla. 2.2 se muestran las cantidades de Au-NPs y Au@C-NS utilizados para la obtención de los nanofluidos con diferentes concentraciones de partículas.

Tabla 2.2: Cantidades utilizadas de Au-NPs y Au@C-NS para la preparación de nanofluidos.

¹ Au-NPs (ml)	² Au@C-NS (mg)	H ₂ O (ml)	(η_{seed}) $\times 10^{11}$ ml ⁻¹
3.3	0.357	6.7	107
4.4	0.474	5.6	142
5.5	0.594	4.5	178
6.8	0.740	3.2	220
7.8	0.841	2.2	252
8.9	0.951	1.1	285

¹ $\eta_{seed} = 320 \times 10^{11}$ ml⁻¹.

² Dispersado en 1 ml de agua desionizada.

2.2. Caracterización de materiales

Una vez obtenidos los materiales, se procedió a la determinación de sus propiedades ópticas, morfología, composición elemental, distribución de tamaño y estructura cristalina.

2.2.1. Espectroscopia de absorción óptica ultravioleta-visible

La espectroscopia de absorción molecular es una técnica basada en la medida de la transmitancia (T) o absorbancia (A) de la radiación ultravioleta-visible por parte de las moléculas en disolución de concentración c que se encuentran en una celda de espesor b .

El protocolo para llevar a cabo una medición de absorción molecular de radiación ultravioleta o visible consiste en pasar luz a través de la muestra. La potencia radiante del haz de luz incidente se designa como P_0 , la potencia del haz transmitido es P . Empleando estos dos parámetros, es posible definir la transmitancia, T , como sigue (Ecuación 2.1):

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (2.1)$$

El fenómeno de absorción de las especies moleculares está relacionado logarítmicamente con la transmitancia. Por consiguiente, es útil definir la absorbancia, A , como sigue (Ecuación 2.2):

$$A = -\log T \quad (2.2)$$

Existen dos leyes que rigen el comportamiento de la fracción de la radiación incidente absorbida al pasar a través de una muestra dada. La primera de estas leyes, formulada por Bouguer en 1729 y restablecida por Lambert en 1768, se conoce como la ley de Lambert y predice el efecto que genera el espesor del medio-muestra sobre la fracción de radiación que se absorbe. La segunda ley, establecida en 1852 y llamada ley de Beer, establece el efecto de la concentración. La forma combinada de estas dos leyes se conoce como ley de Beer, ya que la concentración de la especie absorbente es el factor más importante en la aplicación de estas leyes. La forma definitiva de la ley de Lambert (Ecuación 2.3) es una ley exacta y aplicable a cualquier medio homogéneo y no dispersivo [88]:

$$A = k b \quad (2.3)$$

donde b es el espesor del medio-muestra y k es una constante de proporcionalidad.

La ley de Lambert aunque es exacta, no es de gran aplicación en química. Presenta mucho mayor interés la dependencia de la intensidad con la concentración de los solutos absorbentes en la disolución. Beer encontró que un aumento de la concentración del soluto absorbente produce el mismo efecto que un aumento proporcional en la distancia que recorre la radiación. Así, la constante de proporcionalidad k de la Ecuación 2.3 es a su vez proporcional a la concentración C de soluto absorbente, lo cual puede expresarse como (Ecuación 2.4):

$$k = a C \quad (2.4)$$

donde a es la nueva constante de proporcionalidad. La sustitución de la Ecuación 2.4 en la Ecuación 2.3 permite obtener la ley de Beer en la siguiente forma (Ecuación 2.5):

$$A = a b C \quad (2.5)$$

donde A es la absorbancia ($A = \log(P_0/P)$), la combinación abC , ya que es un logaritmo debe ser un número puro, y es esencial que las unidades de cada cantidad se especifiquen cuidadosamente. La longitud de la cubeta b se expresa generalmente en centímetros y es constante en la mayoría de los casos. Si C se expresa en gramos por litro, a es la absorptividad y sus unidades son litros por gramo-centímetro. La absorptividad es una constante característica de la sustancia absorbente y depende del índice de refracción del medio [89].

La ley de Beer es fundamental en los métodos ópticos de análisis, ya que permite calcular la concentración de una sustancia a partir de la medición de la radiación absorbida por una disolución de la misma [90]. Describe la absorción de la radiación siempre que la radiación incidente sea monocromática y que esté limitada a un volumen de sección uniforme. Es importante considerar que muchos sistemas se desvían del cumplimiento de la ley, pues pueden tener lugar fenómenos de asociación, disociación o hidratación que modifican la absorptividad del soluto. Adicionalmente, las modificaciones en el índice de refracción de la disolución con los cambios de concentración pueden llegar a tener efectos importantes. Asimismo, hay que tener en cuenta además que las paredes de la celda pueden absorber algo de radiación y que las reflexiones en las interfases aire-pared, pared-disolución, disolución-pared y pared-aire conducen también a errores [91].

En este contexto, si bien los métodos convencionales basados en la ley de Beer permiten construir curvas de calibración mediante soluciones patrón y diluciones sucesivas para determinar concentraciones molares, este enfoque no resulta directamente aplicable en sistemas coloidales de nanopartículas metálicas. En estos casos, la concentración no proviene de una disolución de analito preparado a partir de una cantidad conocida, sino que las nanopartículas se generan como producto de una reacción química. A diferencia de las curvas de calibración convencionales, que se construyen a partir de soluciones de concentración conocida mediante diluciones sucesivas y correlación directa entre absorbancia y concentración molar, en el caso de nanopartículas metálicas este enfoque no es aplicable de forma directa. Esto se debe a que las nanopartículas se generan como producto de una reacción química, por lo que su concentración (en partículas/mL) depende del rendimiento de la síntesis, el cual puede variar en función de las condiciones experimentales. Por esta razón, en este trabajo se empleó una metodología empírica reportada por Haiss et al., que permite estimar el tamaño promedio de las nanopartículas y su densidad a partir de parámetros espectrales específicos, como la absorbancia de la banda LSPR y a 450 nm. Estas expresiones derivan de una curva de calibración previamente establecida en sistemas bien caracterizados, por lo que el modelo empleado representa una forma de calibración indirecta. De este modo, es posible determinar la densidad de partículas en suspensión sin necesidad de preparar estándares propios de concentración conocida, lo que resulta especialmente útil en estudios coloidales donde la concentración en términos convencionales no se puede controlar directamente.

Para la caracterización UV-Vis, los espectros de las muestras fueron adquiridos en un espectrómetro UV-Vis Ocean Optics Flame-T, utilizando una celda de cuarzo con trayectoria

óptica de 1 cm. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en la región visible (400-800 nm).

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La microscopía electrónica de barrido es una técnica versátil capaz de proporcionar información topográfica y composicional (mapeo elemental) en un amplio intervalo de magnificación de 10x–100,000x. El microscopio electrónico de barrido consiste en un cañón de electrones de tipo termoiónico o de emisión de campo y una serie de lentes electromagnéticas, además de un sistema de escaneo, detectores, pantalla y sistema de vacío. El cañón de electrones genera electrones libres y los acelera a un voltaje en el rango de 1 a 40 keV. El camino óptico del SEM atraviesa varias lentes condensadoras que reducen el diámetro del haz, y las lentes objetivo enfocan el haz de electrones como sonda con un diámetro en la escala nanométrica. La mayoría de los microscopios SEM pueden generar un haz de electrones con un tamaño de punto menor a 10 nm [92].

La principal diferencia entre un FE-SEM y un SEM radica en el sistema de generación de electrones. El FE-SEM utiliza un cañón de emisión de campo caracterizado por emitir electrones de alta y baja energía, lo cual mejora notablemente la resolución y permite trabajar a muy bajos potenciales (0.02 – 5 kV). Esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores, evitando así daños en las muestras por efecto del haz [93].

Así, cada punto del espécimen que es impactado por electrones acelerados puede emitir diferentes señales, como electrones secundarios (SE), que son electrones de baja energía expulsados de los átomos del espécimen debido a interacciones inelásticas, y electrones retrodispersados (BSE), que corresponden a electrones del haz incidente que han sido dispersados elásticamente por los átomos de la muestra. Estas señales, de naturaleza electrónica, son recolectadas por detectores específicos y se utilizan para generar imágenes con distintos contrastes.

Las variaciones de contraste producidas por los electrones secundarios emitidos desde diferentes alturas generan una apariencia tridimensional en la imagen, proporcionando información sobre la morfología y topografía de la muestra. En cambio, las imágenes obtenidas a partir de BSE contienen información composicional, ya que el número de electrones retrodispersados detectados depende del número atómico (Z) de los elementos presentes: las regiones con elementos de mayor número atómico aparecen más brillantes en la imagen en escala de grises,

debido a una mayor probabilidad de dispersión elástica. Por lo tanto, el contraste de BSE es sensible a la masa atómica de la muestra.

La morfología superficial y la distribución de tamaño de los materiales obtenidos fue analizada utilizando un microscopio modelo JSM-7800F Schottky (JEOL Ltd., Akishima, Tokio, Japón) con un voltaje de aceleración de 15 kV con electrones secundarios.

2.2.2.1. Espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés) es una técnica analítica integrada frecuentemente en sistemas de microscopía electrónica de barrido (SEM) que permite la identificación y cuantificación de los elementos presentes en una muestra mediante el análisis de los rayos X característicos emitidos tras la excitación electrónica. Esta técnica resulta esencial para determinar la composición elemental en regiones específicas del espécimen.

El principio físico subyacente a la EDS se basa en la interacción del haz primario de electrones con la muestra, lo cual puede inducir la ionización de átomos mediante el desarraigo de un electrón de una de sus capas internas. La formación de esta vacancia genera un estado excitado en el átomo, que inmediatamente tiende a relajarse mediante la transición de un electrón desde una capa de mayor energía para ocupar dicha vacancia. La energía liberada en forma de un fotón de rayos X es exactamente igual a la diferencia entre los niveles energéticos involucrados en la transición, y esta energía es única para cada elemento. De esta forma, el análisis de la energía de los fotones emitidos se fundamenta en la ley de Moseley, que establece la relación entre la energía de la radiación X y el número atómico del elemento, siguiendo la forma [94]:

$$\sqrt{\nu} = k(Z - \sigma) \quad (2.6)$$

donde ν es la frecuencia del fotón, Z es el número atómico, k es una constante y σ representa el factor de apantallamiento.

La nomenclatura de las líneas espectrales se define según la ubicación de la vacancia y la capa desde la que proviene el electrón que la colma. Por ejemplo, si la vacancia se genera en la capa K y es colmada por un electrón proveniente de la capa L, la transición se denomina línea K_{α} ; de manera análoga, si la transición ocurre con un electrón de la capa M, se clasifica como

K_β . El segundo parámetro, indicado con una letra griega en subíndice, describe el origen del electrón en la transición. En general, la primera letra (como “K”) indica la capa en la que se genera la vacancia, es decir, donde termina el electrón, y el subíndice griego (como “ α ” o “ β ”) señala desde qué capa proviene el electrón que realiza la transición.

La detección de estos fotones se realiza mediante detectores EDS, los cuales pueden identificar elementos presentes en concentraciones relativamente altas (superiores al 10 % en peso). Para la detección de elementos traza, es decir, aquellos presentes en concentraciones inferiores al 0.1 % en peso, se puede complementar o sustituir el análisis mediante técnicas de espectroscopia de dispersión de longitud de onda (WDS), que ofrecen una mayor resolución energética y sensibilidad [95].

Cabe destacar que, si bien la EDS permite un análisis rápido y espacialmente localizado, la precisión en la cuantificación elemental puede verse afectada por factores como la resolución energética del detector, la geometría de la muestra, la presencia de solapamientos de picos y las condiciones de excitación. Por ello, para obtener resultados cuantitativos precisos es habitual el uso de estándares de calibración y la aplicación de modelos de corrección que consideren la interacción del haz de electrones con la muestra.

La composición química elemental se determinó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X utilizando un sistema QUANTAX 200 con detector XFlash 6I60 (Bruker Co., Billerica, Massachusetts, EE.UU.), con un área activa de 60 mm² y una resolución energética ≤ 129 eV.

2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión

Mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), es posible analizar una muestra sólida cuyo espesor sea $\leq 200\text{nm}$, la muestra es bombardeada en el vacío con un haz de electrones con la energía suficiente para propagarlos a través del espécimen. Este haz de electrones interactúa con la muestra y el haz transmitido es colectado por un detector que puede ser una cámara con dispositivo de carga acoplada (CCD, por sus siglas en inglés) cuando se opera en modo TEM o HAADF (High Angle Annular Dark Field) cuando se requiere el modo STEM.

Un microscopio electrónico de transmisión tiene los siguientes componentes: fuente de electrones, ya sea termoiónica o de emisión de campo; lentes electromagnéticas condensadoras que disminuyen el diámetro del haz de electrones emitido por el cañón; porta muestras; así como lentes electromagnéticas objetivas y proyectoras que forman la imagen proyectada directamente sobre una cámara CCD [92].

Esta técnica tiene una resolución de hasta 0.2 nm y pueden obtenerse imágenes en campo claro (BF) y en campo oscuro (DF) así como también seleccionar cierta área de interacción para obtener el patrón de difracción de área selecta (SAED, por sus siglas en inglés). También puede hacerse un análisis de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) que permite obtener información respecto a las distancias interplanares y ordenamiento de los átomos en la estructura cristalina.

Asimismo, el análisis mediante microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta invaluable para la caracterización de nanoestructuras, pues proporciona información sobre la composición elemental y de la estructura cristalina a escala atómica. En este modo de operación, el detector (HAADF, por sus siglas en inglés) es muy sensible ante diferencias en el número atómico de los elementos presentes (contraste Z), permitiendo obtener mapeos químicos e imágenes altamente sensibles a la composición.

La distribución de tamaño e identidad de los núcleos fueron estudiadas mediante microscopía electrónica de transmisión utilizando un microscopio electrónico modelo JEM-2100 (JEOL Ltd., Akishima, Tokio, Japón), operado a un voltaje de aceleración de 200 kV, empleando las modalidades STEM, HRTEM y SAED.

2.2.4. Difracción de Rayos X

En el estado cristalino, los átomos se encuentran ordenados en patrones que se caracterizan por repetirse periódicamente en el espacio tridimensional.

Un átomo es un sistema capaz de ser perturbado por un campo eléctrico externo. Por esta razón, experimenta vibraciones con la misma frecuencia que la onda electromagnética que interactúa con él, en este caso, los rayos X. Los electrones de un átomo absorben y reemiten los rayos X dispersándolos. Cuando un frente de onda colisiona con una serie de átomos, cada átomo dispersa esta radiación [96].

La ecuación de Bragg describe el principio de la difracción de rayos X considerando a los cristales como contruidos en capas o planos, de manera que, cada uno actúe como un espejo semitransparente. Algunos de los rayos X son reflejados por un plano con el ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto se transmiten para ser posteriormente reflejados por planos sucesivos. La derivación de la ley de Bragg se muestra en la Figura 2.3.

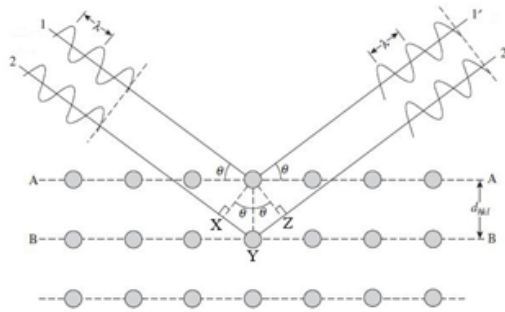


Figura 2.3: Esquema de la Ley de Bragg para la difracción de Rayos X [3].

En este esquema, dos rayos X, 1 y 2 son reflejados por planos adyacentes A y B dentro del cristal, y se desea saber en qué condiciones los rayos reflejados 1' y 2' están en fase. El rayo 22' tiene que viajar una distancia extra ($\overline{XYZ}$) comparado con el rayo 11'. De modo que, y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia ($\overline{XYZ}$) debe ser igual a un número entero de longitudes de onda (λ). La distancia perpendicular entre planos adyacentes d_{hkl} , (en donde hkl corresponden a los índices de Miller) y el ángulo de incidencia θ , o ángulo de Bragg, están relacionados con la distancia ($\overline{XY}$) por:

$$\overline{XY} = \overline{YZ} = d \sen \theta \quad (2.7)$$

Por lo tanto:

$$\overline{XYZ} = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (2.8)$$

Pero:

$$\overline{XYZ} = n \lambda \quad (2.9)$$

Entonces se obtiene la ley de Bragg:

$$2 d_{hkl} \operatorname{sen} \theta = n \lambda \quad (2.10)$$

Cuando la ley de Bragg (Ecuación 2.10) se satisface, los rayos X reflejados están en fase, la interferencia es constructiva y un haz difractado resulta de ello. Para ángulos de incidencia diferentes a los del ángulo de Bragg, los rayos reflejados están fuera de fase, y la interferencia de ondas es destructiva y la cancelación ocurre [3].

En un difractómetro, rayos X monocromáticos son utilizados para examinar los especímenes policristalinos. Cambiando continuamente el ángulo de incidencia de los rayos X, una gráfica de la intensidad detectada versus el ángulo entre el rayo incidente y el difractado es registrada. Un patrón de difracción de rayos X es una serie de picos, cada uno de diferente intensidad y ángulo característicos de cada sustancia [3]. La localización de las reflexiones en un cristal depende de la forma y tipo de su celda unitaria. Las intensidades relativas de las reflexiones dependen del arreglo atómico dentro de la celda.

La identificación de fases cristalinas y análisis estructural se llevaron a cabo mediante difracción de rayos-X en polvo utilizando un difractómetro D8 Discover (Bruker Co., Billerica, Massachusetts, EE.UU.), equipado con una fuente de rayos X Cu-K α ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) con un tamaño de paso de 0.02° .

2.2.5. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica analítica basada en la dispersión inelástica de la luz, también conocida como dispersión Raman. Este fenómeno ocurre cuando un haz de luz monocromática, generalmente proveniente de un láser, interactúa con las moléculas de una

muestra. Durante esta interacción, la mayor parte de la luz es dispersada de forma elástica (dispersión Rayleigh), manteniendo la misma energía y longitud de onda que la radiación incidente. Sin embargo, una pequeña fracción de la luz experimenta un cambio en su energía debido a las interacciones vibracionales, rotacionales o electrónicas de las moléculas, lo que se traduce en un desplazamiento en la longitud de onda de la luz dispersada [4].

Estos cambios en energía están relacionados con los modos vibracionales específicos de las moléculas presentes en la muestra, proporcionando un espectro Raman característico que actúa como una huella molecular única. Este espectro contiene información valiosa sobre la composición química, estructura molecular y entorno físico de la muestra .

La Figura 2.4 ilustra las tres formas principales de dispersión de la luz observadas en espectroscopia Raman: Rayleigh, Stokes, y anti-Stokes, destacando las transiciones energéticas involucradas y su relación con la intensidad y la longitud de onda de la luz dispersada. La dispersión Rayleigh, ubicada en el centro del espectro, ocurre cuando la luz interactúa elásticamente con las moléculas, manteniendo la misma energía que la luz incidente; este tipo de dispersión es el más intenso, aunque no proporciona información vibracional. En el lado derecho del espectro se encuentra la dispersión Stokes, donde la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente debido a la transferencia de energía a una vibración molecular, dejando la molécula en un estado vibracional excitado. Esta dispersión es menos intensa que la Rayleigh pero más común que la anti-Stokes, ya que, a temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas se encuentran en su estado base. En contraste, la dispersión anti-Stokes, ubicada en el lado izquierdo del espectro, ocurre cuando el fotón gana energía de una molécula que ya estaba en un estado vibracional excitado, devolviéndola al estado base; este proceso genera luz dispersada con mayor energía y menor intensidad debido a la baja población de moléculas en estados excitados. Los desplazamientos Raman, correspondientes a Stokes y anti-Stokes, proporcionan información crucial sobre los modos vibracionales de las moléculas, mientras que la intensidad relativa entre estos dos tipos de dispersión refleja la distribución de energía térmica en la muestra, gobernada por la distribución de Boltzmann. La figura también incluye diagramas energéticos que ilustran estos procesos, destacando cómo los modos vibracionales específicos determinan los cambios de energía en la interacción luz-materia [4] .

La espectroscopia Raman se utiliza ampliamente en diversos campos, como química, materiales, biología y física, debido a su capacidad para analizar muestras en estado sólido, líquido o gaseoso, su sensibilidad a compuestos químicos específicos y su naturaleza no destructiva. La espectroscopia Raman desempeña un papel fundamental en el estudio de los materiales

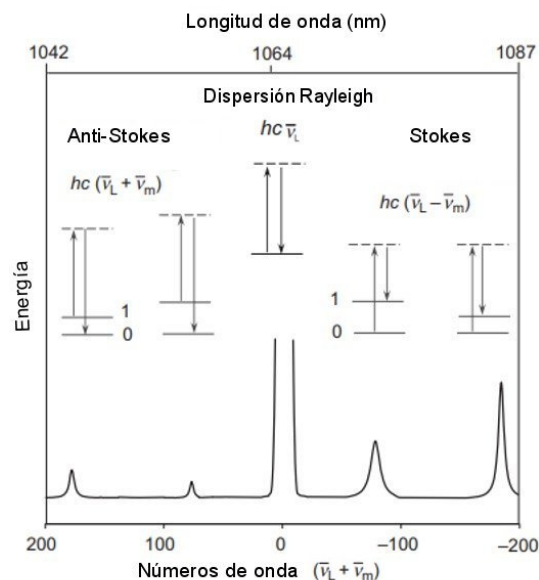


Figura 2.4: Ilustración esquemática de la dispersión Rayleigh, así como de la dispersión Raman Stokes y anti-Stokes [4]

derivados del carbono debido a su capacidad para proporcionar información estructural y electrónica de forma no destructiva, rápida y con alta resolución. En la investigación de materiales como el grafeno, los nanotubos de carbono y los carbones amorfos, Raman se ha establecido como una herramienta estándar para caracterizar las propiedades y evaluar la calidad de estos materiales. Esta versatilidad hace que Raman sea indispensable no solo para identificar y diferenciar estructuras, sino también para evaluar el impacto de los procesos de fabricación. Además, la espectroscopia Raman ya ha demostrado su utilidad en campos relacionados, como el estudio de nanotubos de carbono y carbones amorfos, donde actúa como referencia estructural. Aunque se prevé el desarrollo de técnicas ópticas complementarias en el futuro, Raman sigue siendo la técnica clave para caracterizar los derivados del carbono, proporcionando una base sólida para avanzar en su comprensión y aplicación [97, 98].

Las propiedades vibratorias y estructurales de los materiales se evaluaron mediante espectroscopia μ -Raman, empleando un sistema LabRAM HR 800 mm - Olympus BX41 (HORIBA Ltd., Minami-Ku, Kioto, Japón), en configuración de retrodispersión, usando un láser He-Ne ($\lambda = 633$ nm) como fuente de excitación.

2.2.6. Espectroscopia de lente térmica

En los últimos años, el estudio de la difusividad térmica en nanofluidos ha despertado un creciente interés debido a su relevancia como una propiedad termo-óptica fundamental en dispositivos de transferencia de calor, junto con la conductividad térmica. Las técnicas fototérmicas son herramientas fundamentales para analizar las propiedades termofísicas de los fluidos. La difusividad térmica, que describe la rapidez con la que el calor se propaga a través de un material, se mide en unidades de m^2s^{-1} y se calcula mediante la expresión $D = \frac{k}{\rho c_p}$, donde k representa la conductividad térmica, ρ la densidad de masa, y c_p la capacidad calorífica específica [99].

Entre las diversas técnicas disponibles para medir la difusividad térmica, la técnica de lente térmica se destaca como una de las más precisas y confiables. Su alta sensibilidad y la capacidad de trabajar con volúmenes mínimos de muestra la convierten en una herramienta ideal para caracterizar materiales de forma eficiente y no destructiva. Esta técnica ha demostrado ser especialmente útil en la investigación de nanofluidos y otros sistemas complejos donde las propiedades térmicas tienen un impacto crucial en su desempeño en aplicaciones industriales y científicas.

La técnica de lente térmica se basa en la generación de un gradiente térmico y un cambio asociado en el índice de refracción del medio debido a la absorción de energía láser. Cuando un láser de excitación con perfil Gaussiano irradia una muestra, cuya absorbancia coincide con la longitud de onda del láser, se produce una excitación seguida de una relajación no radiativa, generando calor. Este calor provoca un movimiento de las moléculas hacia la periferia de la región irradiada, creando un gradiente de densidad y un cambio en el índice de refracción. Como resultado, se forma una lente térmica dentro del medio, que afecta las propiedades de propagación del haz láser. Al permitir que un láser de prueba atraviese este camino, el gradiente del índice de refracción modifica el diámetro del haz, produciendo un efecto similar al de una lente divergente. Este fenómeno se mide registrando la variación de la intensidad del haz de prueba en función del tiempo, permitiendo correlacionar la difusión del calor con la respuesta térmica de la muestra [85].

Esta técnica fue utilizada para evaluar la difusividad térmica de los nanofluidos. Para este análisis, se emplearon haces de láser de Ar–Xe como fuente de excitación y de He–Ne como señal de prueba. Los haces láser se enfocaron sobre el nanofluido contenido en una celda de cuarzo con una longitud óptica de 10 mm. Los haces transmitidos fueron modulados

mediante un cortador óptico, y su intensidad fue medida con fotodiodos semiconductores conectados a un amplificador de bloqueo. Los datos obtenidos se analizaron utilizando el método descrito por Shen *et al.*, lo que permitió calcular el cambio de fase térmica del haz de prueba (θ), la constante de tiempo característica (t_c) y la difusividad térmica de la muestra (D) a partir de las siguientes ecuaciones:

$$I_p(t) = I_p(0) \left(1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2) \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right)^2 \quad (2.11)$$

$$\theta = -\frac{P_e \alpha_e l}{k \lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right) \quad (2.12)$$

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^2 \quad (2.13)$$

$$V = \frac{Z_1}{Z_c} \quad (2.14)$$

$$D = \frac{\omega_e^2}{4t_c} = \frac{k}{\rho c} \quad (2.15)$$

Donde $I_p(t)$, λ_p , P_e y ω_p representan la intensidad en un tiempo dado t , la longitud de onda (632 nm), la potencia de salida (1 mW) y el radio del haz (1.81×10^{-2} cm) del haz de prueba, respectivamente. Los valores correspondientes para el haz de excitación son $\lambda_e = 534$ nm, $P_e = 40$ mW y $\omega_e = 4.8 \times 10^{-3}$ cm. Finalmente, l , Z_1 , Z_c , α_e , k , ρ , c y dn/dT son la longitud de la trayectoria óptica (1 cm), la distancia desde la salida del láser de prueba hasta la muestra (8 cm), la distancia confocal (12.89 cm), el coeficiente de absorción óptica en λ_e , la conductividad térmica, la densidad, la capacidad calorífica específica y la dependencia del índice de refracción con la temperatura, respectivamente [99].

3 | Resultados y Discusión

3.1. Solución semilla de (Au-NPs)

3.1.1. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis)

En la Figura 3.1 se muestra el rastreo del espectro de absorbancia UV-Vis de la solución de Au-NPs semilla durante un período de 30 días. El espectro muestra una banda de absorbancia aproximadamente en 515 nm atribuida a la resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR, por sus siglas en inglés) de las Au-NPs. Esta longitud de onda indica que las nanopartículas están absorbiendo luz en el espectro visible verde. Consecuentemente, el color que percibimos es el complementario, que en este caso corresponde a una tonalidad rojo vino [100]. Se puede verificar que el coloide es sumamente estable, dado que los espectros de absorbancia no muestran cambios en la anchura, posición o la intensidad de la banda de LSPR asociados a cambios en la distribución de tamaño, forma o concentración de partículas a medida que transcurre el tiempo. Adicionalmente, la ausencia de hombros o bandas adicionales sugiere que no se produce aglomeración de partículas. El tamaño promedio de las Au-NPs y su densidad de partículas fueron de ≈ 10 nm y 220×10^{11} ml⁻¹ respectivamente; esto de acuerdo con la metodología propuesta por Haiss *et al.*, que permitió estimar estos parámetros a partir de la información del espectro UV-Vis considerando la relación de absorbancias ($\lambda_{LSPR} / \lambda_{450}$) (ver ecuaciones 1.3 y 1.4).

3.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Los resultados de la caracterización de las Au-NPs mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) se presentan en la Figura 3.2. La micrografía del inciso a) muestra una imagen STEM de la solución coloidal compuesta por nanopartículas esféricas con una forma y tamaño uniformes. La naturaleza monodispersa de la solución coloidal se hace evidente al mostrar una distribución de tamaño de partículas estrecha con un diámetro promedio de

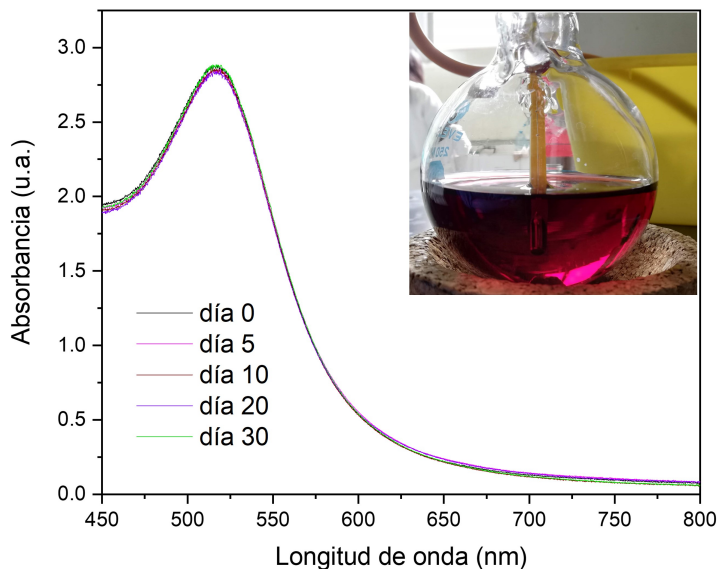


Figura 3.1: Monitoreo de los espectros de absorción UV-Vis de las Au-NPs semilla.

$\sim 11.8 \pm 1.0$ nm (ver Figura 3.2 b). En la Figura 3.2 c) se observa una imagen representativa de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de las Au-NPs. Las mediciones de las distancias interplanares de 0.235 nm y 0.207 nm corresponden a los planos (111) y (200) de la estructura cúbica centrada en las caras del oro (c-Au; JCPDS No. 04-0784). Asimismo, el patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED), mostrado en la Figura 3.2 d), muestra anillos bien definidos, característicos de su naturaleza cristalina. Los planos indexados (111), (200), (220) y (311) corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras del oro (c-Au). Estos resultados confirman la composición, cristalinidad y uniformidad estructural de las Au-NPs. Además, los valores del tamaño promedio de las partículas obtenidos mediante TEM son consistentes con los obtenidos mediante análisis UV-Vis.

Una vez garantizada la estabilidad, esfericidad y la distribución uniforme de tamaño de las Au-NPs semilla, se procedió a la síntesis de nanoestructuras tipo “núcleo-coraza” Au@C-NS. En la síntesis de nanopartículas de oro, es primordial poder obtener nanopartículas con morfología y tamaño controlado. Las condiciones de alta sobresaturación química bajo las que se obtienen estas nanopartículas favorecen la formación rápida de núcleos esféricos de tamaños reducidos [101]. Tanto la concentración de estas partículas que serán usadas como semillas como su tamaño promedio son factores importantes a considerar, pues influyen directamente en

el número de núcleos disponibles para su encapsulación homogénea y crecimiento posterior. De acuerdo con reportes previos sobre la obtención de estructuras “núcleo-coraza” es fundamental partir de una semilla que presente buena estabilidad coloidal y alta esfericidad, ya que esto permite un mejor control de la morfología final [66]. En este contexto, la selección adecuada de semillas esféricas con distribución uniforme resulta clave para lograr recubrimientos homogéneos y nanoestructuras reproducibles. Si bien las nanopartículas núcleo-coraza con núcleos metálicos no esféricos (e.g., nanobastones, prismas triangulares, cubos, octaedros, nanoplacas o formas ramificadas tipo nanoestrellas) [102–104] pueden exhibir propiedades funcionales particulares, su uso como núcleos en estructuras más complejas presenta varias desventajas. Entre los principales retos se encuentran la dificultad para lograr un recubrimiento uniforme (lo que puede resultar en encapsulación parcial), el crecimiento anisotrópico que conduce a recubrimientos no homogéneos, la inestabilidad coloidal con mayor tendencia a la agregación, y la variabilidad en las propiedades ópticas o funcionales, además de limitaciones en la síntesis escalable y reproducible [105].

Durante la síntesis de semillas de nanopartículas de oro mediante el método de reducción por citrato en medio alcalino, el mecanismo de nucleación inicia con la modificación del complejo tetracloroaurato en presencia de NaOH. Este ajuste de pH favorece la formación de especies mixtas de coordinación $[\text{AuCl}_{4-n}(\text{OH})_n]^-$, las cuales presentan mayor reactividad frente a agentes reductores [106]. A continuación, la adición de citrato de sodio (Na_3Cit) conduce a la reducción parcial del oro (III) a oro (I), reacción en la cual el citrato se oxida a acetona dicarboxilato (ACDC), liberando dióxido de carbono. Esta transformación ha sido confirmada mediante estudios espectroscópicos y análisis cinético, y constituye una etapa clave para la generación de especies reactivas de oro [106, 107].

Posteriormente, el ACDC actúa como un segundo agente reductor, promoviendo la conversión de Au(I) a oro metálico Au(0). Los átomos de oro formados se agregan entre sí espontáneamente, dando lugar a clústeres nanométricos que funcionan como núcleos o semillas. Este proceso de nucleación ha sido ampliamente descrito mediante técnicas *in situ*, que revelan la aparición inicial de clústeres subnanométricos seguidos de coalescencia controlada [108, 109]. Finalmente, tanto el citrato remanente como el ACDC se adsorben sobre la superficie de las semillas, proporcionando una capa estabilizante que previene la agregación y permite mantener un sistema coloidal estable.

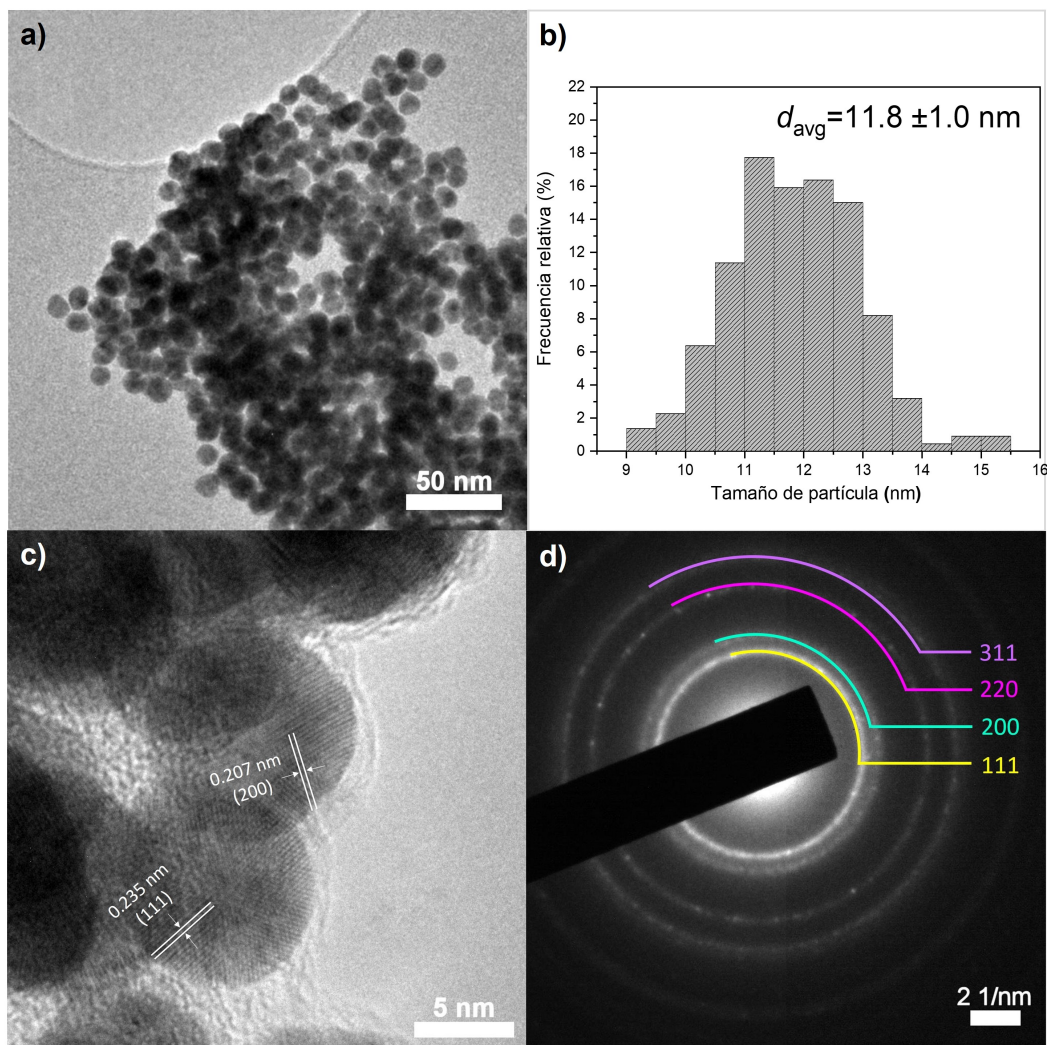
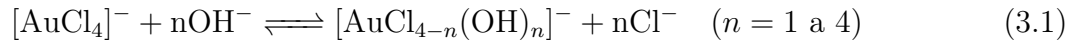


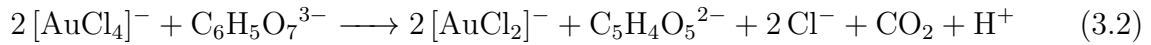
Figura 3.2: Caracterización mediante TEM: a) micrografía TEM de las AuNPs, b) histograma de distribución de partícula, c) imagen HRTEM, d) patrón SAED de las AuNPs semillas.

A continuación se presentan las reacciones químicas que describen cada una de estas etapas del mecanismo:

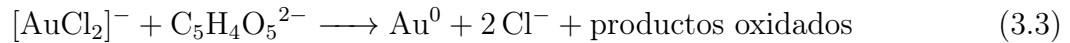
Etapla 0: Ajuste del pH y formación de especies hidroxiladas de Au(III):



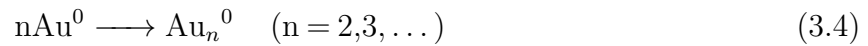
Etapla I: Reducción de Au(III) a Au(I) por citrato:



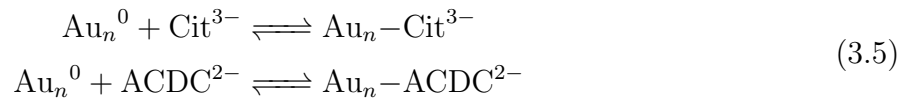
Etapla II: Reducción de Au(I) a Au(0) por ACDC:



Etapla III: Nucleación por agregación de átomos de Au(0):



Etapla IV: Estabilización coloidal por citrato y ACDC:



Los resultados de la caracterización morfológica mediante FE-SEM se concentran en la Figura 3.3. Se observa la formación de micro y nanoestructuras con una aparente estructura “núcleo-coraza”, caracterizada por un núcleo brillante cubierto por una coraza opaca. Estas estructuras tienen diámetros aproximados entre 398 y 1267 nm, tal como se detalla en la Figura 3.4, que incluye las distribuciones de tamaño y las desviaciones estándar correspondientes a cada experimento.

El análisis de la distribución de tamaños muestra que, en general, al aumentar la

concentración de glucosa también se incrementa el tamaño final de las estructuras tipo “núcleo-coraza” Au@C-NS. No obstante, esta relación no siempre es lineal, ya que a medida que las partículas crecen, la velocidad de crecimiento disminuye progresivamente, lo que hace que los cambios de tamaño sean más evidentes en la escala nanométrica que en la micrométrica. En particular, en las muestras obtenidas con concentraciones de 0.5 y 0.8 M, se observa una tendencia a la fusión de partículas y a la formación de agregados [49, 110, 111]. Esto sugiere que un mayor espesor de la coraza de carbono no se alcanza simplemente aumentando la concentración de glucosa en el medio de reacción [112].

Cabe destacar que, si bien los métodos hidrotermales permiten trabajar con un amplio intervalo de concentraciones que puede ir desde 0.1 M hasta 3 M [49, 50, 112, 113], diversos estudios han señalado que a concentraciones elevadas, particularmente por encima de 1 M, los sistemas coloidales tienden a desestabilizarse. Esto se manifiesta en una mayor propensión a la agregación, una distribución de tamaños más heterogénea e incluso en la aparición de una segunda población de esferas de carbono más pequeñas, atribuida a fenómenos de nucleación secundaria no deseada. Estos efectos limitan la homogeneidad morfológica y la reproducibilidad del sistema, por lo que resulta fundamental identificar un intervalo óptimo de concentración para garantizar una síntesis controlada.

La temperatura es otra variable crítica en los procesos de carbonización hidrotermal. Se ha reportado que el intervalo típico de operación oscila entre 140 y 220 °C. No obstante, a temperaturas bajas (por debajo de 140 °C), incluso con tiempos de reacción prolongados, la formación de coloides de carbono es limitada o inexistente [51]. Por el contrario, al emplear temperaturas elevadas (superiores a 180 °C), puede ocurrir un fenómeno de nucleación en ráfaga, caracterizado por una disminución abrupta en la concentración de monómero [49]. Este comportamiento no solo favorece la formación de productos con morfologías y tamaños heterogéneos, como resultado de procesos de policondensación continua, sino que también puede inducir nucleación secundaria, lo que compromete la uniformidad del sistema.

En consecuencia, tanto el uso de altas concentraciones de glucosa como de temperaturas elevadas puede limitar la aplicabilidad de este método, especialmente cuando se busca una síntesis reproducible y controlada. Estos efectos adversos se ven significativamente reducidos bajo condiciones específicas de reacción, como en este caso, donde se empleó una temperatura moderadamente baja de 160 °C, semillas preformadas y concentraciones intermedias de glucosa.

En cuanto al efecto de la semilla sobre el tamaño total de las estructuras, se observó una reducción significativa en el diámetro final al adicionar 1 ml de SSol, independientemente de la concentración de glucosa. No fue posible evaluar el efecto de esta variable sobre el tamaño de los núcleos mediante esta técnica, debido a las limitaciones inherentes de la técnica. En consecuencia, no se pudieron establecer conclusiones definitivas sobre el impacto de la cantidad de semilla en el tamaño de los núcleos, observándose únicamente centros brillantes con morfología diversa e irregular. Para analizar este aspecto con mayor precisión, se llevó a cabo un estudio complementario mediante TEM y DRX

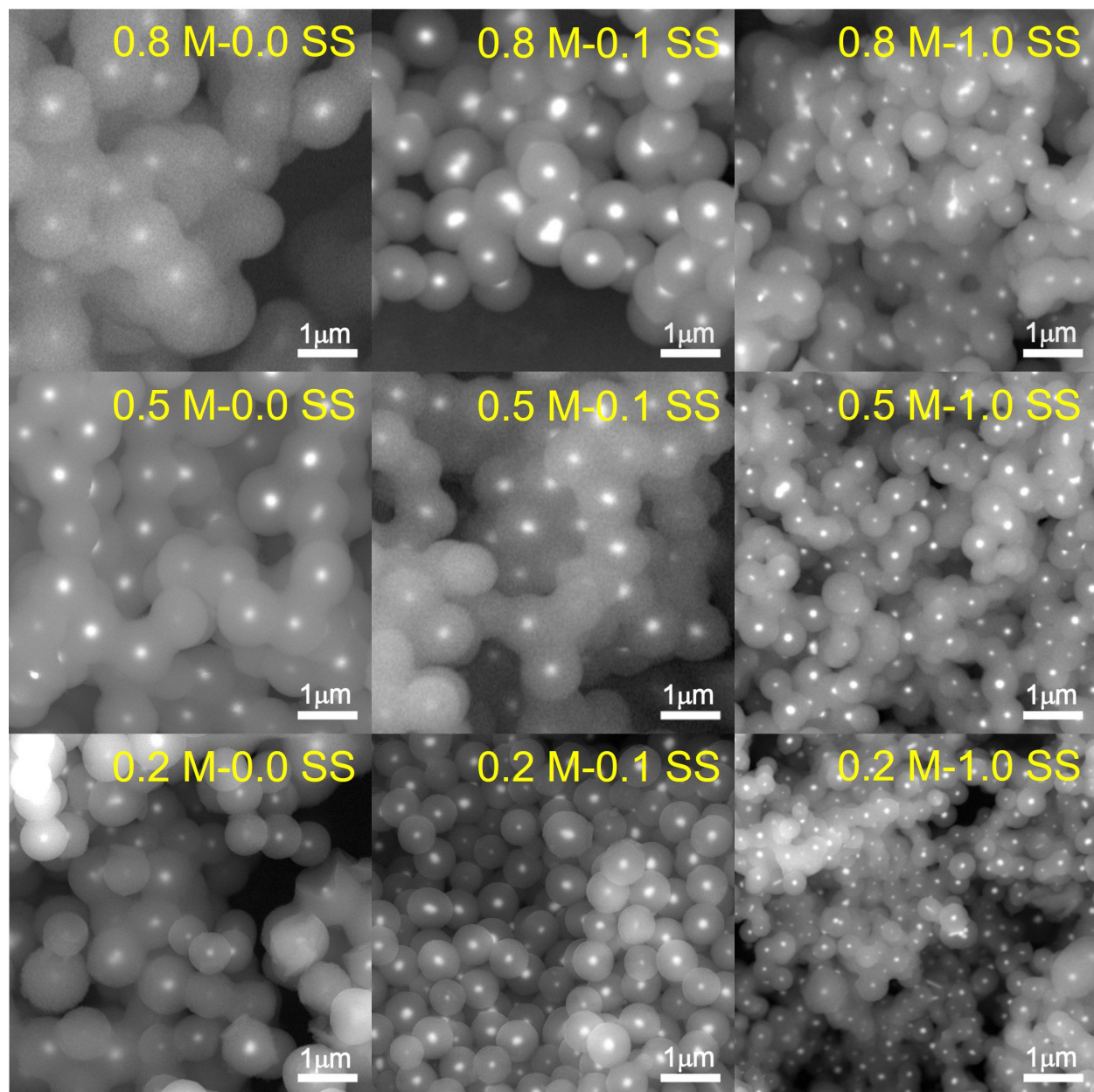


Figura 3.3: Micrografías FE-SEM de las micro- y nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS) correspondientes al set 1.

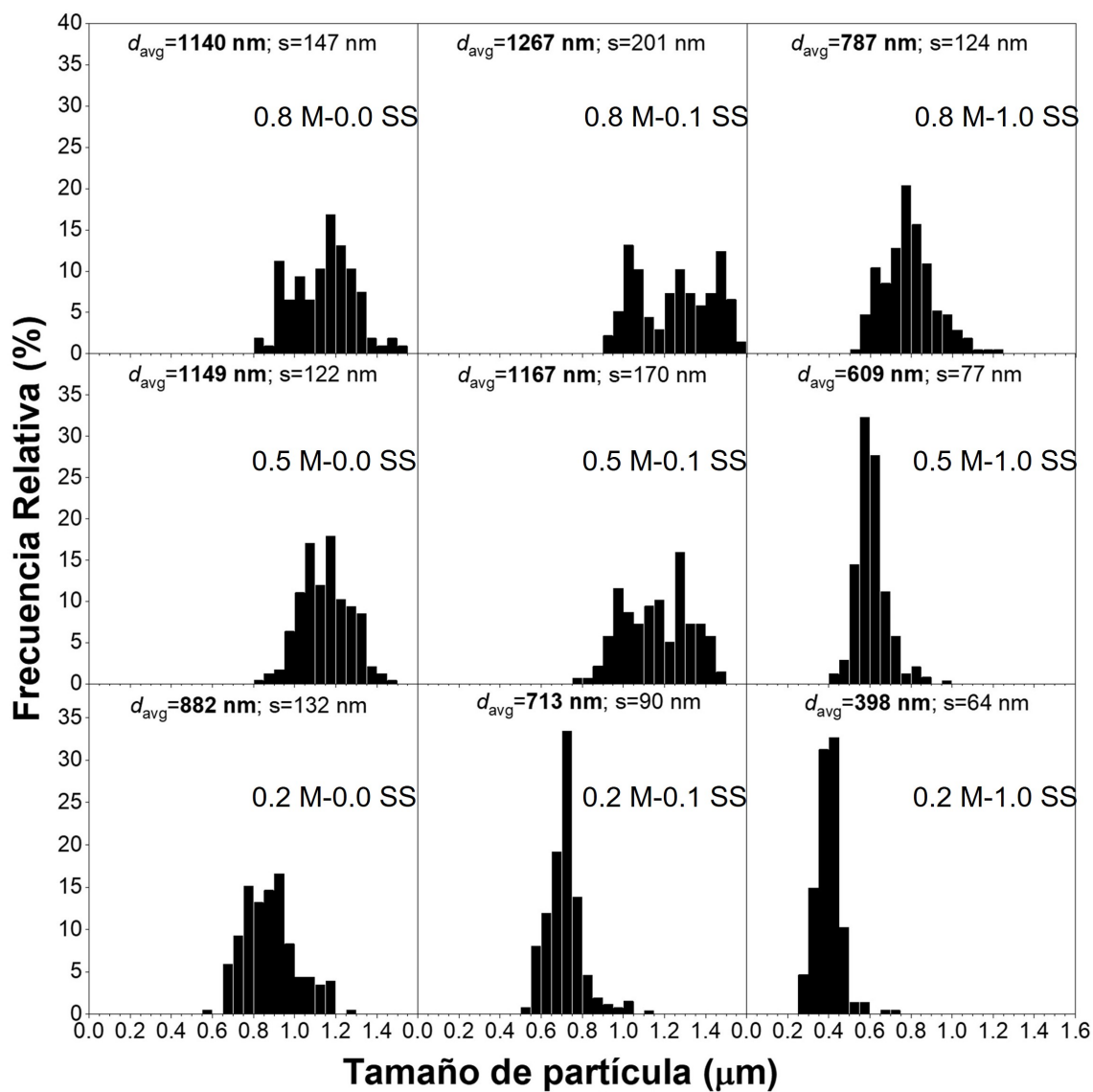


Figura 3.4: Distribuciones de tamaño de partícula de Au@C-NS de las muestras correspondientes al set 1.

3.1.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En la Figura 3.5 se muestran las micrografías TEM de las muestras sintetizadas bajo una concentración de glucosa de 0.2 M y diferentes volúmenes de semilla. Estas imágenes muestran con mayor claridad el impacto de la variación del volumen de semilla tanto en el tamaño de los núcleos como en las dimensiones totales de las estructuras core-shell. Al permanecer constante la concentración de glucosa, fue posible aislar el impacto del volumen de semilla y evaluar su influencia directa en las características finales de las estructuras. Los resultados indican que el tamaño promedio de los núcleos de las Au@C-NS disminuye de 128 a 47 nm a medida que aumenta el volumen de semilla. Sin embargo, es evidente la formación de núcleos con morfología irregular. La cantidad de semilla parece ser el factor determinante tanto para el control del tamaño total de la estructura como para la disminución del tamaño de los núcleos de oro. No obstante, la presencia de iones de oro en el medio de reacción no favorece un crecimiento uniforme de los núcleos, tal como sugiere el cálculo teórico basado en la ecuación 1.1. El diámetro calculado basado en este modelo, que considera el crecimiento por semilla de partículas mediante métodos convencionales de reducción química (como el Turkevich-Frens), estimó diámetros de 53 y 25 nm para volúmenes de 0.1 y 1 ml de SSol, respectivamente. Sin embargo, estos valores teóricos no coinciden con los valores medidos experimentalmente de 117 y 47 nm, respectivamente. Probablemente debido a la mayor complejidad del entorno en condiciones hidrotermales. Las altas temperaturas y presiones características de la síntesis hidrotermal pueden acelerar la cinética de nucleación y crecimiento, provocando efectos adicionales como la agregación o la fusión de partículas que no suele presentarse en la reducción química convencional [50]. Por lo tanto, el crecimiento de semillas de oro en presencia de una solución de crecimiento con iones metálicos, bajo condiciones hidrotermales, no garantiza un crecimiento uniforme de los núcleos.

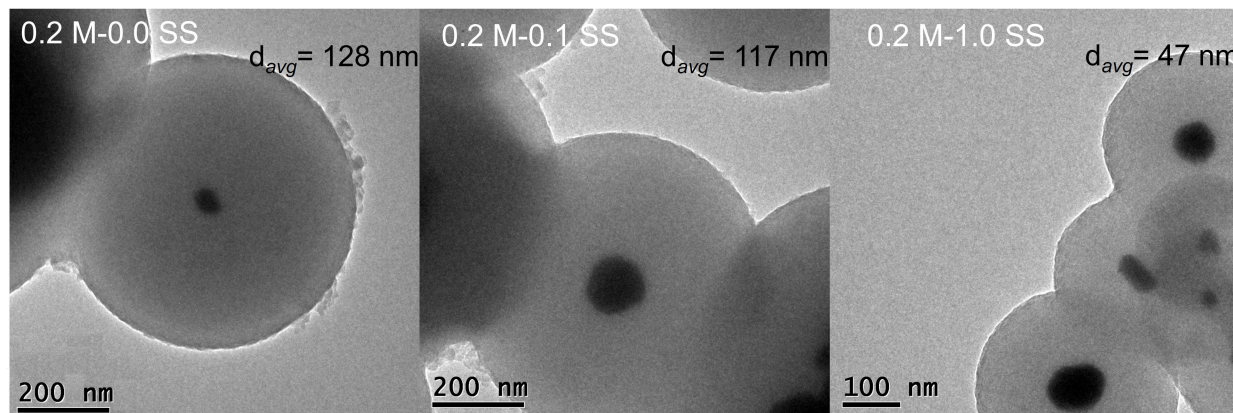


Figura 3.5: Micrografías TEM representativas de las Au@C-NS: 0.2 M-0.0 SS, 0.2 M-0.1 SS y 0.2 M-1.0 SS y los diámetros promedios de sus núcleos.

3.1.2.2. Difracción de rayos X

El análisis mediante difracción de rayos X se presenta en la Figura 3.6. En las muestras analizadas, se identificó la fase cristalina correspondiente al oro metálico de acuerdo con la ficha JCPDS #04-0784. No se detectaron picos de difracción que sugirieran la formación de alótropos cristalinos de carbono; sin embargo, la presencia de una banda ancha entre 20° y 26° y el aumento en el ruido de fondo al acercarse a cero grados sugiere la posible existencia de carbono en fase amorfa. Este resultado indica que el carbono no presenta una estructura cristalina bien definida, sino que permanece en una fase desordenada [48, 79]. Como se observa en los difractogramas, la intensidad de esta banda ancha atribuida al carbono amorfo aumenta con la concentración de glucosa empleada en la síntesis.

Respecto a la fase metálica, el tamaño de cristalito (τ) se determinó usando la ecuación de Scherrer [114] y analizando el pico de difracción 111 (ver Tabla. 3.1). Los datos muestran que, en ausencia de semillas, el valor de τ disminuye ligeramente a medida que aumenta la concentración de glucosa. Esto sugiere que la glucosa, al actuar como agente reductor, incrementa la velocidad de nucleación, lo que conduce a la formación de más núcleos restringiendo a su vez el crecimiento de los cristalitos.

Al adicionar un volumen reducido de semilla (0.1 ml), el tamaño de cristalito disminuye aún más a medida que la concentración de glucosa aumenta de 0.2 a 0.8 M. Esto sugiere que, en presencia de una cantidad moderada de semillas, la glucosa no solo promueve la nucleación, sino que también limita el crecimiento de los núcleos preexistentes.

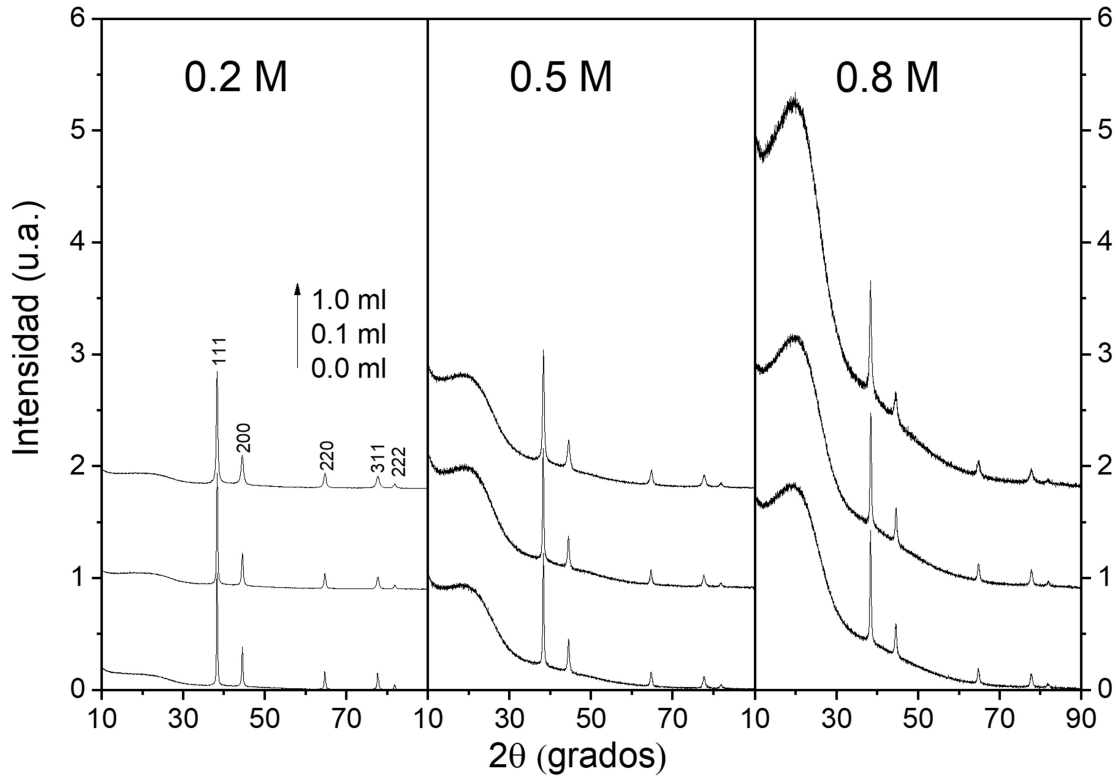


Figura 3.6: Patrones de difracción de rayos X de las Au@C-NS correspondientes al set 1.

Tabla 3.1: Ángulo de difracción, anchura a media altura (FWHM), y relación de intensidades de las reflexiones más intensas de la fase amorfa (a-C) y cristalina (c-Au) de las Au@C-NS del set 1

Glucosa [M]	SSol (ml)	c-Au 2θ (°)	c-Au(111) FWHM (°)	τ (nm)	a-C 2θ (°)	I_{a-C}/I_{c-Au} (u.a.)
0.2	0.0	38.31	0.28	30	21.62	0.06
	0.1	38.33	0.31	27	21.66	0.07
	1.0	38.31	0.41	21	21.86	0.06
0.5	0.0	38.33	0.32	26	21.14	0.42
	0.1	38.29	0.32	27	20.95	0.55
	1.0	38.35	0.45	19	21.16	0.46
0.8	0.0	38.34	0.34	24	21.37	0.73
	0.1	38.40	0.39	21	21.40	1.02
	1.0	38.34	0.51	16	21.10	1.82

Al aumentar el volumen de semilla a 1 ml, el tamaño de cristalito disminuye de 21 a 16 nm para concentraciones de glucosa de 0.2 y 0.8 M, respectivamente. Esto indica que, con un mayor número de centros de nucleación, los iones de oro se distribuyen entre más núcleos, limitando significativamente el crecimiento de cada cristalito. La elevada concentración de semillas, junto con la alta concentración de glucosa, promueven la formación de cristalitos de menor tamaño. Estos resultados confirman que tanto la concentración de glucosa como el volumen de Au-NPs semilla influyen directamente en el tamaño de los cristalitos de oro.

El índice de intensidad relativa I_{a-C}/I_{c-Au} también aumenta con la cantidad de carbono amorfo presente en la estructura tipo "núcleo-coraza", en concordancia con la cantidad de glucosa utilizada para la síntesis. A altas concentraciones de glucosa, el efecto del volumen de semilla en la cantidad de carbón amorfo es evidente: un mayor volumen de semillas proporciona más núcleos, facilitando la deposición de carbono amorfo alrededor de las nanopartículas de Au. Estos resultados sugieren que tanto la glucosa como el volumen de semillas contribuyen al incremento de carbono amorfo, lo cual se refleja en el aumento del índice de intensidad relativa I_{a-C}/I_{c-Au} .

Finalmente, es importante destacar la tendencia observada entre los tamaños de cristalito determinados por DRX y los núcleos medidos por TEM. Aunque sus magnitudes absolutas difieren debido al método de medición (dominios cristalinos frente a tamaños totales), ambos métodos reflejan una disminución significativa bajo las condiciones de síntesis descritas, influenciada principalmente por la concentración de glucosa y, de manera más determinante, por el volumen de semilla.

3.1.2.3. Proceso de formación y crecimiento de núcleos

De acuerdo con los resultados obtenidos, es evidente que la adición de diferentes volúmenes de SSol afectan de manera simultánea tanto al tamaño de los núcleos metálicos, como al de la estructura Au@C. De acuerdo con la literatura, el mecanismo de formación de esferas de carbono bajo condiciones hidrotermales sigue el modelo de LaMer [51, 110]. A diferencia del modelo mencionado, en este caso, es importante considerar que la glucosa no sólo funciona como fuente de carbono para la formación de la coraza, sino también como agente reductor de los iones de Au^{3+} para la formación de núcleos metálicos [36, 50, 115]. Por consiguiente, para conocer el efecto de la adición de diferentes cantidades de SSol durante las primeras etapas de crecimiento de los núcleos de Au, se llevaron a cabo dos experimentos adicionales. Estos experimentos simulaban las condiciones de un reactor hidrotermal, controlando la temperatura en un intervalo de 25 a 90 °C y utilizando volúmenes de 0 y 1 ml de semillas. Los espectros de absorbancia UV-Vis obtenidos para cada experimento son mostrados en la Figura 3.7.

En ausencia de semillas, la formación de nanopartículas de oro (AuNPs) ocurre en dos etapas principales: nucleación homogénea y crecimiento. Inicialmente, el sistema debe superar la energía libre crítica para la nucleación. A 50 °C se observa una coloración morada incipiente en la solución (Figura 3.7 a), acompañada de una banda ancha en el intervalo de 520-600 nm en el espectro UV-Vis que puede atribuirse a la polidispersidad de las nanopartículas formadas, indicando una distribución heterogénea de tamaños y formas [116]. A partir de 70 °C, la coloración de toda la mezcla cambia de manera notable (Figura 3.8 a) pasando de tonos morados débiles a una coloración más intensa y uniforme. Este cambio visual coincide con la aparición de una banda LSPR un poco más intensa y definida en los espectros UV-Vis, lo que confirma el inicio de un proceso eficiente de nucleación homogénea. El crecimiento de las nanopartículas ocurre predominantemente a temperaturas más altas (80 y 90 °C). Durante esta etapa, se registró un aumento en la intensidad de la banda LSPR, lo que sugiere una mayor cantidad de nanopartículas y un crecimiento continuo de las ya formadas. Sin embargo, cabe resaltar que, aunque la intensidad de la banda LSPR incrementó ligeramente, aún es perceptible una anchura pronunciada. Esto indica que las partículas formadas no son completamente uniformes en tamaño, presentando una distribución más amplia o variada en sus dimensiones. La imagen TEM de la Figura 3.7 a) muestra la estructura Au@C-NS formada tras completarse la carbonización hidrotermal. Como se indicó en la sección 3.1.2.1, las condiciones hidrotermales no solo permiten la formación de núcleos a partir de la nucleación homogénea, que intrínsecamente genera partículas polidispersas, sino que también pueden

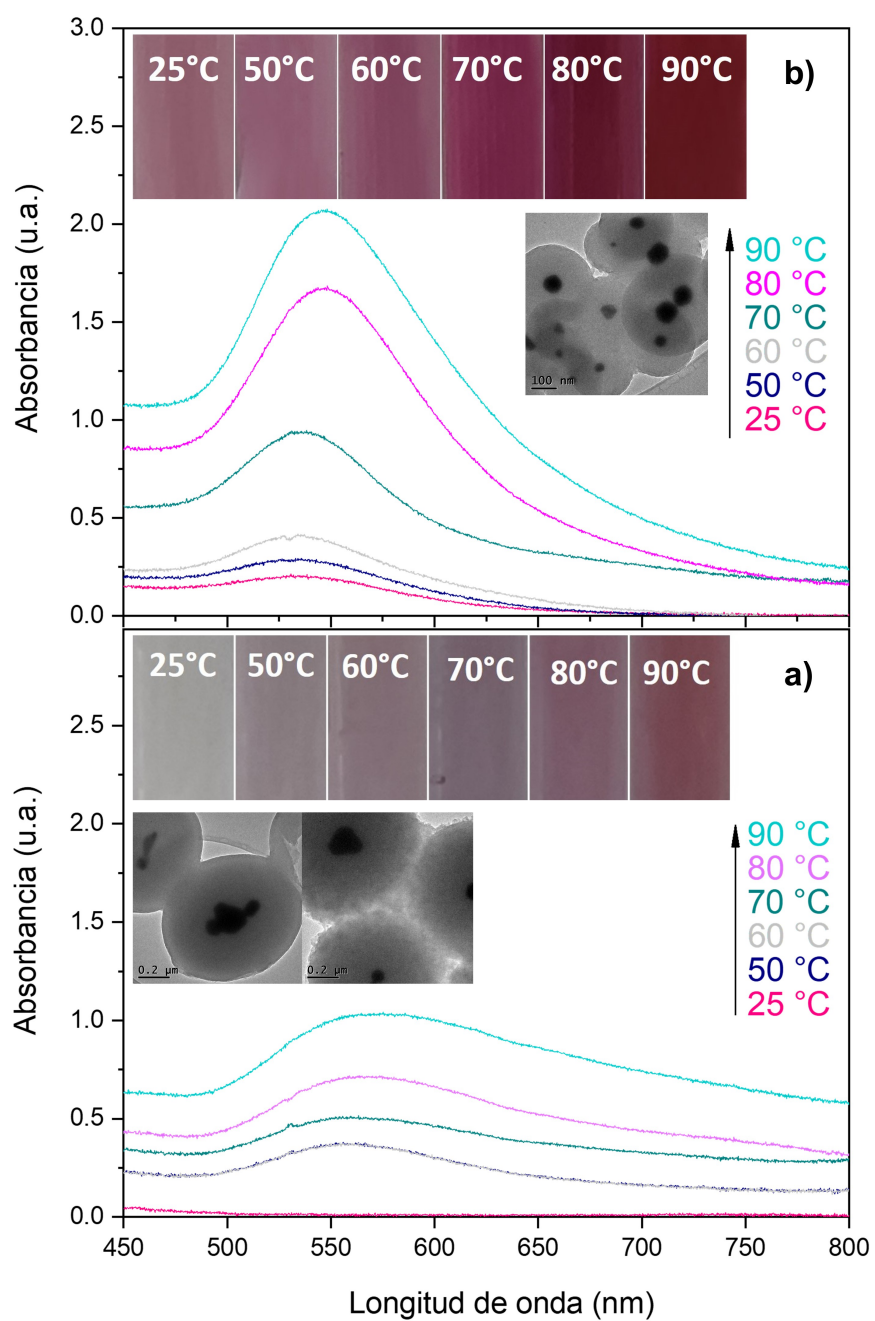


Figura 3.7: Espectros de absorbancia UV-VIS y el cambio en la coloración asociada a la formación de Au-NPs variando el volumen de SSol adicionado: (a) 0 ml y (b) 1 ml.

inducir la fusión de estos núcleos durante las etapas posteriores del tratamiento. Este fenómeno puede aumentar aún más la irregularidad en el tamaño y forma de las partículas. Esto refuerza la interpretación de los espectros UV-Vis y confirma que, aunque las partículas están presentes, sus tamaños y formas presentan una marcada heterogeneidad, característica de este tipo de síntesis en ausencia de semillas.

En contraste, cuando se adicionó un volumen de semillas al medio de reacción, se elimina el requerimiento de superar la barrera de nucleación homogénea. En este escenario, los núcleos preexistentes actúan como sitios preferenciales para la reducción y el crecimiento de las nanopartículas. Esto se manifiesta en la aparición de una banda LSPR más intensa desde los 50 °C, cuya intensidad incrementa progresivamente con la temperatura, indicando una mayor cantidad de partículas formadas y una distribución de tamaños más uniforme, característica de sistemas monodispersos. Al igual que en el sistema sin semillas, los cambios más notables en la coloración ocurren entre 70 y 80 °C (Figura 3.8b). Bajo estas condiciones, el proceso de crecimiento de los núcleos comienza a temperaturas menores debido a la disponibilidad de sitios activos proporcionados por las semillas. Adicionalmente, el uso de un agente reductor débil como la glucosa desempeña un papel crucial, ya que induce la reducción de especies Au^{3+} y Au^{1+} hacia Au^0 exclusivamente en la superficie de los núcleos ya existentes. Este mecanismo de crecimiento autocatalítico previene la formación de nuevas partículas de manera independiente, favoreciendo en cambio el crecimiento controlado de las nanopartículas ya formadas [101, 105, 117, 118]. En la imagen TEM de la Figura 3.7b) se puede verificar la formación de núcleos semiesféricos.

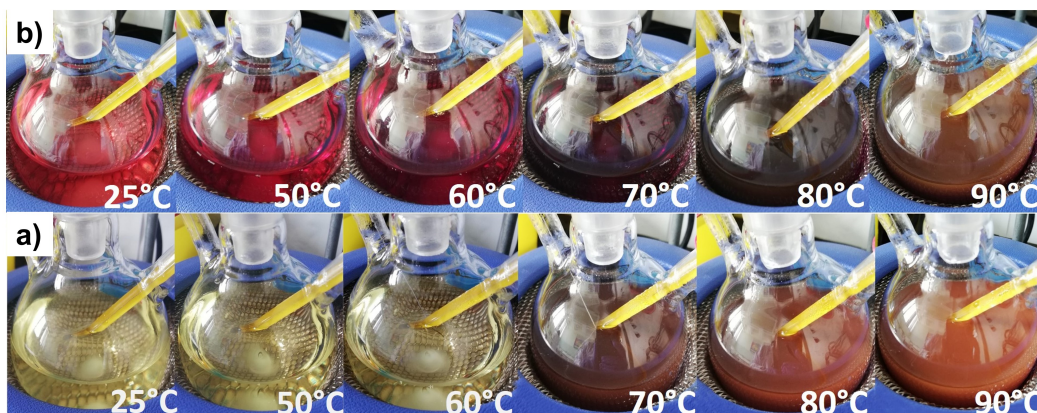


Figura 3.8: Cambios de coloración en el medio de reacción al variar el volumen de SSol adicionado: (a) 0 ml y (b) 1 ml.

Los resultados obtenidos del set 1 confirmaron que la cantidad de semilla es la variable que influye más fuertemente en el tamaño de los núcleos y la estructura “núcleo-coraza”. La nucleación heterogénea permitió obtener núcleos más uniformes; sin embargo, al final del tratamiento hidrotermal, estos núcleos aún presentaron irregularidades y tamaños que difieren de los valores teóricos calculados. Además, las estructuras “núcleo-coraza” obtenidas en este lote mostraron una marcada tendencia a la aglomeración en todas las concentraciones estudiadas, lo que podría estar relacionado con las condiciones de síntesis y la interacción entre los núcleos durante el crecimiento. Estas observaciones destacaron la necesidad de ajustar las variables de síntesis para minimizar la aglomeración y mejorar la uniformidad de las partículas, tanto en los núcleos como en la estructura completa. Para abordar estas limitaciones y explorar el papel de las semillas en un contexto controlado, se diseñó un segundo set de muestras con condiciones modificadas. En este set, se incluyeron esferas de carbono sin núcleos metálicos, actuando como blanco experimental, y se evaluó la adición de volúmenes específicos de semilla (0.2 y 2 ml) en ausencia de iones metálicos. Este enfoque tuvo como objetivo aislar el efecto de las semillas y analizar cómo su cantidad afecta la formación y uniformidad de las estructuras bajo condiciones hidrotermales, diferenciando claramente entre los procesos de nucleación y crecimiento. Además, esta estrategia buscó reducir la aglomeración observada en el lote 1, optimizando las condiciones para obtener partículas más dispersas y homogéneas, las concentraciones de semilla fueron ajustadas a 0.25, 0.5 y 1.0 M.

3.1.3. Au@C-NS (Set 2)

3.1.3.1. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

En la Figura 3.9 se presentan las micrografías obtenidas mediante FE-SEM correspondientes a set 2. En esta serie de muestras, la glucosa actúa exclusivamente como precursora para la formación de la coraza de carbono. Al analizar las muestras que no contienen semillas (0.25 M-0.0 SS, 0.5 M-0.0 SS y 1.0 M-0.0 SS), se observó que el tamaño de las esferas de carbono formadas aumenta progresivamente con la concentración de glucosa utilizada, tal como ha sido reportado en diversas metodologías de síntesis hidrotermal [113, 119, 120]. Los tamaños promedio obtenidos fueron de 95 nm, 301 nm y 611 nm para concentraciones de glucosa de 0.25, 0.5 y 1.0 M, respectivamente. Asimismo, se observa que las partículas obtenidas están aglomeradas, presentan una morfología semiesférica y su superficie es lisa. Sin embargo, a una concentración de 1.0 M, las partículas muestran mayor irregularidad, lo

cual podría estar relacionado con la sobresaturación de carbono en el medio de reacción. La concentración de glucosa no solo determina el diámetro promedio, sino que también influye en la distribución de tamaños de partícula. Las muestras 0.50 M-0.0 SS y 1.0 M-0.0 SS presentan distribuciones amplias, con desviaciones estándar relativas de 37 y 32 % respectivamente (Figura 3.10). Este comportamiento es consistente con estudios previos que reportan que las esferas de carbono obtenidas mediante síntesis hidrotermal tienden a formar agregados, especialmente a concentraciones elevadas de precursores como carbohidratos. Esta tendencia conduce a la formación de superficies irregulares [121] con distribuciones de tamaño con mayor dispersión [113, 122–124].

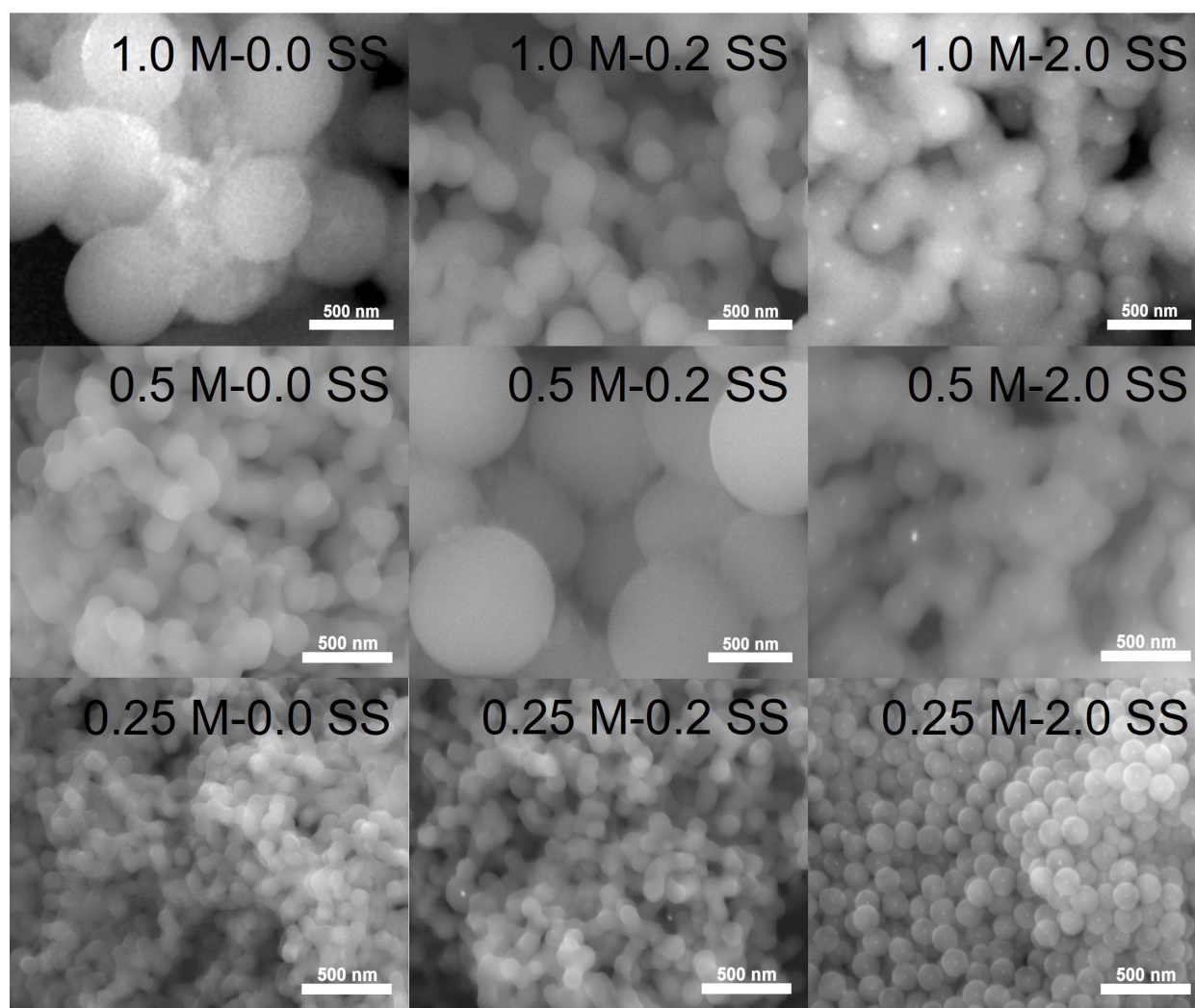


Figura 3.9: Micrografías FE-SEM de las nanoestructuras “núcleo-coraza” Au@C (Au@C- NS) correspondientes al set 2.

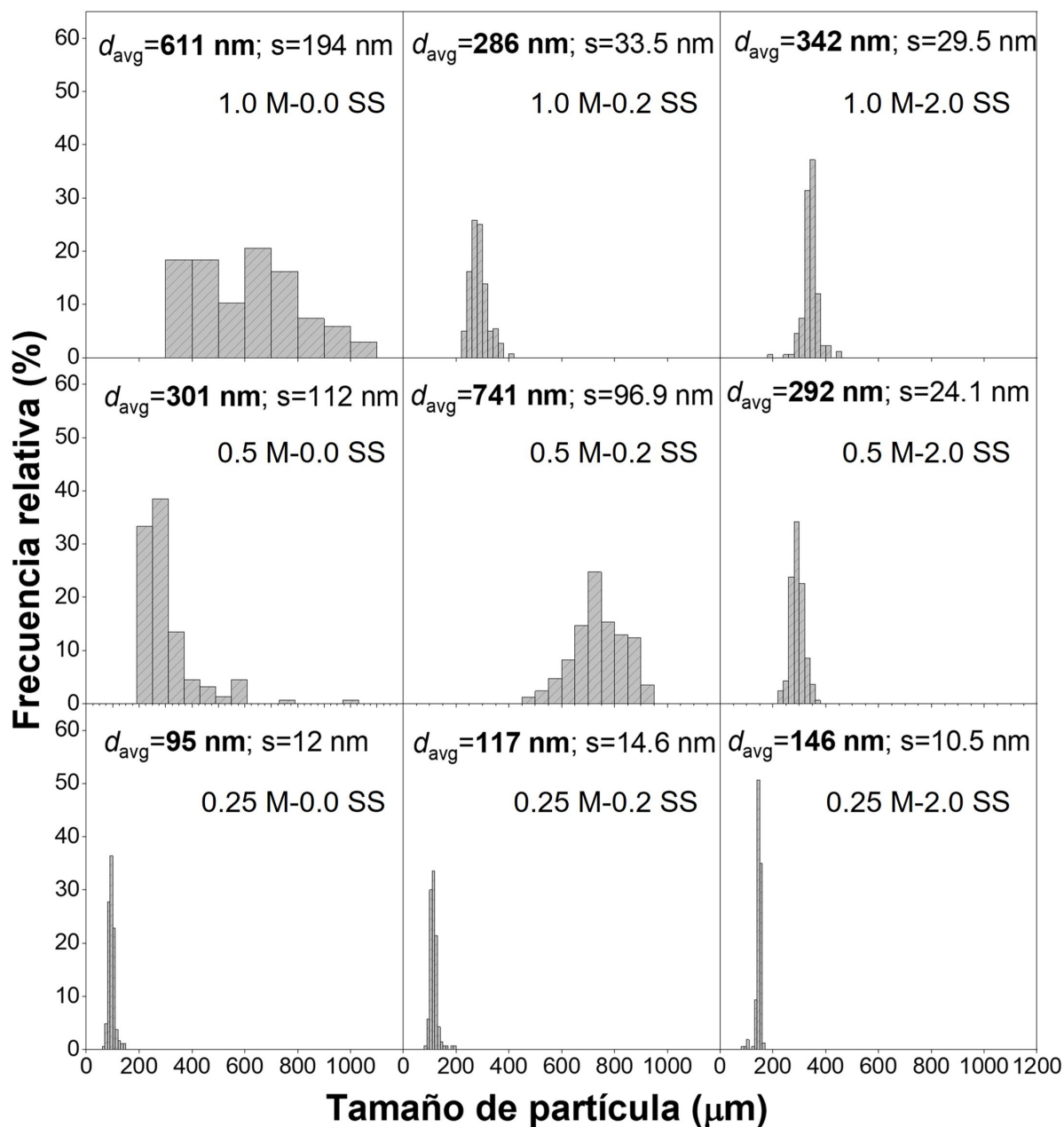


Figura 3.10: Distribuciones de tamaño de partícula de Au@C-NS de las muestras correspondientes al set 2.

La formación de agregados irregulares probablemente se deba a las bajas tasas de nucleación, que facilitan la aproximación de las partículas durante su fase de crecimiento. Este fenómeno dificulta la obtención de esferas de carbono completamente aisladas, especialmente cuando se emplean altas concentraciones de precursor de carbono o cuando las temperaturas de reacción en el tratamiento hidrotermal son bajas. En este contexto, aunque las partículas de carbono sintetizadas a la concentración más baja de glucosa (0.25 M) presentan una distribución de tamaño más uniforme, con una desviación estándar del 13 %, aún tienden a formar agregados.

En el caso de las muestras obtenidas mediante síntesis hidrotermal asistida por semilla (0.25 M-2.0 SS, 0.5 M-2.0 SS y 1.0 M-2.0 SS), las micrografías FE-SEM revelan la formación de nanoestructuras tipo “núcleo-coraza” Au@C (Au@C- NS). El contraste de las imágenes muestra que estas nanoestructuras están constituidas por un núcleo denso de oro (c-Au) rodeado por una coraza más ligera de carbono. Al usar 2 ml de semilla, el diámetro promedio de las nanoestructuras aumentó de 146 a 342 nm con el incremento en la concentración de glucosa (de 0.25 M a 1.0 M). La fracción volumétrica de la fase metálica no supera el 0.05 % del volumen total de la nanoestructura, mientras que la desviación estándar relativa de las muestras se mantuvo por debajo del 10 %. Respecto a la dispersión de las partículas, las muestras obtenidas con concentraciones de glucosa de 0.5 M y 1.0 M presentan cierto grado de agregación. En cambio, aquellas sintetizadas con una concentración baja (0.25 M) muestran partículas claramente separadas, con bordes definidos y sin uniones aparentes, lo que indica un control más eficaz en el crecimiento y una distribución más homogénea.

Comparando directamente los dos sets se puede concluir lo siguiente:

En el set 1, la presencia de iones de oro en la solución de crecimiento activa un mecanismo adicional de reducción inducido por la glucosa, lo que favorece la formación de núcleos más grandes y una deposición de carbono más pronunciada. Como consecuencia, se obtienen nanoestructuras con diámetros elevados (aproximadamente entre 398 y 1267 nm) y una mayor variabilidad en el tamaño de los núcleos, resultado de la coexistencia de procesos de nucleación homogénea y heterogénea.

Por otro lado, en el set 2 se emplea exclusivamente la adición de semillas preformadas, eliminando la presencia de iones de oro en la solución de crecimiento. En este caso, la formación de las nanoestructuras “núcleo-coraza” está estrictamente regida por la cantidad de semilla y la concentración de glucosa. Este enfoque permite obtener estructuras mucho más homogéneas,

evidenciado por un diámetro promedio que aumenta de 146 a 342 nm al incrementar la concentración de glucosa de 0.25 M a 1.0 M, junto con una desviación estándar relativa inferior al 10 % y una fracción volumétrica de la fase metálica muy baja (menos del 0.05 % del total).

En resumen, el set 2 ofrece una síntesis más controlada y reproducible, generando nanoestructuras de menor tamaño y con mayor uniformidad en comparación con el set 1, en el que la presencia de iones de oro conduce a una mayor variabilidad en el tamaño y a una deposición de carbono más marcada.

3.1.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Figura 3.11 a,b) muestra imágenes representativas obtenidas mediante STEM/HRTEM de la muestra 0.25 M-2.0 SS. En estas micrografías se observaron partículas esféricas con un núcleo claramente localizado en el centro. El diámetro externo de las partículas y el tamaño del núcleo son aproximadamente 155 y 12 nm, respectivamente. Al comparar el tamaño del núcleo con el diámetro promedio de las semillas de oro utilizadas, se puede concluir que estas partículas contienen un único núcleo en su estructura. El patrón de difracción de área selecta (SAED) mostrado en la Figura 3.11 c) revela la naturaleza amorfa de la coraza de carbono. Para confirmar la estructura tipo “núcleo-coraza”, se realizaron análisis de perfil de barrido lineal mediante ADF-STEM y EDX (Figura 3.11 d, e). Estos análisis revelaron el contraste Z característico de una estructura compuesta por un núcleo de alta densidad electrónica incrustado en una coraza más ligera. Adicionalmente, el perfil elemental de barrido lineal confirmó que el núcleo está compuesto de oro, mientras que la coraza está formada por carbono. Estos resultados demuestran que la incorporación de semillas de oro en la solución de glucosa conduce a la formación de nanoestructuras Au@C-NS con morfología uniforme y una distribución de tamaño estrecha incluso a altas concentraciones de glucosa.

3.1.3.3. Difracción de rayos X

Una vez confirmada la formación de estructuras tipo “núcleo-coraza” Au@C (Au@C-NS), se procedió al análisis mediante DRX. En la Figura 3.12 se muestran los patrones de difracción correspondientes al set 2. En todas las muestras se observa una banda ancha de intensidad variable a bajos ángulos (19° - 22°), atribuida a la reducción hidrotérmica de la glucosa a una temperatura relativamente baja (160°C). El análisis de esta banda permitió calcular una distancia entre planos de aproximadamente 4 Å. Este valor es mayor que la distancia

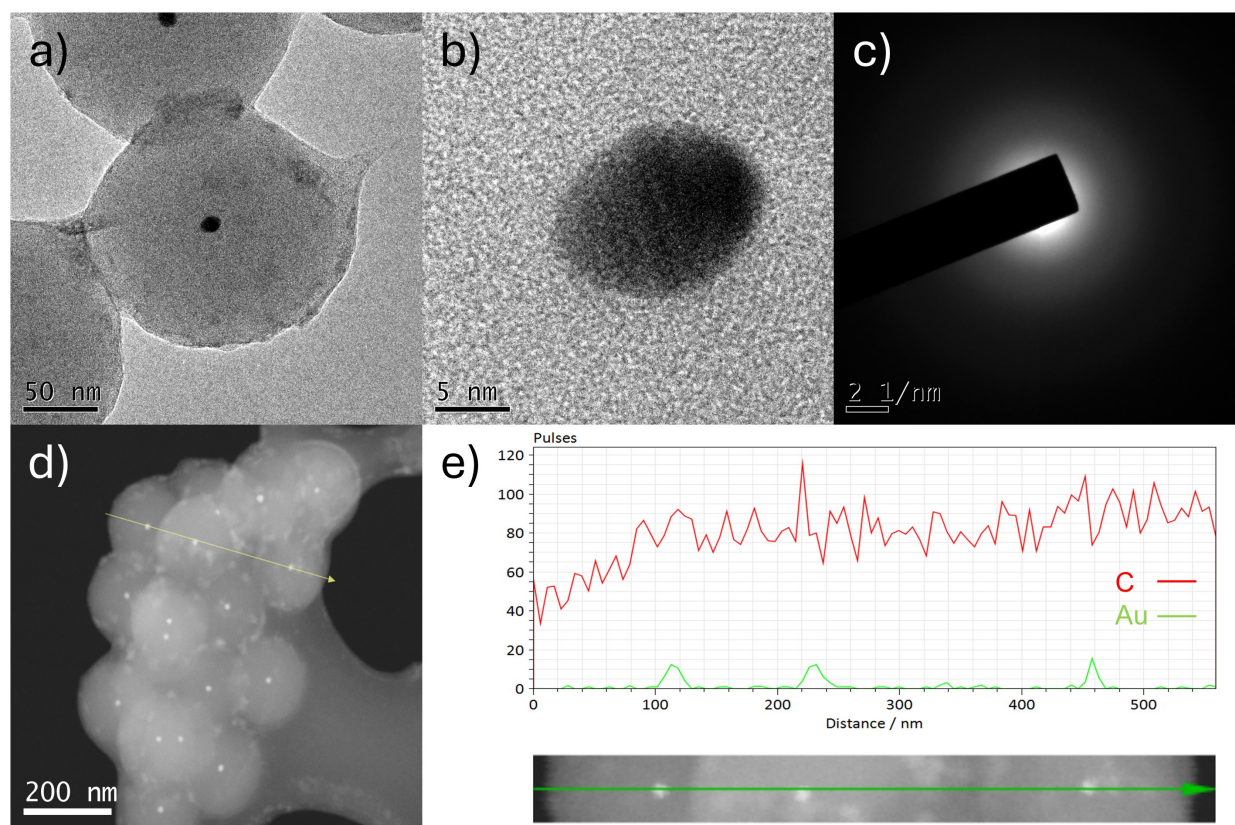


Figura 3.11: Caracterización de la muestra 0.25 M-2.0 SS mediante TEM: a), b) Imágenes STEM/HRTEM, c) patrón SAED, d) imagen ADF-STEM y e) perfil elemental de barrido lineal.

interplanar del grafito en su estado cristalino ($3.35 \text{ \AA}$) [125]. Este resultado confirma que tanto las esferas de carbono como las corazas de las estructuras “núcleo-coraza” están constituidas por una fase amorfa de carbono. Como era de esperarse, la intensidad de la señal incrementa con la concentración de glucosa.

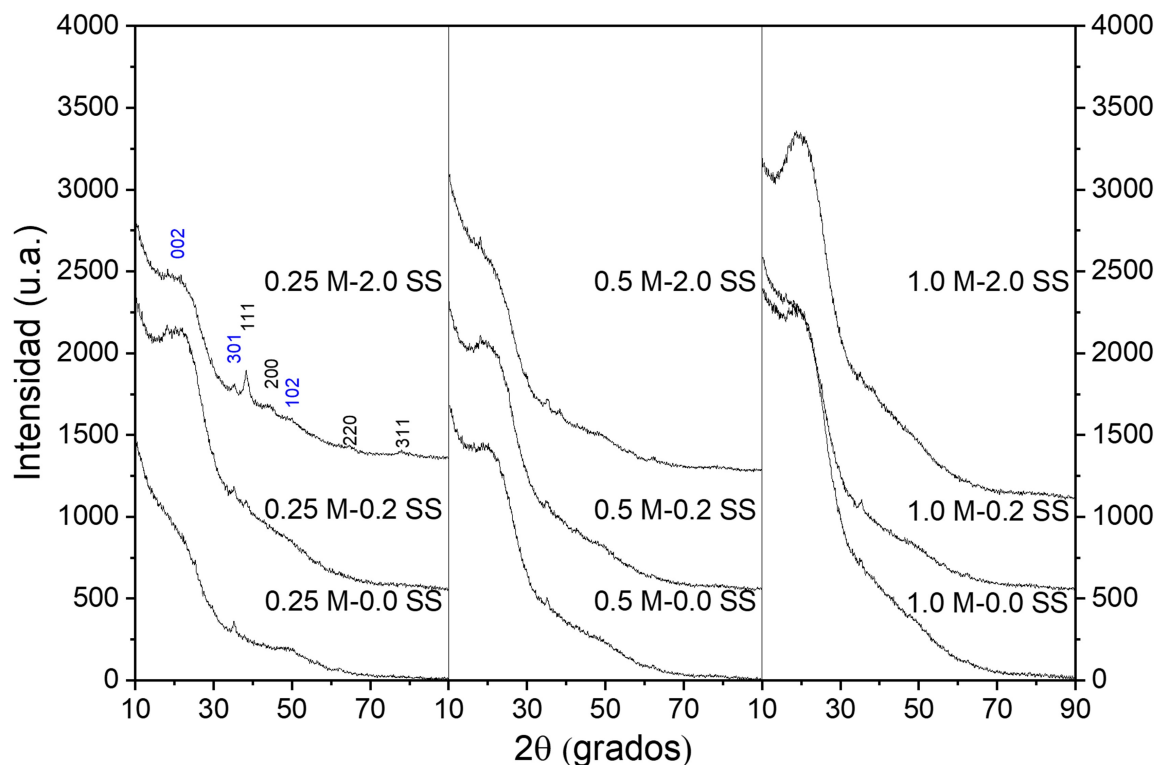


Figura 3.12: Patrones de difracción de rayos X de las Au@C-NS correspondientes al set 2.

Adicionalmente, en el patrón de difracción de rayos x de la muestra 0.25 M-2.0 SS se observan varias reflexiones localizadas en 38.2° , 44.6° , 64.7° y 78° , correspondientes a la fase de oro cristalino (c-Au), asociada al núcleo metálico de las nanoestructuras Au@C-NS. Sin embargo, a concentraciones más altas de glucosa, el incremento en el grosor de la coraza de carbono atenúa estas reflexiones debido a la dispersión de los fotones de rayos X dispersados en la fase amorfa, lo que impidió la detección de las reflexiones características del oro cúbico.

3.1.3.4. Espectroscopia Raman

Hasta el momento, mediante difracción de rayos X se ha determinado que la fase de carbón presente en las estructuras tipo “núcleo-coraza” Au@C-NS corresponde a una fase amorfa cuya intensidad incrementa en función de la concentración de glucosa utilizada. Dado que la carbonización hidrotermal se llevó a cabo a una baja temperatura (160 °C durante 5 horas), se asume que las corazas formadas están compuestas por partículas de naturaleza hidrofóbica en contacto con el núcleo de oro y estabilizadas por una superficie hidrofílica, parcialmente deshidratada y con un gran número de grupos funcionales [54]. Al respecto, es posible conocer los cambios que tienen lugar durante el tratamiento hidrotermal mediante el estudio de las formas alotrópicas del carbón presente en la coraza a partir de técnicas como la espectroscopia Raman [37], pues la información que se extrae de su análisis permite conocer el grado de grafitización que, a su vez, puede correlacionarse con los resultados de difracción de rayos X. En la Figura 3.13 se muestran los espectros Raman de las muestras del set 2. Todos los espectros muestran dos bandas anchas características ubicadas entre 1340 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} , identificadas como bandas D y G, respectivamente. Mientras que la banda D se asocia con el modo vibracional característico de los anillos de benceno condensados presentes en el carbón amorfo o desordenado, la banda G se atribuye a la vibración en el plano de los átomos de carbono con enlaces sp^2 en la red hexagonal 2D como en las láminas de grafito. Dado que la banda D no está presente en el grafito cristalino como en el caso de la banda G, la relación de intensidades I_D/I_G , conocida como grado de grafitización, es un indicador del grado de desorden de la fase de carbono. Adicionalmente, el análisis del perfil de estas bandas permite estimar el tamaño de cristalito [37, 126]. Para todas las muestras del set 2, el valor de I_D/I_G es superior a 0.7, lo que confirma la presencia de una fase de carbono con baja cristalinidad. Esta característica se ha asociado a bordes extendidos de la red o a una alta densidad de defectos atribuibles a la baja temperatura de carbonización [127]. El marcado ensanchamiento de ambas bandas indica que las esferas y corazas de carbono generadas mediante la carbonización hidrotermal de la glucosa están constituidas por una fase de carbono con orden de corto alcance. El tamaño lateral promedio estimado (L_a a partir de la relación I_D/I_G fue de aproximadamente 9 nm.

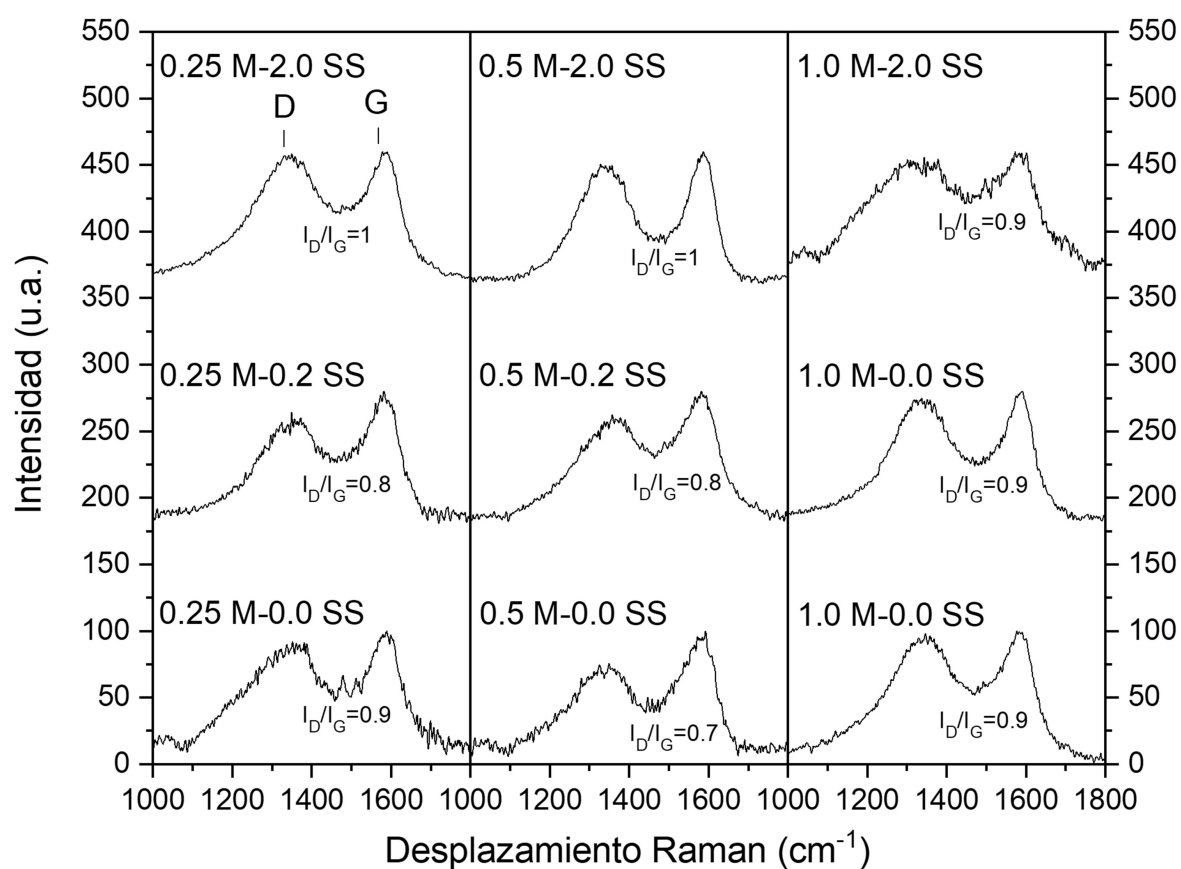


Figura 3.13: Espectros Raman de las estructuras tipo “Core-Shell” Au@C-NS obtenidas mediante carbonización hidrotermal.

3.1.4. Mecanismo de crecimiento de las estructuras Au@C-NS

El crecimiento de las nanoestructuras Au@C-NS sigue mecanismos específicos determinados por las condiciones experimentales, los cuales difieren entre el set 1 y el set 2.

En el set 1, cuando no se adicionan semillas preformadas, los núcleos de oro se forman mediante la reducción de iones metálicos en solución por efecto de la glucosa. Los átomos resultantes experimentan nucleación homogénea, un proceso que inicia aproximadamente a 70 °C. Este mecanismo genera núcleos con tamaños variables debido a fluctuaciones locales en la concentración de átomos de oro y la competencia entre nucleación y crecimiento. Cuando se adicionan semillas preformadas, la reducción de los iones de oro puede seguir un mecanismo alternativo: los iones se adsorben en la superficie de las semillas y posteriormente se reducen a átomos de oro [128], promoviendo un crecimiento dirigido a través de nucleación heterogénea. Este proceso, energéticamente más favorable que la nucleación homogénea, permite que el crecimiento de los núcleos comience a temperaturas más bajas, alrededor de 50 °C, como se observa en la Figura 3.7. Sin embargo, en este set ambos procesos (nucleación homogénea y heterogénea) ocurren simultáneamente, lo que genera núcleos de tamaños diversos, exacerbando la dispersión debido a las condiciones hidrotermales y a la disponibilidad desigual de iones metálicos en el medio.

La diversidad en los tamaños de los núcleos influye directamente en la deposición de carbono durante la carbonización hidrotermal. Los núcleos más grandes, al ofrecer mayor superficie, atraen más carbono y crecen más rápido, mientras que los más pequeños reciben menos material, incrementando la dispersión en el tamaño final de las estructuras núcleo-coraza. Este fenómeno se amplifica por la presencia de iones de oro en el medio, que catalizan la carbonización hidrotermal y favorecen una mayor deposición de carbono. Esto es evidente al comparar las muestras 0.5 M-0.0 SS de los sets 1 y 2 (ver Figura 3.14 a y b), donde las estructuras obtenidas en el set 1 son notablemente más grandes y con mayor dispersión debido al efecto combinado de los iones de oro y los mecanismos de nucleación múltiples.

Por otra parte, la carbonización hidrotermal de la glucosa ha sido un proceso ampliamente documentado en la síntesis de esferas de carbono [51]. En este proceso, una fracción menor de la glucosa se isomeriza a fructosa (Ec. 3.6) [129], la cual posteriormente puede deshidratarse para formar 5-hidroximetilfurfural (5-HMF). Sin embargo, la glucosa también puede deshidratarse directamente, siendo el 5-HMF el principal compuesto intermedio generado en estas condiciones (Ec. 3.7) [127].

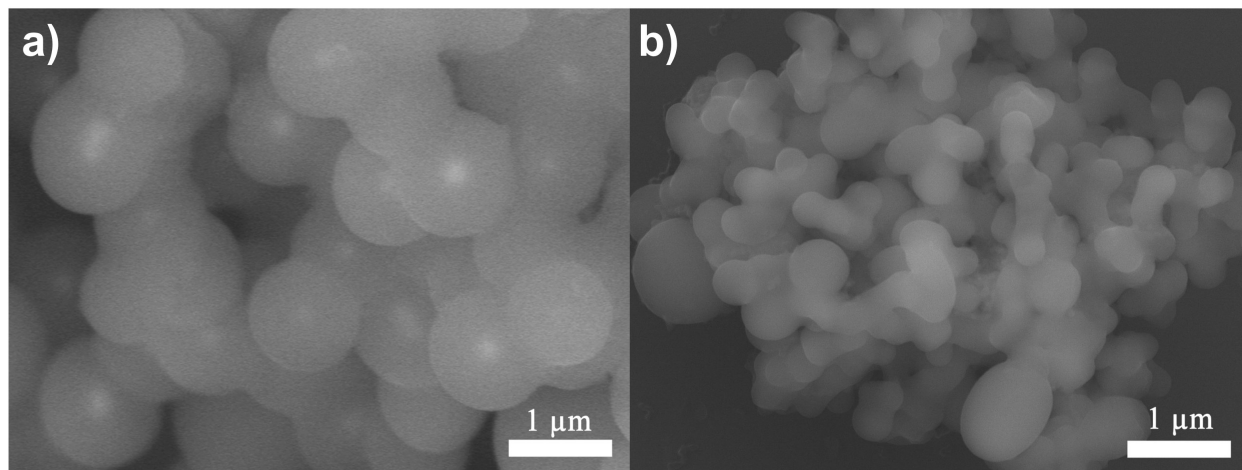


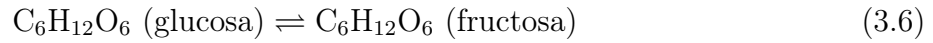
Figura 3.14: Imágenes SEM correspondientes a las muestras 0.5 M-0.0 SS de los sets: a) 1 y b) 2.

Durante esta descomposición, se generan subproductos como los ácidos levulínico y fórmico por rehidratación del HMF (Ec. 3.8) [130]. Estos compuestos y el propio HMF actúan como precursores en reacciones sucesivas de condensación aldólica, que dan lugar a oligómeros furánicos y eventualmente a huminas (Ec. 3.9) [131], las cuales posteriormente sufren procesos de policondensación y aromatización para formar carbono amorfo (Ec. 3.10).

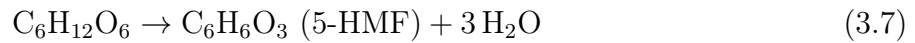
Cuando la concentración de estos oligómeros alcanza un punto crítico de sobresaturación, ocurre una nucleación súbita en la fase líquida, generando núcleos amorfos de carbono (Ec. 3.11) [132]. Estos núcleos crecen mediante la difusión y adhesión de monómeros y oligómeros presentes en la solución (Ec. 3.12) [133], formando esferas de carbono con una morfología característica tipo “núcleo-coraza” (Ec. 3.13) [134].

Cuando en el sistema se encuentran nanopartículas metálicas preformadas, como las de oro (Au), el proceso de nucleación y crecimiento puede ocurrir de forma preferencial sobre su superficie, mediante un mecanismo de nucleación heterogénea (Ec. 3.14). En este caso, los oligómeros formados durante la etapa de policondensación se adsorben en la superficie del oro, desplazando los ligandos estabilizantes (como citrato) (Ec. 3.15) [135] y permitiendo el crecimiento controlado y uniforme de la coraza carbonosa. Este enfoque facilita la formación de nanoestructuras bien definidas tipo Au@C, con una coraza amorfa de carbono envolviendo completamente el núcleo metálico. Este tipo de recubrimiento no solo mejora la dispersión y estabilidad de las nanopartículas, sino que también puede modificar sus propiedades ópticas, catalíticas o térmicas.

Reacción 1: Isomerización de glucosa a fructosa



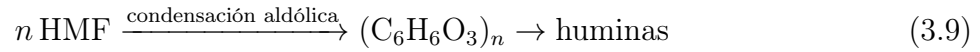
Reacción 2: Deshidratación de glucosa (o fructosa) a 5-HMF



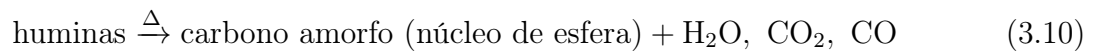
Reacción 3: Conversión de 5-HMF en subproductos por rehidratación



Reacción 4: Polimerización de HMF y formación de huminas



Reacción 5: Policondensación y aromatización de huminas (carbonización)



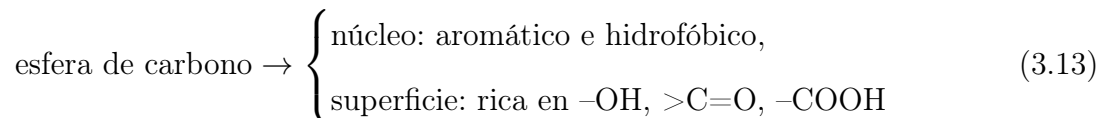
Reacción 6: Nucleación súbita (burst nucleation) al alcanzar la sobresaturación crítica



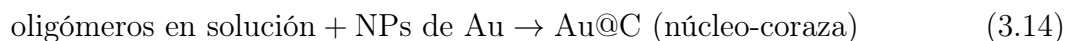
Reacción 7: Crecimiento por difusión y adhesión de monómeros



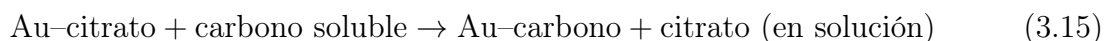
Reacción 8: Desarrollo de estructura núcleo-coraza en las esferas



Reacción 9: Nucleación heterogénea sobre nanopartículas de Au



Reacción 10: Desplazamiento de citrato por especies carbonosas en la superficie del oro



En el set 2 (ver Figura 3.15), que incluye únicamente glucosa y solución semilla, la nucleación de carbono amorfo ocurre en la interfaz líquido-sólido, favorecida por los numerosos sitios activos presentes en la superficie de las semillas de oro. Esto resulta en estructuras núcleo-coraza más homogéneas, con menor dispersión de tamaño, debido a una nucleación dirigida en las semillas metálicas. La presencia de citrato en la superficie de las nanopartículas de oro desempeña un papel estabilizador clave. Su débil energía de enlace facilita su desplazamiento por especies de carbono quimisorbidas generadas durante la carbonización de la glucosa [136, 137], evitando la nucleación secundaria o la agregación no deseada de partículas y protegiendo los núcleos metálicos de posibles daños térmicos [50].

En resumen, ambos sets producen estructuras núcleo-coraza mediante carbonización hidrotermal de la glucosa, pero presentan diferencias significativas en su formación y resultados. En el set 1, la presencia de iones de oro introduce un mecanismo adicional de reducción, lo que genera núcleos más grandes y de tamaños más variados, con una mayor deposición de carbono sobre estos. En contraste, el set 2 demuestra que el volumen de semilla y la concentración de glucosa son suficientes para formar estructuras más homogéneas, destacando la flexibilidad del método hidrotermal para adaptar las propiedades finales de las Au@C-NS según las condiciones experimentales.

Con base en lo anterior se propone que la monodispersidad característica de las Au@C-NS resulta de una alta tasa de nucleación de la fase amorfa de carbono en la interfaz líquido-sólido, impulsada por los numerosos sitios de nucleación presentes en la superficie de las semillas de oro incorporadas. La débil energía de enlace del ion citrato a las superficies metálicas favorece su desplazamiento por las especies de carbono quimisorbidas generadas durante la carbonización de la glucosa [136, 137]. Esta transición pasiva los sitios activos y evita la agregación no deseada de partículas debido a nucleación secundaria o homogénea [50]. De este modo, el crecimiento simultáneo en dirección radial de los núcleos de carbono adheridos da

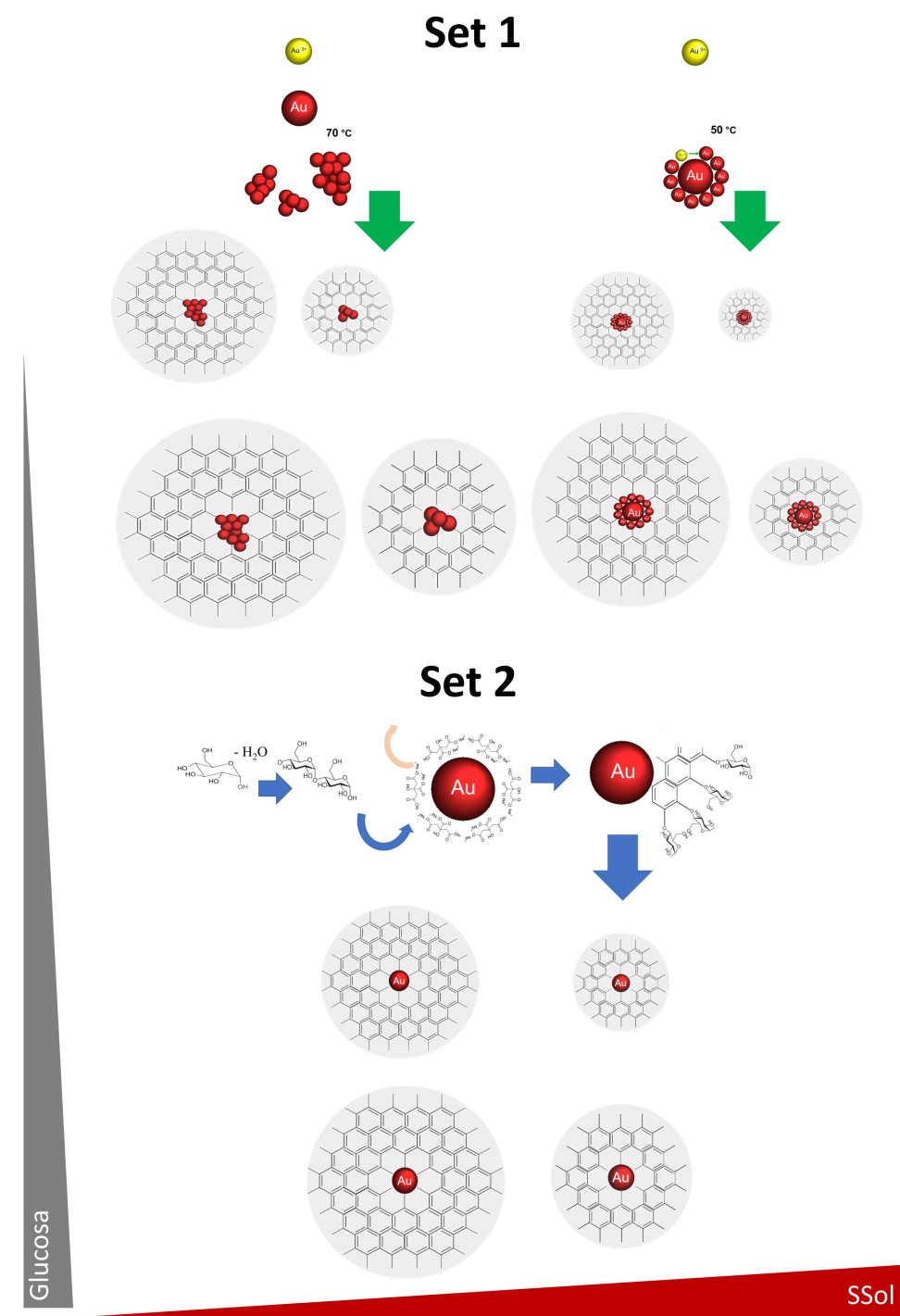


Figura 3.15: Mecanismo de formación de estructuras “núcleo-coraza” Au@C-NS usando glucosa como agente reductor y una cantidad variable de solución semilla.

lugar a nanoestructuras tipo “núcleo-coraza” bien centradas, que protegen a las nanopartículas de oro (Au-NPs) de posibles daños térmicos. Cabe resaltar que, el citrato desempeña un papel crucial en la obtención de las Au@C-NS, ya que estabiliza los coloides de oro [58], evitando que las semillas metálicas se aglomeren durante el tratamiento hidrotermal, mientras se forma la coraza amorfa de carbono.

3.1.5. Difusividad térmica de nanofluidos basados en Au@C-NS

En la Figura 3.16 se presentan las curvas de decaimiento obtenidas mediante la técnica de lente térmica, en conjunto con los ajustes de datos correspondientes a nanofluidos basados en Au-NPs y Au@C-NS. En el sistema experimental empleado, un láser de excitación Ar^+Xe (534 nm, 40 mW) se enfoca mediante una lente convergente de 10 cm y atraviesa una cubeta de 1 cm que contiene la muestra, luego de pasar por un obturador con un tiempo de apertura inferior a 1 ms. Posteriormente, un segundo láser de prueba He-Ne (632 nm, 1 mW) es ligeramente desfocado mediante una lente de 25 cm y atraviesa la misma región del espécimen. Los haces tienen diámetros de $\omega_e = 49 \mu\text{m}$ para el haz de excitación y $\omega_p = 181 \mu\text{m}$ para el de prueba. La señal proveniente de la muestra se recoge con un fotodiodo, utilizando un filtro espacial y un orificio de pinhole para asegurar que se detecte únicamente la luz del haz de prueba y concentrar la señal en el centro del detector. Esta señal se registra y se decodifica mediante un software LabVIEW. El sistema se calibró utilizando agua destilada, cuya difusividad térmica es conocida ($14.08 \pm 0.09 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$); a partir de la ecuación de referencia se ajusta la señal TL (mediante un ajuste exponencial decreciente) y se obtienen los parámetros θ y t_c asociados a la energía fototérmica y al tiempo característico del decaimiento, lo que permite calcular cuantitativamente la difusividad térmica de la muestra.

La Figura 3.17 muestra cómo la difusividad térmica (D) varía en función de la concentración de partículas η_{seed} de los nanofluidos. Los resultados demuestran que incluso a bajas concentraciones de partículas, ambos tipos de nanofluidos presentan valores de (D) superiores al del agua pura ($14.08 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Además, se observó un incremento en (D) conforme aumenta con η_{seed} , siendo este efecto más evidente a una concentración de $285 \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$, donde los nanofluidos a base de Au@C-NS alcanzaron un valor de (D) de $18.50 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, superando a los nanofluido a base de Au-NPs, que presentan un valor de $16.88 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este comportamiento es consistente con estudios previos sobre nanofluidos acuosos de Ag y SiO_2 [86, 138].

El efecto de la concentración de partículas sobre la difusividad térmica está influenciado

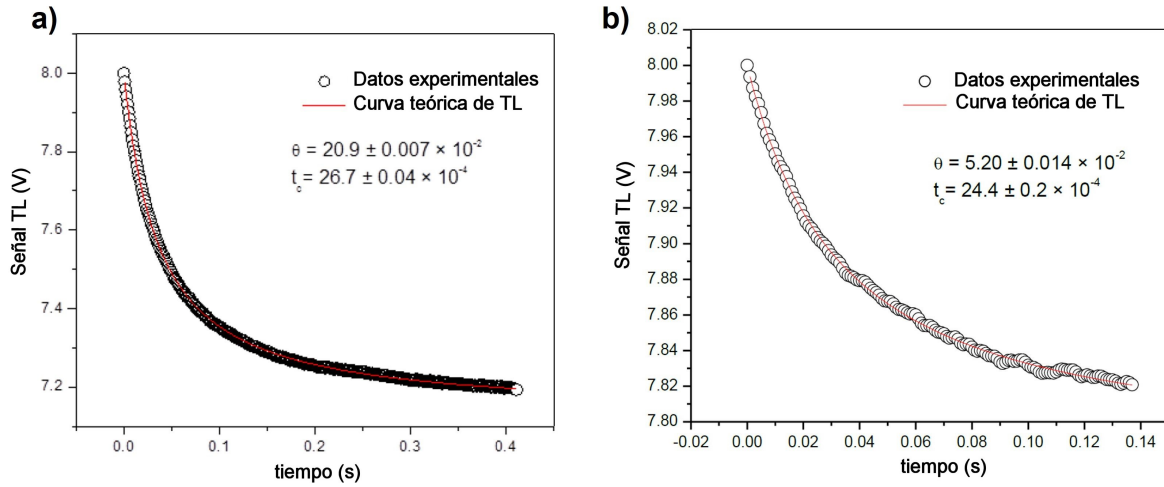


Figura 3.16: Curvas de decaimiento y ajuste de datos de nanofluidos basados en a) Au-NPs y b) Au@C-NS.

por diversos factores, incluidas las propiedades físicas intrínsecas de las nanopartículas dispersas y las características del fluido base [139]. Una posible explicación para el incremento en (D) observado en ambos nanofluidos radica en un aumento de la conductividad térmica efectiva (k) , resultado de la fracción volumétrica de las partículas dispersas. Asimismo, es probable que la capacidad calorífica específica (c) de los nanofluidos disminuya debido a la introducción de una fase sólida con un menor (c) en comparación con el agua. Estos dos efectos, combinados, favorecen un transporte de calor más eficiente dentro del sistema, sin alterar significativamente la densidad de los nanofluidos [86, 87]. Sin embargo, aunque la fracción volumétrica de las partículas explica en parte la relación entre η_{seed} y (D) , no justifica completamente la diferencia entre los nanofluidos basados en Au-NPs y Au@C-NS. Dado que (D) está vinculado a la resistencia superficial, es de esperarse que los nanofluidos que contienen Au-NPs, que poseen mayor relación superficie-volumen, sean más efectivos en la disipación de calor que los nanofluidos con Au@C-NS [140]. No obstante, investigaciones previas sobre estructuras tipo “núcleo-coraza” identificaron que la transferencia de calor entre materiales metálicos y no metálicos es promovida por interacciones fonón-fonón e interacción electrón-fonón [141]. Estas interacciones podrían estar ocurriendo en la interfaz oro-carbono de las Au@C-NS, mejorando el transporte energético dentro de la nanoestructura y, por ende, las propiedades térmicas de estos nanofluidos [141]. Por lo tanto, la coraza de carbono en las Au@C-NS no solo actúa como una barrera física que impide la aglomeración de las nanopartículas de oro (Au-NPs),

sino que también desempeña un rol activo en el mecanismo de transporte de calor. A pesar de estos hallazgos, se requieren más datos experimentales sobre nanofluidos que contengan distintos tipos de nanoestructuras “núcleo-coraza” y el desarrollo de modelos teóricos detallado para comprender plenamente el mecanismo subyacente.

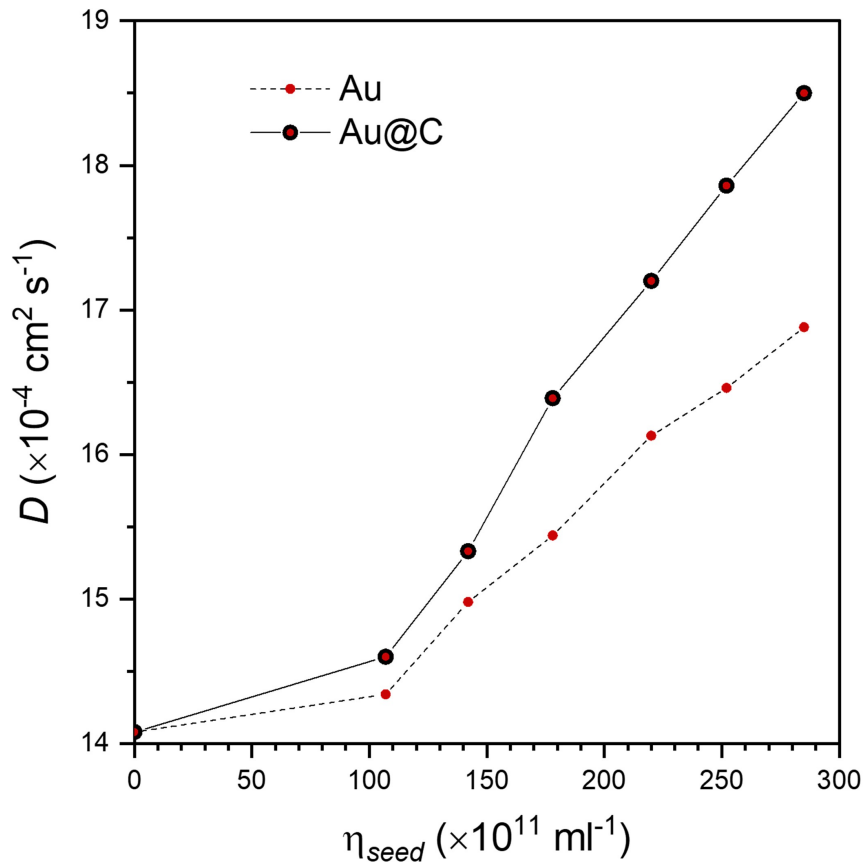


Figura 3.17: Difusividad térmica de los nanofluidos en solución acuosa basados en Au-NPs y Au@C-NS bajo diferentes concentraciones de partícula η_{seed} .

4 | Conclusiones

Las principales conclusiones de esta tesis doctoral son las siguientes:

1. La carbonización hidrotermal asistida por semilla permitió la síntesis de nanoestructuras tipo “núcleo-coraza” Au@C-NS al promover la nucleación heterogénea y crecimiento radial uniforme de las partículas.

2. La caracterización morfológica y estructural mediante SEM y TEM confirmó la formación de estructuras núcleo-coraza bien definidas, constituidas por núcleos de oro densos rodeados por una coraza amorfa de carbono. Las estructuras del set 2 alcanzaron mayor homogeneidad, con desviaciones estándar relativas inferiores al 10 %, aunque se observó aglomeración a concentraciones elevadas de glucosa.

3. Los análisis de DRX, espectroscopia Raman y SAED, revelaron que la fase de carbono en las nanoestructuras era predominantemente amorfa. Además se observó que el espesor de la coraza aumentó con la concentración de glucosa, llegando a ocultar las reflexiones de oro en los patrones de DRX.

4. Los mecanismos de formación de las nanoestructuras núcleo-coraza difieren significativamente entre los sets. En el set 1, la presencia de iones de oro introdujo un mecanismo de reducción adicional que resultó en núcleos más grandes, con mayor variabilidad en sus tamaños y una deposición de carbono más prominente. Por otro lado, el set 2 demostró que el control del volumen de semilla y la concentración de glucosa son suficientes para obtener estructuras homogéneas, evidenciando la versatilidad del método hidrotermal para ajustar las propiedades finales de las Au@C-NS en función de las condiciones experimentales.

5. La cantidad de semilla se identificó como el factor más determinante para controlar el tamaño y la monodispersidad de las nanoestructuras, independientemente de la concentración de glucosa utilizada. La menor polidispersidad se obtuvo a bajas concentraciones de glucosa y un volumen máximo de semillas de Au.

6. Los nanofluidos preparados con Au@C-NS mostraron un aumento en la difusividad térmica con la concentración de partículas. Este incremento se atribuyó a la mejora de la conductividad térmica efectiva y a la contribución activa de la coraza de carbono en el transporte de calor.

Estas conclusiones resaltan la importancia de los parámetros de síntesis y el uso de semillas para controlar las propiedades finales de las nanoestructuras, abriendo la puerta a aplicaciones potenciales en sistemas catalíticos y en nanofluidos térmicos.

Bibliografía

- [1] Paul-Henry Haumesser. *Nucleation and growth of metals*. Elsevier, 2016.
- [2] Pablo Albacete, Mehrdad Asgari, Yue Yang, Ali N. Al-Shanks, and David Fairen-Jimenez. Self-Shaping Monolithic Reticular Materials: Ingredients for Success. *Advanced Functional Materials*, 34(43):1–14, oct 2024.
- [3] Anthony R. West. *Solid State Chemistry and Its Applications Anthony R. West*. Wiley, 1991.
- [4] Larkin Peter. *Infrared and Raman Spectroscopy : Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier., 2011.
- [5] Sulabha K Kulkarni and Sulabha K Kulkarni. *Nanotechnology: principles and practices*. Springer, 2015.
- [6] Panikkanvalappil R Sajanlal, Theruvakkattil S Sreeprasad, Akshaya K Samal, and Thallappil Pradeep. Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions. *Nano reviews*, 2(1):5883, 2011.
- [7] Yongsheng Li and Jianlin Shi. Hollow-structured mesoporous materials: chemical synthesis, functionalization and applications. *Advanced Materials*, 26(20):3176–3205, 2014.
- [8] Andreas Walther and Axel HE Muller. Janus particles: synthesis, self-assembly, physical properties, and applications. *Chemical reviews*, 113(7):5194–5261, 2013.
- [9] Guodong Li and Zhiyong Tang. Noble metal nanoparticle@ metal oxide core/yolk-shell nanostructures as catalysts: recent progress and perspective. *Nanoscale*, 6(8):3995–4011, 2014.
- [10] Rahul Purbia and Santanu Paria. Yolk/shell nanoparticles: classifications, synthesis, properties, and applications. *Nanoscale*, 7(47):19789–19873, 2015.

-
- [11] Zhixing Gan, Zhihui Chen, Lizhe Liu, Lifa Zhang, Wenguang Tu, and Yushen Liu. Highly Efficient Solar-Driven Photothermal Performance in Au-Carbon Core-Shell Nanospheres. *Solar RRL*, 1(3-4):1600032, 2017.
- [12] CM Cui, XH Guo, YM Geng, TT Dang, Gang Xie, SP Chen, and FQ Zhao. Facile one-pot synthesis of multi-yolk-shell Bi@C nanostructures by the nanoscale Kirkendall effect. *Chemical Communications*, 51(45):9276–9279, 2015.
- [13] Hongjing Wang, Dandan Yang, Songliang Liu, Shuli Yin, Hongjie Yu, You Xu, Xiaonian Li, Ziqiang Wang, and Liang Wang. Cage-bell structured Pt@N-doped hollow carbon sphere for oxygen reduction electrocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 409:128101, 2021.
- [14] Yan-Hong Gao, Nian-Chun Zhang, Yu-Wen Zhong, Huai-Hong Cai, and Ying-liang Liu. Preparation and characterization of antibacterial Au/C core-shell composite. *Applied surface science*, 256(22):6580–6585, 2010.
- [15] Jeong Yeon Kim, Suk Bon Yoon, and Jong-Sung Yu. Fabrication of nanocapsules with Au particles trapped inside carbon and silica nanoporous shells. *Chemical Communications*, 3(6):790–791, mar 2003.
- [16] Haibo Li, Wenjun Kang, Baojuan Xi, Yan Yan, Huiyun Bi, Yongchun Zhu, and Yitai Qian. Thermal synthesis of Cu@carbon spherical core-shell structures from carbonaceous matrices containing embedded copper particles. *Carbon*, 48(2):464–469, 2010.
- [17] Ahmed Mohamed El-Toni, Mohamed A Habila, Joselito Puzon Labis, Zeid A ALOthman, Mansour Alhoshan, Ahmed A Elzatahry, and Fan Zhang. Design, synthesis and applications of core-shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures. *Nanoscale*, 8(5):2510–2531, 2016.
- [18] Evgeny Butovsky, Alexander Irzh, Boris Markovsky, and Aharon Gedanken. Synthesis of metal-carbon core-shell nanoparticles by RAPET (Reaction under Autogenic Pressure at Elevated Temperatures). *New Journal of Chemistry*, 36(1):155–160, 2012.
- [19] Yuan-You Wang, Ying Shu, Jing Xu, and Huan Pang. Facile one-step synthesis of Ag@CeO₂ core-shell nanospheres with efficient catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol. *CrystEngComm*, 19(4):684–689, 2017.
- [20] Minsuk Kim, Kwonnam Sohn, Hyon Bin Na, and Taeghwan Hyeon. Synthesis of
-

- nanorattles composed of gold nanoparticles encapsulated in mesoporous carbon and polymer shells. *Nano Letters*, 2(12):1383–1387, 2002.
- [21] Fanjun Kong, Zhengsi Han, Shi Tao, and Bin Qian. Core-shell structured SnSe@C microrod for Na-ion battery anode. *Journal of Energy Chemistry*, 55:256–264, 2021.
- [22] Xiaoming Sun, Junfeng Liu, and Yadong Li. Oxides@C core-shell nanostructures: One-pot synthesis, rational conversion, and Li storage property. *Chemistry of Materials*, 18(15):3486–3494, 2006.
- [23] Gourab Bhattacharjee and Biswarup Satpati. Synthesis of core-shell nanocubes for higher SERS enhancement. In *AIP Conference Proceedings*, volume 2115, page 030086. AIP Publishing LLC, 2019.
- [24] Lina Kong, Wei Chen, Dekun Ma, Yun Yang, Sensen Liu, and Shaoming Huang. Size control of Au@Cu₂O octahedra for excellent photocatalytic performance. *Journal of Materials Chemistry*, 22(2):719–724, 2012.
- [25] Tianyu Yang, Jian Liu, Yao Zheng, Michael J Monteiro, and Shi Zhang Qiao. Facile Fabrication of Core-Shell-Structured Ag@Carbon and Mesoporous Yolk-Shell-Structured Ag@Carbon@Silica by an Extended Stöber Method. *Chemistry—A European Journal*, 19(22):6942–6945, 2013.
- [26] S Paria et al. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical reviews*, 112(4):2373–2433, 2011.
- [27] Rui Liu and Rodney D Priestley. Rational design and fabrication of core-shell nanoparticles through a one-step/pot strategy. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(18):6680–6692, 2016.
- [28] Hao Tian, Ji Liang, and Jian Liu. Nanoengineering carbon spheres as nanoreactors for sustainable energy applications. *Advanced Materials*, 31(50):1903886, 2019.
- [29] Geon Dae Moon. Yolk-shell nanostructures: Syntheses and applications for lithium-ion battery anodes. *Nanomaterials*, 10(4):675, 2020.
- [30] Meiwen Wang, Yash Boyjoo, Jian Pan, Shaobin Wang, and Jian Liu. Advanced yolk-shell nanoparticles as nanoreactors for energy conversion. *Chinese Journal of Catalysis*, 38(6):970–990, 2017.
- [31] Jian Liu, Shi Zhang Qiao, Jun Song Chen, Xiong Wen David Lou, Xianran Xing, and
-

- Gao Qing Max Lu. Yolk/shell nanoparticles: new platforms for nanoreactors, drug delivery and lithium-ion batteries. *Chemical Communications*, 47(47):12578–12591, 2011.
- [32] Nan Zhang, Xianzhi Fu, and Yi-Jun Xu. A facile and green approach to synthesize Pt@CeO₂ nanocomposite with tunable core-shell and yolk-shell structure and its application as a visible light photocatalyst. *Journal of Materials Chemistry*, 21(22):8152–8158, 2011.
- [33] Jun-Yan Gong, Shu-Hong Yu, Hai-Sheng Qian, Lin-Bao Luo, and Tan-Wei Li. PVA-assisted hydrothermal synthesis of copper@carbonaceous submicrocables: thermal stability, and their conversion into amorphous carbonaceous submicrotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(6):2490–2496, 2007.
- [34] Pablo M Arnal, Massimiliano Comotti, and Ferdi Schüth. High-temperature-stable catalysts by hollow sphere encapsulation. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(48):8224–8227, 2006.
- [35] José Luis Montaña-Priede, João Paulo Coelho, Andrés Guerrero-Martínez, Ovidio Peña-Rodríguez, and Umapada Pal. Fabrication of Monodispersed Au@SiO₂ Nanoparticles with Highly Stable Silica Layers by Ultrasound-Assisted Stöber Method. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(17):9543–9551, 2017.
- [36] Jian Qi, Jie Chen, Guodong Li, Shunxing Li, Yan Gao, and Zhiyong Tang. Facile synthesis of core-shell Au@CeO₂ nanocomposites with remarkably enhanced catalytic activity for CO oxidation. *Energy & Environmental Science*, 5(10):8937–8941, 2012.
- [37] Seyedeh Mozhgan Seyed-Talebi, Iraj Kazeminezhad, and Manijeh Nematpour. Colloidal carbon N-arylation reaction. *Journal of Catalysis*, 361(C):339–346, may 2018.
- [38] Jiu-ju Feng, Pei-pei Zhang, Ai-jun Wang, Qi-chen Liao, Jun-lan Xi, and Jian-rong Chen. One-step synthesis of monodisperse polydopamine-coated silver core – shell nanostructures for enhanced photocatalysis w. *New J. Chem.*, pages 148–154, 2012.
- [39] Weitao Wang, Guodong Ding, Tao Jiang, Peng Zhang, Tianbin Wu, and Buxing Han. Facile one-pot synthesis of V_xO_y@C catalysts using sucrose for the direct hydroxylation of benzene to phenol. *Green Chemistry*, 15(5):1150, 2013.
- [40] Yuxin Zhao, Ying Zhang, Yanpeng Li, and Zifeng Yan. A flexible chemical vapor
-

- deposition method to synthesize copper@carbon core-shell structured nanowires and the study of their structural electrical properties. *New Journal of Chemistry*, 36(5):1161, 2012.
- [41] H. Lange, M. Sioda, A. Huczko, Y.Q. Zhu, H.W. Kroto, and D.R.M. Walton. Nanocarbon production by arc discharge in water. *Carbon*, 41(8):1617–1623, 2003.
- [42] Vinod Singh, B. R. Mehta, Saurabh K. Sengar, Olesia M. Karakulina, Joke Hadermann, and Akshey Kaushal. Achieving independent control of core diameter and carbon shell thickness in Pd-C core-shell nanoparticles by gas phase synthesis. *Nanotechnology*, 28(29):295603, jul 2017.
- [43] Zhongxun Xiu, Haiyong Wang, Chiliu Cai, Changzhi Li, Long Yan, Chenguang Wang, Wenzhi Li, Haosheng Xin, Changhui Zhu, Qi Zhang, Qiying Liu, and Longlong Ma. Ultrafast Glycerol Conversion to Lactic Acid over Magnetically Recoverable Ni–NiOx@C Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(21):9912–9925, may 2020.
- [44] Yi Lu, Zhenping Zhu, and Zhenyu Liu. Carbon-encapsulated Fe nanoparticles from detonation-induced pyrolysis of ferrocene. *Carbon*, 43(2):369–374, 2005.
- [45] Maria Magdalena Titirici and Markus Antonietti. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chemical Society Reviews*, 39(1):103–116, 2010.
- [46] Mingbo Wu, Jun Liu, Minghui Tan, Zhongtao Li, Wenting Wu, Yanpeng Li, Huaiping Wang, Jingtang Zheng, and Jieshan Qiu. Facile hydrothermal synthesis of SnO₂/C microspheres and double layered core-shell SnO₂ microspheres as anode materials for Li-ion secondary batteries. *RSC Adv.*, 4(48):25189–25194, 2014.
- [47] Sudipa Panigrahi, Soumen Basu, Snigdhamayee Praharaj, Surojit Pande, Subhra Jana, Anjali Pal, Sujit Kumar Ghosh, and Tarasankar Pal. Synthesis and Size-Selective Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Study on Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(12):4596–4605, mar 2007.
- [48] Wenjun Kang, Haibo Li, Yan Yan, Peipei Xiao, Lingling Zhu, Kaibin Tang, Yongchun Zhu, and Yitai Qian. Worm-Like Palladium/Carbon Core-Shell Nanocomposites: One-Step Hydrothermal Reduction-carbonization Synthesis and Electrocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(14):6250–6256, apr 2011.
-

-
- [49] Chuyang Chen, Xudong Sun, Xuchuan Jiang, Dun Niu, Aibing Yu, Zhigang Liu, and Ji Guang Li. A two-step hydrothermal synthesis approach to monodispersed colloidal carbon spheres. *Nanoscale Research Letters*, 4(9):971–976, 2009.
- [50] Xiaoming Sun and Yadong Li. Ag@C core/shell structured nanoparticles: Controlled synthesis, characterization, and assembly. *Langmuir*, 21(13):6019–6024, 2005.
- [51] Xiaoming Sun and Yadong Li. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(5):597–601, jan 2004.
- [52] Niki Baccile, Guillaume Laurent, Florence Babonneau, Franck Fayon, Maria Magdalena Titirici, and Markus Antonietti. Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS ^{13}C NMR investigations. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(22):9644–9654, 2009.
- [53] Bo Hu, Kan Wang, Liheng Wu, Shu Hong Yu, Markus Antonietti, and Maria Magdalena Titirici. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass. *Advanced Materials*, 22(7):813–828, 2010.
- [54] P. N. Bhagat, K. R. Patil, D. S. Bodas, and K. M. Paknikar. Hydrothermal synthesis and characterization of carbon nanospheres: a mechanistic insight. *RSC Advances*, 5(73):59491–59494, 2015.
- [55] Pengxiang Zhao, Xingwen Feng, Deshun Huang, Guiying Yang, and Didier Astruc. Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles. *Coordination Chemistry Reviews*, 287:114–136, mar 2015.
- [56] Rahul Purbia and Santanu Paria. Yolk/shell nanoparticles: classifications, synthesis, properties, and applications. *Nanoscale*, 7(47):19789–19873, 2015.
- [57] John Turkevich, Peter Cooper Stevenson, and James Hillier. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11(03):55, 1951.
- [58] G. Frens. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature Physical Science*, 241(105):20–22, jan 1973.
- [59] Wenxin Niu, Ling Zhang, and Guobao Xu. Seed-mediated growth of noble metal nanocrystals: crystal growth and shape control. *Nanoscale*, 5(8):3172, 2013.
-

-
- [60] Chuanbo Gao, James Goebel, and Yadong Yin. Seeded growth route to noble metal nanostructures. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(25):3898, 2013.
- [61] Chuanbo Gao, John Vuong, Qiao Zhang, Yiding Liu, and Yadong Yin. One-impact of impact of seeded growth of Au nanoparticle impact of with widely tunable impact of impact of. *Nanoscale*, 4(9), 2012.
- [62] Tang Tsz Loong, Hamidon Salleh, Amir Khalid, and Hasan Koten. Thermal performance evaluation for different type of metal oxide water based nanofluids. *Case Studies in Thermal Engineering*, 27(June):101288, 2021.
- [63] Neus G. Bastús, Joan Comenge, and Víctor Puntès. Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. *Langmuir*, 27(17):11098–11105, sep 2011.
- [64] Weinan Leng, Paramjeet Pati, and Peter J. Vikesland. Room temperature seed mediated growth of gold nanoparticles: mechanistic investigations and life cycle assesment. *Environmental Science: Nano*, 2(5):440–453, 2015.
- [65] Wolfgang Haiss, Nguyen T K Thanh, Jenny Aveyard, and David G Fernig. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. *Analytical Chemistry*, 79(11):4215–4221, jun 2007.
- [66] Luz Karime Gil-Herrera, Álvaro Blanco, Beatriz H. Juárez, and Cefe López. Seeded Synthesis of Monodisperse Core-Shell and Hollow Carbon Spheres. *Small*, 12(32):4357–4362, aug 2016.
- [67] Feliciano Freixedas Grases, A Bauzá Costa, and O Söhnel. *Cristalización en disolución*. Reverté, 2000.
- [68] J.W. Mullin. *Crystallization*. Elsevier, fourth edition, 2001.
- [69] Jisoo Lee, Jiwoong Yang, Soon Gu Kwon, and Taeghwan Hyeon. Nonclassical nucleation and growth of inorganic nanoparticles. *Nature Reviews Materials*, 1(8):16034, aug 2016.
- [70] Victor K. Lamer and Robert H. Dinegar. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11):4847–4854, nov 1950.
- [71] Victor K. La Mer. Nucleation in Phase Transitions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(6):1270–1277, jun 1952.
-

-
- [72] Nguyen T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chemical Reviews*, 114(15):7610–7630, aug 2014.
- [73] Jörg Polte. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective. *CrystEngComm*, 17(36):6809–6830, 2015.
- [74] Shunzhi Wang, C. Michael McGuirk, Andrea D’Aquino, Jarad A. Mason, and Chad A. Mirkin. Metal–Organic Framework Nanoparticles. *Advanced Materials*, 30(37):1800202, sep 2018.
- [75] Jing Li, Yiqun Zheng, Jie Zeng, and Younan Xia. Controlling the size and morphology of Au@Pd core-shell nanocrystals by manipulating the kinetics of seeded growth. *Chemistry - A European Journal*, 18(26):8150–8156, 2012.
- [76] Gongguo Zhang, Yanyun Ma, Feng Liu, Xiaowei Fu, Xiaoqian Luan, Fengli Qu, Maochang Liu, and Yiqun Zheng. Seeded Growth of Au@PdAg Alloy Core-Shell Nano-Dendrites with Tunable Size and Composition. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2021(2):156–165, 2021.
- [77] Akshaya K. Samal, Lakshminarayana Polavarapu, Sergio Rodal-Cedeira, Luis M. Liz-Marzán, Jorge Pérez-Juste, and Isabel Pastoriza-Santos. Size Tunable Au@Ag Core–Shell Nanoparticles: Synthesis and Surface-Enhanced Raman Scattering Properties. *Langmuir*, 29(48):15076–15082, dec 2013.
- [78] Lin-Bao Luo, Shu-Hong Yu, Hai-Sheng Qian, and Jun-Yan Gong. Large scale synthesis of uniform silver@carbon rich composite (carbon and cross-linked PVA) sub-microcables by a facile green chemistry carbonization approach. *Chemical Communications*, page 793, 2006.
- [79] Jun Zhou, Ling Xu, Jiali Sun, Diping He, and Huan Jiao. Yolk–shell Au@CeO₂ microspheres: Synthesis and application in the photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Surface and Coatings Technology*, 271:119–126, jun 2015.
- [80] Jimmy C. Yu, Xianluo Hu, Quan Li, Zhi Zheng, and Yeming Xu. Synthesis and Characterization of Core-Shell Selenium/Carbon Colloids and Hollow Carbon Capsules. *Chemistry - A European Journal*, 12(2):548–552, jan 2006.
- [81] Joongoo Lee, Ji Chan Park, and Hyunjoon Song. A Nanoreactor framework of a
-

- Au@SiO₂ yolk/shell structure for catalytic reduction of p-nitrophenol. *Advanced Materials*, 20(8):1523–1528, 2008.
- [82] Fang-hsin Lin and Ruey-an Doong. Catalytic nanoreactors of Au@Fe₃O₄ yolk-shell nanostructures with various au sizes for efficient nitroarene reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(14):7844–7853, 2017.
- [83] Shili Xiao, Weilin Xu, Hui Ma, and Xu Fang. Size-tunable Ag nanoparticles immobilized in electrospun nanofibers: synthesis, characterization, and application for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *RSC Adv.*, 2(1):319–327, 2012.
- [84] R. Fenger, E. Fertitta, H. Kirmse, A. F. Thünemann, and K. Rademann. Size dependent catalysis with CTAB-stabilized gold nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(26):9343, 2012.
- [85] Divya Rajan, Frincy Francis, Minu Pius, and Santhi Ani Joseph. Thermal diffusivity measurement of Fe₂O₃-Au nanofluid composite using thermal lens technique. *Materials Today: Proceedings*, nov 2023.
- [86] Angel Netzahual-Lopantzi, José Francisco Sánchez-Ramírez, Gloria Saab-Rincón, and José Luis Jiménez-Pérez. Thermal diffusivity monitoring during the stages of formation of core-shell structures of SiO₂@Au. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 126(5), 2020.
- [87] Ángel Netzahual-Lopantzi, José Francisco Sánchez-Ramírez, José Luis Jiménez-Pérez, Delfino Cornejo-Monroy, Genaro López-Gamboa, and Zormy Nacary Correa-Pacheco. Study of the thermal diffusivity of nanofluids containing SiO₂ decorated with Au nanoparticles by thermal lens spectroscopy. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 125(9):1–9, 2019.
- [88] Irina Oshina and Janis Spigulis. Beer-lambert law for optical tissue diagnostics: current state of the art and the main limitations. *Journal of Biomedical Optics*, 26(10):100901, October 2021.
- [89] D.A. Skoog, S.R. Crouch, and F.J. Holler. *Principios de Análisis Instrumental*. Editorial Félix Varela, 2008.
- [90] Douglas A Skoog, F James Holler, and Timothy A Nieman. *Principios de Análisis Instrumental - Skoog, Holler, Nieman (5ta Edición).pdf*, 2004.
-

-
- [91] Glenn; M.Sallee Eugene H.Brown. *Química Cuantitativa*. Reverté., España, 1967.
- [92] Yang Leng. *MATERIALS Introduction to Microscopic*. John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [93] Joseph I Goldstein, Dale E Newbury, Joseph R Michael, Nicholas W.M. Ritchie, John Henry J Scott, and David C Joy. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer New York, New York, 2018.
- [94] Dale Newbury, David Joy, Charles Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Joseph Michael, Joseph Goldstein, and I Charles. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, Boston, MA, 2013.
- [95] Bob Hafner. Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer. *Characterization Facility, University of Minnesota*, pages 7–10, 2006.
- [96] Leonid V. Azaroff, Martin J. Buerger, and M. M. Fishman. The Powder Method in X-Ray Crystallography. *Journal of The Electrochemical Society*, 106(1):15C, 2007.
- [97] Andrea C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2):47–57, jul 2007.
- [98] Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4):235–246, 2013.
- [99] J. L. Jiménez-Pérez, G. López-Gamboa, J. F. Sánchez-Ramírez, Z. N. Correa-Pacheco, A. Netzahual-Lopantzi, and A. Cruz-Orea. Thermal Diffusivity Dependence with Highly Concentrated Graphene Oxide/Water Nanofluids by Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Technique. *International Journal of Thermophysics*, 42(7):1–11, 2021.
- [100] Julie A. Jenkins, Terianna J. Wax, and Jing Zhao. Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanoparticles of Controlled Sizes to Demonstrate the Impact of Size on Optical Properties. *Journal of Chemical Education*, 94(8):1090–1093, 2017.
- [101] Marek Grzelczak, Jorge Pérez-Juste, Paul Mulvaney, and Luis M. Liz-Marzán. Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 37(9):1783, 2008.
- [102] Joel Georgeous, Nour AlSawaftah, Waad H. Abuwatfa, and Ghaleb A. Hussein. Review of Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties, Shapes, Cellular Uptake, Targeting, Release Mechanisms and Applications in Drug Delivery and Therapy. *Pharmaceutics*, 16(10), 2024.
-

-
- [103] Silvia Nuti, Adrián Fernández-Lodeiro, Joana Galhano, Elisabete Oliveira, Maria Paula Duarte, José Luis Capelo-Martínez, Carlos Lodeiro, and Javier Fernández-Lodeiro. Tailoring Mesoporous Silica-Coated Silver Nanoparticles and Polyurethane-Doped Films for Enhanced Antimicrobial Applications. *Nanomaterials*, 14(5), 2024.
- [104] Milan Adelt, Donald A. Maclaren, David J.S. Birch, and Yu Chen. Morphological Changes of Silica Shells Deposited on Gold Nanorods: Implications for Nanoscale Photocatalysts. *ACS Applied Nano Materials*, 4(8):7730–7738, 2021.
- [105] Tung-Han Yang, Shan Zhou, Kyle D. Gilroy, Legna Figueroa-Cosme, Yi-Hsien Lee, Jenn-Ming Wu, and Younan Xia. Autocatalytic surface reduction and its role in controlling seed-mediated growth of colloidal metal nanocrystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 114(52):13619–13624, dec 2017.
- [106] Yunhu Gao and Laura Torrente-Murciano. Mechanistic insights of the reduction of gold salts in the Turkevich protocol. *Nanoscale*, 12(4):2740–2751, 2020.
- [107] Daniel Grasseschi, Rômulo A. Ando, Henrique E. Toma, and Vitor M. Zamarion. Unraveling the nature of Turkevich gold nanoparticles: The unexpected role of the dicarboxyketone species. *RSC Advances*, 5(8):5716–5724, 2015.
- [108] Jörg Polte. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles - a new perspective. *CrystEngComm*, 17(36):6809–6830, 2015.
- [109] Maria Wuthschick, Alexander Birnbaum, Steffen Witte, Michael Sztucki, Ulla Vainio, Nicola Pinna, Klaus Rademann, Franziska Emmerling, Ralph Kraehnert, and Jörg Polte. Turkevich in New Robes: Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis. *ACS Nano*, 9(7):7052–7071, jul 2015.
- [110] Kang Uk Lee, Kyung Ju Park, Oh Joong Kwon, and Jae Jeong Kim. Carbon sphere as a black pigment for an electronic paper. *Current Applied Physics*, 13(2):419–424, 2013.
- [111] Qiang Yan and Rui Li. Synthesis and Characterization of Carbon Nanospheres Obtained by Hydrothermal Carbonization of Wood-derived and Other Saccharides. *Trends in Renewable Energy*, jul 2015.
- [112] Qing Wang, Hong Li, Liquan Chen, and Xuejie Huang. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon*, 39(14):2211–2214, 2001.
- [113] Yutong Gong, Lei Xie, Haoran Li, and Yong Wang. Sustainable and scalable produc-
-

- tion of monodisperse and highly uniform colloidal carbonaceous spheres using sodium polyacrylate as the dispersant. *Chemical Communications*, 50(84):12633–12636, 2014.
- [114] Ahmad Monshi, Mohammad Reza Foroughi, and Mohammad Reza Monshi. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 02(03):154–160, 2012.
- [115] Prabhakar Rai, Ji Wook Yoon, Hyun Mook Jeong, Su Jin Hwang, Chang Hoon Kwak, and Jong Heun Lee. Design of highly sensitive and selective Au@NiO yolk-shell nanoreactors for gas sensor applications. *Nanoscale*, 6(14):8292–8299, 2014.
- [116] B. S. Srinath and V. Ravishankar Rai. Biosynthesis of highly monodispersed, spherical gold nanoparticles of size 4–10 nm from spent cultures of *Klebsiella pneumoniae*. *3 Biotech*, 5(5):671–676, 2015.
- [117] Leonardo Scarabelli, Ana Sánchez-Iglesias, Jorge Pérez-Juste, and Luis M. Liz-Marzán. A “Tips and Tricks” Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(21):4270–4279, nov 2015.
- [118] Dingsheng Wang and Yadong Li. One-Pot Protocol for Au-Based Hybrid Magnetic Nanostructures via a Noble-Metal-Induced Reduction Process. *Journal of the American Chemical Society*, 132(18):6280–6281, may 2010.
- [119] A. J. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M. A. Lillo-Ródenas, and A. Linares-Solano. Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes. *Carbon*, 68:296–307, 2014.
- [120] Maria Magdalena Titirici, Markus Antonietti, and Niki Baccile. Hydrothermal carbon from biomass: A comparison of the local structure from poly- to monosaccharides and pentoses/hexoses. *Green Chemistry*, 10(11):1204–1212, 2008.
- [121] Sanja Krstić, Branka Kaluđerović, Vladimir Dodevski, and Anđelka Z. Bjelajac. Structural properties of carbon microspheres obtained by hydrothermal treatment of fructose. *Zastita materijala*, 56(2):155–158, 2015.
- [122] Mingtao Zheng, Yingliang Liu, Yong Xiao, Yong Zhu, Qiu Guan, Dingsheng Yuan, and Jingxian Zhang. An Easy Catalyst-Free Hydrothermal Method to Prepare Monodisperse Carbon Microspheres on a Large Scale. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(19):8455–8459, may 2009.
- [123] Saisai Li, Feng Liang, Junkai Wang, Haijun Zhang, and Shaowei Zhang. Preparation of
-

- mono-dispersed carbonaceous spheres via a hydrothermal process. *Advanced Powder Technology*, 28(10):2648–2657, 2017.
- [124] Yutong Gong, Lei Xie, Chunhong Chen, Jinrong Liu, Markus Antonietti, and Yong Wang. Bottom-up hydrothermal carbonization for the precise engineering of carbon materials. *Progress in Materials Science*, 132(November 2022), 2023.
- [125] I. Razado-Colambo, J. Avila, D. Vignaud, S. Godey, X. Wallart, D. P. Woodruff, and M. C. Asensio. Structural determination of bilayer graphene on SiC(0001) using synchrotron radiation photoelectron diffraction. *Scientific Reports*, 8(1):1–10, 2018.
- [126] Oluwadayo O. Sonibare, Tobias Haeger, and Stephen F. Foley. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy. *Energy*, 35(12):5347–5353, 2010.
- [127] Qian He, Yuxiu Yu, Jie Wang, Xidong Suo, and Yaodong Liu. Kinetic Study of the Hydrothermal Carbonization Reaction of Glucose and Its Product Structures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(12):4552–4561, mar 2021.
- [128] Tung Han Yang, Hsin Chieh Peng, Shan Zhou, Chi Ta Lee, Shixiong Bao, Yi Hsien Lee, Jenn Ming Wu, and Younan Xia. Toward a quantitative understanding of the reduction pathways of a salt precursor in the synthesis of metal nanocrystals. *Nano Letters*, 17(1):334–340, 2017.
- [129] Bernard F.M. Kuster. Glucose isomerization and degradation in aqueous alkaline media. *Starch - Stärke*, 42(8):314–321, 1990.
- [130] Zhijian Zhang, Kaiyan Deng, and Yunpeng Li. Mechanistic studies on the conversion of 5-hmf to levulinic acid and formic acid in aqueous media. *Bioresource Technology*, 102(4):3581–3583, 2011.
- [131] Srishti Arora and Vimal Katiyar. Mechanistic insights into humin formation from hmf during hydrothermal carbonization of carbohydrates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(30):9732–9744, 2022.
- [132] Marta Sevilla and Antonio B. Fuertes. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides. *Chemistry - A European Journal*, 15(16):4195–4203, 2009.
- [133] Luke JR Higgins, Andy P Brown, John P Harrington, Andrew B Ross, Burkhard
-

- Kaulich, and Bhoopesh Mishra. Evidence for a core-shell structure of hydrothermal carbon. *Carbon*, 161:423–431, 2020.
- [134] M. Sevilla and A.B. Fuertes. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. *Carbon*, 47(9):2281–2289, aug 2009.
- [135] Zheng He, Liang Li, and Bin Zhang. One-pot synthesis of au@c core-shell nanostructures via hydrothermal treatment of glucose with hauc_4 . *Journal of Materials Chemistry A*, 9(2):1135–1145, 2021.
- [136] Marc Ledendecker, Paul Paciok, Wojciech T. Osowiecki, Marc Pander, Marc Heggen, Daniel Göhl, Gaurav A. Kamat, Andreas Erbe, Karl J.J. Mayrhofer, and A. Paul Alivisatos. Engineering gold-platinum core-shell nanoparticles by self-limitation in solution. *Communications Chemistry*, 5(1):1–7, 2022.
- [137] René Stein, Bernhard Friedrich, Marina Mühlberger, Nadine Cebulla, Eveline Schreiber, Rainer Tietze, Iwona Cicha, Christoph Alexiou, Silvio Dutz, Aldo R. Boccaccini, and Harald Unterweger. Synthesis and Characterization of Citrate-Stabilized Gold-Coated Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Molecules*, 25(19):4425, sep 2020.
- [138] C. S. Lopes, V. M. Lenart, R. F. Turchiello, and S. L. Gómez. Determination of the Thermal Diffusivity of Plasmonic Nanofluids Containing PVP-Coated Ag Nanoparticles Using Mode-Mismatched Dual-Beam Thermal Lens Technique. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2018, 2018.
- [139] J. L. Jiménez Pérez, R. Gutierrez Fuentes, J. F. Sanchez Ramirez, and A. Cruz-Orea. Study of gold nanoparticles effect on thermal diffusivity of nanofluids based on various solvents by using thermal lens spectroscopy. *European Physical Journal: Special Topics*, 153(1):159–161, 2008.
- [140] D. Hemanth Kumar, Hrishikesh E. Patel, V. R.Rajeev Kumar, T. Sundararajan, T. Pradeep, and Sarit K. Das. Model for heat conduction in nanofluids. *Physical Review Letters*, 93(14):1–4, 2004.
- [141] Ali Alkurdi, Julien Lombard, François Detcheverry, and Samy Merabia. Enhanced Heat Transfer with Metal-Dielectric Core-Shell Nanoparticles. *Physical Review Applied*, 13(3):1, 2020.
-

A | Apéndice A

Como resultado de esta tesis doctoral, se realizó la publicación de un artículo científico en la revista International Journal of Thermophysics. El trabajo titulado "Seed-Assisted Hydrothermal Synthesis of Monodispersed Au@C Core–Shell Nanostructures for Enhancing Thermal Diffusivity of Water-Based Nanofluids" refleja los avances alcanzados en la síntesis y caracterización de nanoestructuras tipo núcleo-coraza (Au@C), así como en la evaluación de sus propiedades térmicas.



Seed-Assisted Hydrothermal Synthesis of Monodispersed Au@C Core–Shell Nanostructures for Enhancing Thermal Diffusivity of Water-Based Nanofluids

E. Cadena-Torres¹ · Ma. de L. Ruiz-Peralta¹ · J. F. Sanchez-Ramirez² ·
A. R. Vilchis-Nestor³ · J. L. Jiménez-Pérez⁴ · R. Gutiérrez-Fuentes⁴ ·
R. Vela-Vázquez¹ · A. Escobedo-Morales¹ 

Received: 13 June 2024 / Accepted: 18 October 2024 / Published online: 28 October 2024
© The Author(s) 2024

Abstract

Au@C core–shell nanostructures (Au@C-NS) were synthesized through a low-temperature seed-assisted hydrothermal approach using glucose as carbon source. The material characterization and chemical analysis confirm that the synthesis method allows to obtain uniform core–shell nanostructures constituted by a crystalline metal core and an amorphous carbon shell. Depending on the synthesis conditions, their average size ranges from 146 nm to 342 nm with relative standard deviation as low as 7 %. It is proposed that the characteristic monodispersity results due to a high nucleation rate of the carbon phase at the liquid–solid interface. The obtained monodisperse Au@C-NS were used to prepare water-based nanofluids with superior heat transport properties. The thermal lens analysis shows that the thermal diffusivity of Au@C nanofluids is 9.5 % and 31.3 % higher than their Au nanofluids counterparts and pure water, respectively, at particle concentration of $285 \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$. Phonon-related interactions at the metal cores and carbon shells interfaces are proposed as the heat transport mechanism behind the thermal diffusivity enhancement of the Au@C water-based nanofluids.

Keywords Au@C core–shell nanostructures · Nanofluids · Seed-assisted synthesis · Thermal diffusivity

1 Introduction

Because of their unique physical and chemical properties, the allotropes of carbon are among the most exhaustively studied materials. These elemental materials have been incorporated into a variety of composites with the aim of enhancing their performance and functionality [1]. For example, carbon-based core–shell nanostructures are recognized as an important group of functional materials. This

type of nanomaterials has demonstrated superior performance than most of single-component systems. Thus, there is huge interest for developing synthesis methods to obtain carbon-based nanocomposites with controlled properties in several technological fields, such as catalysis [2, 3], optics [4], biomedical [5], and energy transfer [6, 7]. Among them, hydrothermal reduction of carbohydrates is a sustainable and eco-friendly synthesis method for producing innovative carbon-based materials. In this regard, numerous studies have explored the influence of the synthesis variables, like reaction temperature, heating rate, reaction time, chemical reagents, concentration, among others, on the resulting properties of materials. Although considerable progress in the hydrothermal synthesis of carbon-based nanomaterials has been achieved, there remain several drawbacks associated with this procedure. Moreover, the method is prone to form particles through secondary homogeneous nucleation when high reaction temperatures or large precursor concentrations are used. For example, formation of carbon spheres was observed instead of heterogeneous carbon deposition in the synthesis of Te@C core-shell nanowires within temperature reactions in the range of 180 °C–200 °C and monomer concentrations higher than 0.5 M [4, 8, 9]. Such divergent growth processes limit the versatility of this chemical approach because stringent reaction conditions are required to avoid broad particle size distributions. In this sense, the production of carbonaceous products under mild reaction conditions typically is restricted to temperatures between 160 °C and 200 °C [8–10].

Core-shell carbon-based nanostructures might exhibit significant changes in their thermal properties, it is attributed to their structural features, that can be controlled using specific synthesis conditions. This is crucial for improving the efficiency of heat transfer systems based on this type of nanomaterials, like nanofluids, which have attracted huge attention for developing novel cooling and heating technologies. Although theoretical studies concerning heat transport in core-shell nanostructures have been reported [11], there are scarce experimental data of liquid media containing this type of nanostructures while comparing with the experimental investigations conducted on metallic and metal oxide-based nanostructures [12–14]. Here, it is reported the synthesis of Au@C core-shell nanostructures (Au@C-NS) through a low-temperature seed-assisted hydrothermal method. The effect of introducing a seed-mediated growth process on the particle size distribution is presented. The obtained Au@C-NS take advantage of the outstanding thermal conductive properties of metal gold and the protective and functional characteristics of carbon shells. In this sense, the potential using of the synthesized carbon-based nanomaterials to fabricate novel heat dissipation media was explored. For this purpose, monodisperse Au@C-NS were selected to prepare water-based nanofluids with different concentrations. Thermal diffusivity of the Au@C nanofluids using thermal lens technique is reported. The results were compared with analogous nanofluids prepared with bare gold nanoparticles.

2 Experimental Section

2.1 Materials and Chemicals

Tetrachloroauric (III) acid trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.99 %, J. T. Baker), sodium citrate tribasic dihydrate (Na_3Ct ; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99 %, Sigma-Aldrich), sodium hydroxide (NaOH , 98 %, Macron Fine Chemicals), and D-glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 99.5 %, Meyer) chemical reagents were used as received without further purification. Ultrapure deionized water ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, EasyPure RoDI, Thermo Scientific D13321) was used as solvent to prepare all the solutions. The glassware and PTFE vessels were washed thoroughly with aqua regia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1 v:v) and rinsed with deionized water prior to be used.

2.2 Synthesis of Materials

A series of carbon-based samples were synthesized through a low-temperature hydrothermal method. When appropriate, colloidal gold was added to the reaction medium as seed-growth agent [10]. For this purpose, gold colloid was prepared following the route described by Leng et al. [15]. Briefly, 100 ml of a 1.0 mM HAuCl_4 and 200 μl of a 1 M NaOH solutions were mixed in a round-bottom flask coupled with a reflux condenser and heated up to 95°C under magnetic stirring. Once the solution reached the target temperature, 10 ml of a 38.8 mM Na_3Ct solution was quickly added. After 15 min, the color of the solution turned from yellow to wine red. Then, the boiling flask was withdrawn from the heating mantle and cooled in a water bath. Additionally, a glucose solution was prepared by dissolving the appropriate amount of the monosaccharide in deionized water, which volume and concentration were adjusted to ensure that after adding 2 ml of the gold colloid, the total volume and glucose concentration of the mixture were 35 ml and 0.25 M, 0.5 M or 1.0 M, respectively. The precursor solution was poured in a PTFE vessel and placed into a stainless-steel autoclave. The system was heated at 160°C for 5 h under continuous magnetic stirring. Afterward, the system was allowed to cool to room temperature by natural convection. The resulting dark brown suspension was centrifuged, and the solid material was redispersed and washed with water and ethanol several times. Finally, it was dried at 60°C in air to obtain a dark powder. In the case of the samples synthesized without adding gold colloid, the final volume and concentration of the glucose solution were the same as their seed-assisted counterparts. Hereinafter, the synthesized carbon-based samples are labeled indicating the molar concentration of glucose and whether gold seeds were added to the reaction mixture, this is, seed-assisted approach: 0.25G + Au, 0.50G + Au, and 1.0G + Au; conventional method: 0.25G, 0.50G, and 1.0G.

2.3 Preparation of Nanofluids

The effect of the synthesized nanomaterials on the thermal properties of water-based nanofluids was studied by thermal lens (TL) technique. For this purpose, the TL decay curves for a set of nanofluids with different Au@C-NS contents were recorded. The results were contrasted against analogous nanofluids prepared using bare gold nanoparticles (Au-NPs). The preparation of the nanofluids was based on the two-step method [16]. This approach is efficient to distribute and scatter nanoparticles in the base fluid avoiding/minimizing sedimentation and/or agglomeration. In the case of Au nanofluids, gold colloid used as seed-growth solution was concentrated by evaporation to achieve a particle concentration (n) of $320 \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$. Then, it was mixed with a specific volume of deionized water to prepare nanofluids with different n . To prepare Au@C nanofluids, an amount of the smallest Au@C-NS (0.25G + Au sample) was added to deionized water and dispersed using magnetic stirring to obtain nanofluids with equal particle concentration to their Au counterparts. Table 1 summarizes the amounts of Au-NPs/Au@C-NS and deionized water used to prepare the studied water-based nanofluids as well as their corresponding particle concentration.

2.4 Materials Characterization

The obtained materials were studied by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM; JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning, JEOL, Ltd., Akishima, Tokyo, JP; acceleration voltage: 15 kV), scanning transmission electron microscopy/high-resolution transmission electron microscopy/selected area electron diffraction (STEM/HRTEM/SAED; JEM-2100 electron microscope, JEOL, Ltd., Akishima, Tokyo, JP; acceleration voltage: 200 kV), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX; QUANTAX 200 system with XFlash®6I60 detector, Bruker Co., Billerica, Massachusetts, USA; active area: 60 mm^2 ; energy resolution: $\leq 129 \text{ eV}$), powder X-ray diffraction (XRD; D8 Discover diffractometer, Bruker, Co., Billerica, Massachusetts, USA; Cu- K_α X-ray source, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), and micro-Raman spectroscopy (μ -RS; LabRAM HR-Olympus system, HORIBA, Ltd., Minami-Ku, Kyoto, JP; backscattering configuration; excitation light: He-Ne laser, $\lambda = 633 \text{ nm}$).

Table 1 Amounts of gold nanoparticles (Au-NPs)/Au@C core-shell nanostructures (Au@C-NS) mixed with deionized water to prepare nanofluids with different particle concentration (n)

Au-NPs (ml) ^a	Au@C-NS (mg) ^b	H ₂ O (ml)	$n (\times 10^{11} \text{ ml}^{-1})$
3.3	0.357	6.7	107
4.4	0.474	5.6	142
5.5	0.594	4.5	178
6.8	0.740	3.2	220
7.8	0.841	2.2	252
8.9	0.951	1.1	285

^a $n = 320 \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$

^bDispersed in 1 ml of deionized water

2.5 Thermal Lens Measurements

Thermal lens technique was employed to determine the thermal diffusivity of the prepared water-based nanofluids. For this purpose, Ar⁺-Xe and He-Ne lasers were used as excitation source and probe signal, respectively. The laser beams were focused on the analyzed nanofluid placed in a quartz cuvette (optical path length: 10 mm). The transmitted beams were modulated using an optical chopper and their intensity measured using two semiconductor photodiodes connected to a lock-in amplifier [17, 18]. The collected data were fitted following the method described by Shen et al. [19] to determine the thermal phase shift of the probe beam θ , the characteristic time constant t_c , and the thermal diffusivity of the sample D , using the equations [20]:

$$I_p(t) = I_p(0) \left(1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{((1+2m)^2 + V^2)^{\frac{t_c}{2t}} + 1 + 2m + V^2} \right) \right)^2, \quad (1)$$

$$\theta = -\frac{P_e \alpha_e l}{k \lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right), \quad (2)$$

$$m = \left(\frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^2, \quad (3)$$

$$V = \frac{Z_1}{Z_c}, \quad (4)$$

$$D = \frac{\omega_e^2}{4t_c} = \frac{k}{\rho c}, \quad (5)$$

where $I_p(t)$, λ_p , P_p , and ω_p are the intensity at a given time t , wavelength (632 nm), output power (1 mW), and spot radius (1.81×10^{-2} cm) of the probe beam, respectively. The corresponding values for the excitation beam are $\lambda_e = 534$ nm, $P_e = 40$ mW, and $\omega_e = 4.8 \times 10^{-3}$ cm. Finally, l , Z_1 , Z_c , α_e , k , ρ , c , and dn/dT are the optical path length (1 cm), distance from the probe laser output to the sample (8 cm), confocal distance (12.89 cm), optical absorption coefficient at λ_e , thermal conductivity, density, specific heat capacity, and refractive index-dependent temperature of the sample, respectively. Twelve TL repeated measurements were performed for each sample, the reported values correspond to the average value. Finally, distilled water was used as standard medium to verify the reliability of the TL system. The obtained values matched those reported previously for this substance [21].

3 Results and Discussion

3.1 Gold Seeds

Figure 1a shows a STEM image of the synthesized Au-NPs used as growth seeds. The image reveals that the seed colloid is constituted by spherical Au-NPs with homogeneous size and shape. The narrow particle size distribution (see Fig. 1b) reveals their monodisperse nature, with average diameter of 11.8 ± 1.0 nm. Figure 1c shows a representative HRTEM image of the Au-NPs. The fringe distances of 0.235 nm and 0.207 nm measured in the image correspond to the (111) and (200) planes of the face-centered cubic gold structure (*c*-Au; JCPDS No. 04-0784). In agreement, the SAED pattern (see Fig. 1d) can be indexed to the

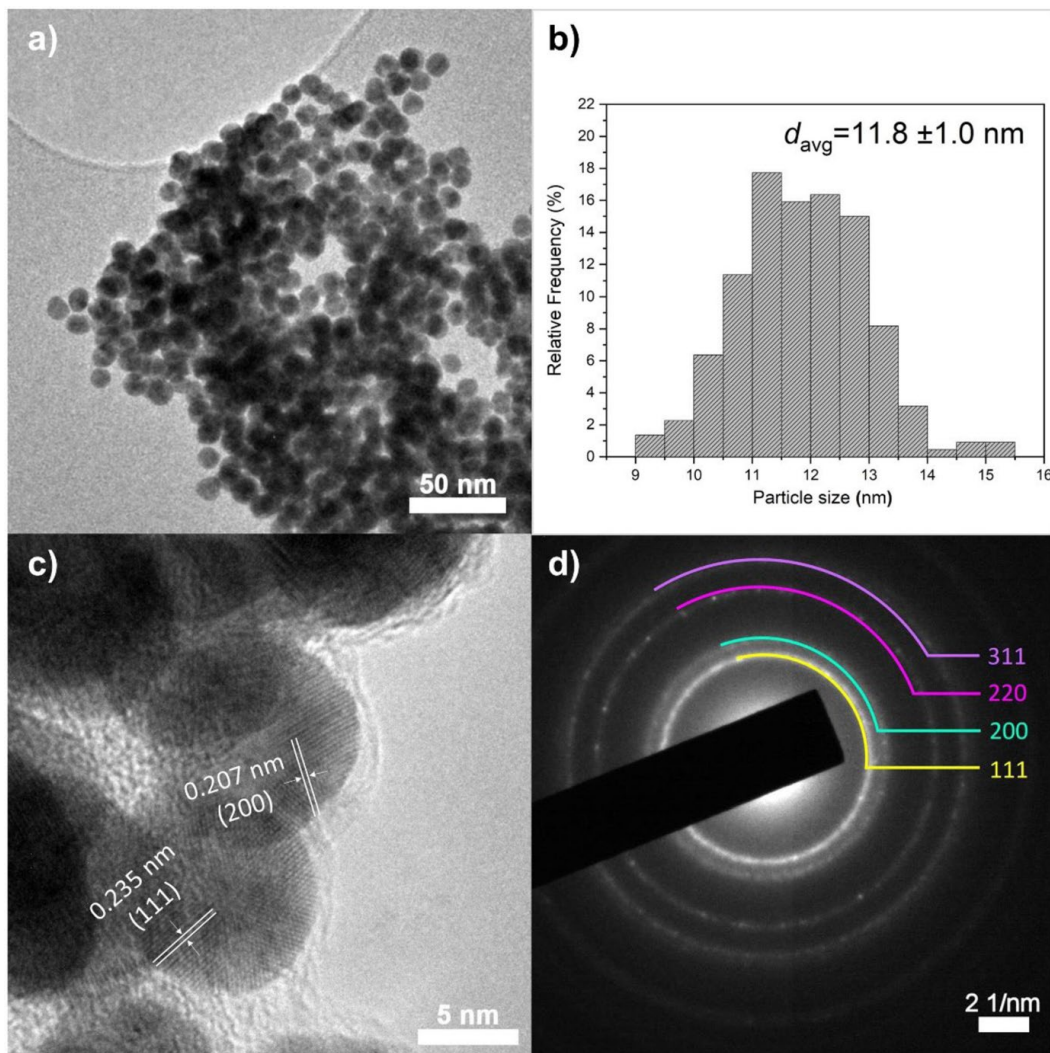


Fig. 1 (a) STEM image, (b) particle size histogram, (c) HRTEM image, and (d) SAED pattern of gold nanoparticles used as growth seeds

(111), (200), (220), and (311) planes of *c*-Au. The well-resolved fringe patterns and electron diffraction rings indicate that the Au-NPs are highly crystalline.

In order to identify possible instability of the seed-growth solution that could affect the characteristics of the resulting Au@C-NS, a representative metal colloid was monitored during 30 days by UV–Vis spectroscopy (see Fig. 2). The absorption spectrum of the fresh gold colloid exhibits a narrow band located around 515 nm attributed to the characteristic local surface plasmon resonance (LSPR) of Au-NPs. Over time, no systematic changes in the shape, wavelength position, or absorbance maximum of the LSPR band were observed. This suggests that the seed gold colloid remains stable for prolonged periods, being a critical feature for controlled seed-assisted methods.

The nanoparticle concentration (n) of gold colloid, this is, the number particles per unit volume, and their average size (d_{avg}) were estimated from the absorbance data following the method developed by Haiss et al. [22].

$$d_{avg} = \exp\left(B_1 \frac{A_{LSPR}}{A_{450}} - B_2\right), \quad (3)$$

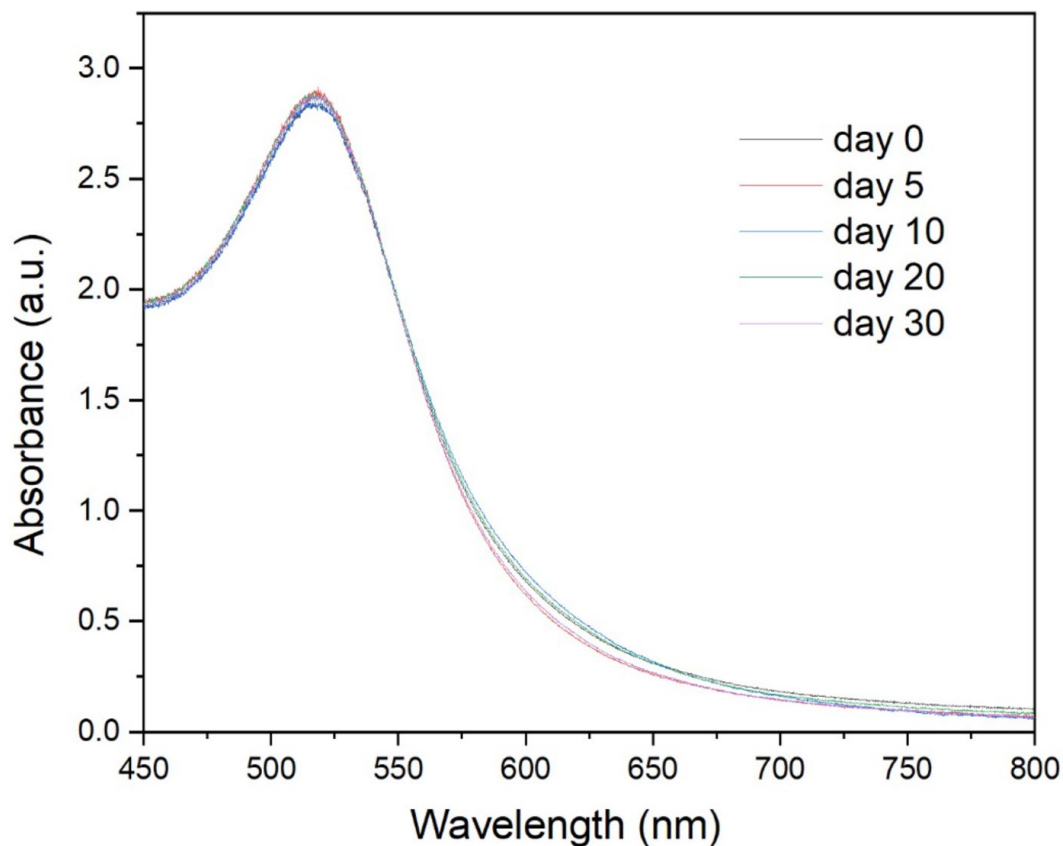


Fig. 2 Time evolution of the UV–Vis absorption spectrum of the gold colloid used as seed-growth solution

$$n = \frac{A_{450} \times 10^{14}}{d_{avg}^2 \left(-0.295 + 1.36 \exp \left(-\left(\frac{d_{avg} - 96.8}{78.2} \right)^2 \right) \right)}, \quad (4)$$

where A_{LSPR} and A_{450} are the absorbance values at the LRPS maximum and 450 nm wavelengths, respectively, and B_1 and B_2 are fitting parameters determined from experimental data ($B_1 = 3.00$ and $B_2 = 2.20$). The values of n and d_{avg} were calculated to be $220 \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$ and 10 nm, respectively. It is worth noticing that the average size of Au-NPs estimated from optical measurement matches the value determined by direct observation (see Fig. 1).

3.2 Carbon-Based Samples

Figure 3 presents FE-SEM images of the synthesized carbon-based samples and their corresponding particle size distribution. Regardless gold seeds were or not added to the glucose solution, the obtained particles are spherical in shape. In the absence of metal seeds, the carbon spheres synthesized using 0.25 M or 0.5 M glucose solutions have a smooth surface, but irregular particles are observed at the highest concentration (1.0 M). As expected, the mean diameter of the particles increases with glucose concentration, ranging from 95 nm to 611 nm; similar results were reported by other authors [23–26]. Additionally, the glucose concentration does not just determine the mean diameter, but also the particle size distribution broadening. The 0.5G and 1.0G samples have broad size distributions with relative standard deviations of 37 % and 32 %, respectively. It has been reported that nano-sized carbonaceous nuclei exhibit a pronounced tendency to aggregate, especially at elevated carbohydrate concentrations, leading to the formation of irregular surfaces [27] and particles with broad size distribution [24, 28–30]. Probably, a low nucleation rate

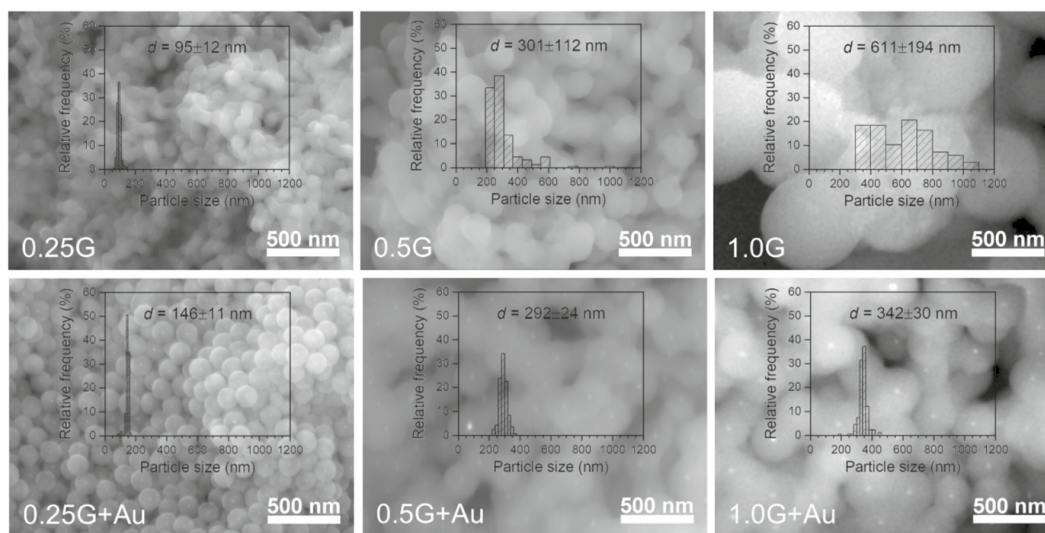


Fig. 3 FE-SEM micrographs and particle size histograms of the synthesized carbon-based samples

drives particles to approach each other; meanwhile, they are still growing, resulting in the formation of irregular aggregates of different sizes. Consequently, obtaining isolated spheres at high concentrations of carbon precursor or low reaction temperatures through conventional one-step hydrothermal treatment is still challenging. In this sense, although the carbon particles synthesized at the lowest glucose concentration (0.25G) have considerably narrower size distribution (13 %), they seem to form aggregates.

In the case of the samples synthesized via seed-assisted hydrothermal approach, the FE-SEM micrographs reveal the formation of spherical core-shell nanostructures. The image contrast indicates that these nanostructures are constituted by a heavy core (*c*-Au) embedded into a lighter shell (carbon). The average diameter of the Au@C-NS increases from 146 nm to 342 nm with glucose concentration, being the volume fraction of the metal phase at most 5×10^{-4} . In all the cases, the relative standard deviation of the particle size is less than 10 %. Some degree of aggregation is observed at medium and high glucose concentrations (0.5G + Au and 1.0G + Au samples), but well-dispersed particles were obtained at the lowest glucose concentration (0.25G + Au sample).

Figure 4a, b shows representative STEM/HRTEM images of the 0.25G + Au sample. Core-centered spherical particles are observed. The external diameter and the core size are ~ 155 nm and ~ 12 nm, respectively. On considering the average diameter of the gold seeds, it is concluded that these particles are single-core nanostructures. The SAED pattern (Fig. 4c) reveals the amorphous nature of the shell. ADF-STEM and EDX line-scan profile analyses were performed to confirm the core-shell

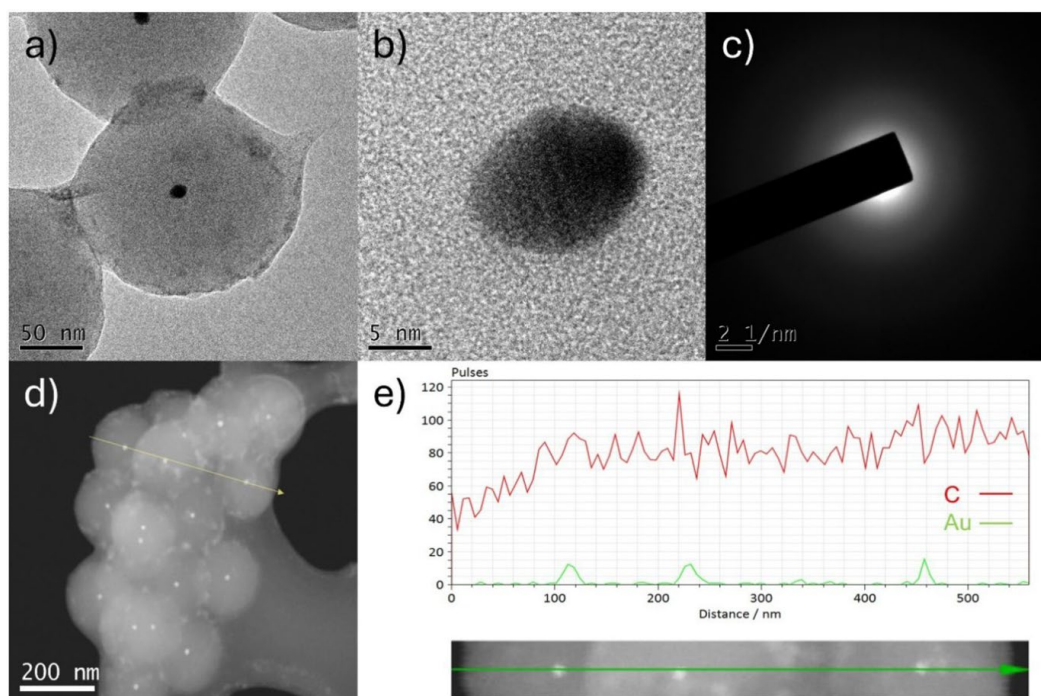


Fig. 4 (a, b) STEM/HRTEM images, (c) SAED pattern, (d) ADF-STEM image, and (e) EDX line-scan profile of the 0.25G + Au sample

structure (see Fig. 4d, e). The particles show the Z-contrast expected of a structure constituted by a core with large electron density embedded in a lighter shell. The elemental line-scan analysis confirms that the nuclei/shell is composed of gold/carbon. These analyses demonstrate that inoculation of gold seeds into the glucose solution leads to the formation of Au@C-NS with uniform shape and narrow size distribution even at high glucose concentration (1.0 M).

The XRD patterns of the synthesized samples are shown in Fig. 5. In all of them, a high intensity broad signal superimposed on the background scattering profile is observed at low angles (19° – 22°). This feature is attributed to a short-ordered hydrocarbon phase, product of the hydrothermal reduction of glucose. The corresponding spacing distance calculated from these broad peaks is around 4 Å, that is greater than the interlayer spacing of crystalline graphite (3.35 Å) [31]. This result indicates that both, carbon spheres and carbon shells, are constituted by amorphous carbon phase. As expected, the intensity of the signal attributed to the amorphous phase increases with glucose concentration. Additionally, several sharp peaks located at 38.2° , 44.6° , 64.7° , and 78° are observed in the x-ray pattern of the 0.25G + Au sample. These reflections match with those of *c*-Au phase, corresponding to the metallic core of the Au@C-NS. At higher glucose concentrations, the thickness of the carbon shell increases, thus, the X-ray photons scattered from the amorphous phase hidden the cubic gold reflections.

The Raman spectra of the carbon-based samples are presented in Fig. 6. All the spectra show two broad bands around 1340 cm^{-1} and 1580 cm^{-1} . These bands are identified as the D and G bands of carbonaceous materials, respectively. Whereas the former band has been assigned to the characteristic ring-breathing vibrational

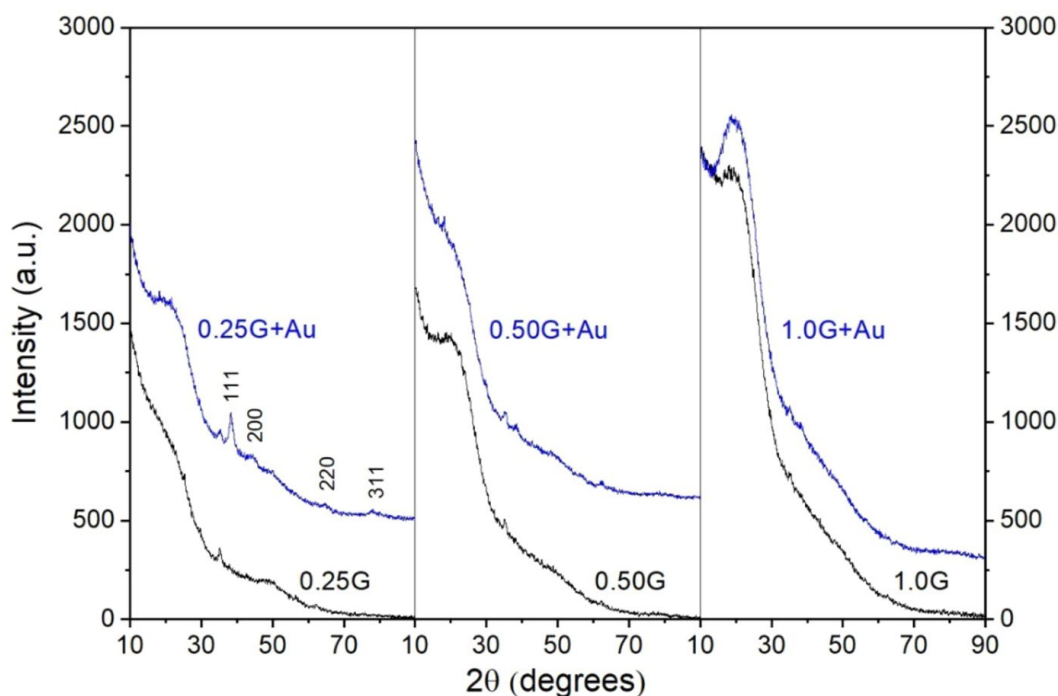


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of the synthesized carbon-based samples

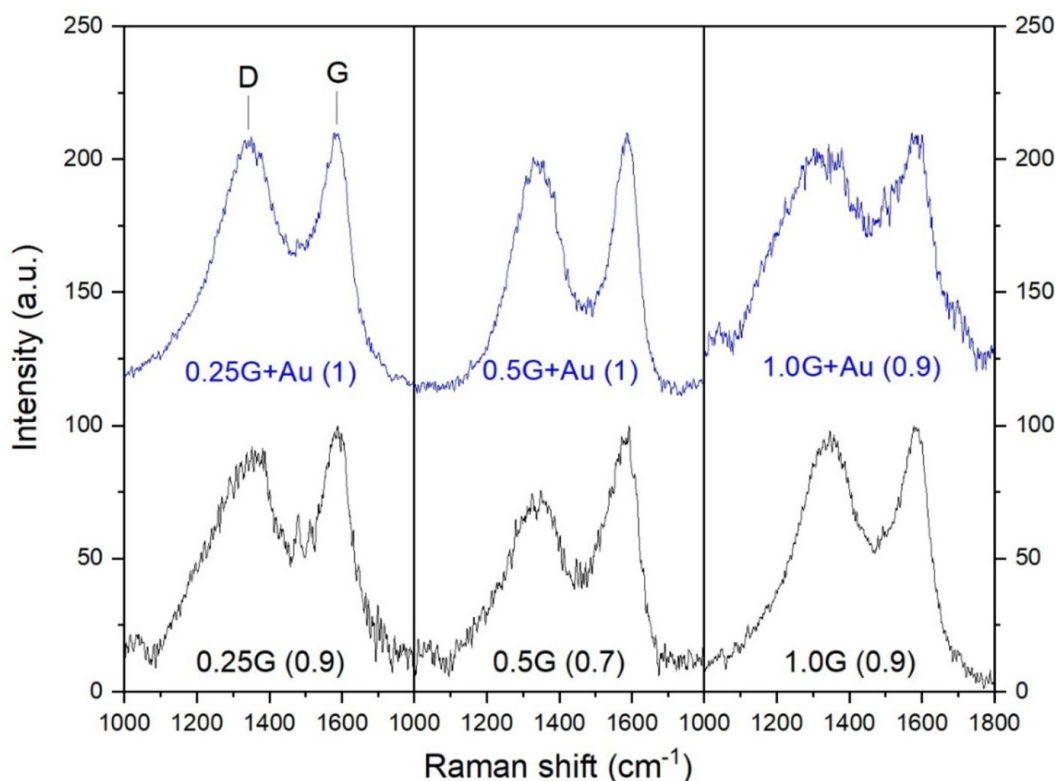


Fig. 6 Raman spectra of the synthesized carbon-based samples. The corresponding I_D/I_G ratio is shown in parentheses

mode of disordered carbon phase, the latter has been attributed to the in-plane vibration of sp^2 -bonded carbon atoms in a graphitic lattice [32, 33]. Since the D band is not observed in crystalline graphite, but the G band, the intensity ratio I_D/I_G is an indicator of the disorder level of the carbon phase. In addition, the crystallite size has been estimated from analyzing their profile [2, 34]. For all the synthesized samples, the value of I_D/I_G is higher than 0.7, which confirms a poorly crystalline carbon phase. This feature has been associated with extended lattice edges or high density of defects owing to low carbonization temperature [35]. The noticeable broadening of both Raman bands indicates that the carbon spheres and shells generated through hydrothermal reduction of glucose are constituted by a short-range order carbon phase. The estimated average lateral size (L_a) from I_D/I_G ratio was ~ 9 nm.

3.3 Growth Mechanism of Au@C Core–Shell Nanostructures

The hydrothermal carbonization of glucose has been described in detail by several authors [10]. In this process, most of glucose is directly transformed into furfural-like compounds such as 5-hydroxymethylfurfural (HMF), while the remainder isomerizes to fructose, that gradually dehydrates to form HMF. Additionally, during the decomposition process of glucose, several by-products such as levulinic, formic, and acetic acids are formed [35]. HMF promotes the formation of carbon monomers

through successive polymerization and polycondensation reactions. When the polycondensate concentration reaches the critical supersaturation point, a burst nucleation occurs. Afterward, the carbon nuclei grow by diffusion and attachment of carbon monomers [36, 37]. This process produces carbon particles with a hydrophobic core and a hydrophilic shell plenty of reactive oxygen groups, like hydroxyl, carbonyl, and carboxylic species [25].

It is proposed that the characteristic monodispersity of Au@C-NS results from a high nucleation rate of the amorphous carbon phase at the liquid–solid interface. This is driven by the numerous nucleation sites at the surface of the inoculated gold seeds. The weak binding energy of citrate ion to metal surfaces favors it be displaced by the chemisorbed carbon species produced during carbonization of glucose [38, 39]. This transition passivates the active sites and prevents undesired particle aggregation due to secondary or homogeneous nucleation [40]. Thus, simultaneous radial growth of the attached carbon nuclei produces well-centered core–shell nanostructures, protecting Au-NP from thermal damage. It is worth noting that, for obtaining the Au@C-NS, citrate is necessary in the sense that it stabilizes gold colloids [41], preventing metal seeds to agglomerate during the hydrothermal treatment, meanwhile the amorphous carbon shells growth.

3.4 Thermal Diffusivity of Water-Based Nanofluids

Figure 7 shows TL decay curves and data fitting of representative Au and Au@C nanofluids. The dependence of thermal diffusivity (D) values with particle concentration (n) for the prepared nanofluids is shown in Fig. 8. On comparing the data, even at the lowest particle content, both types of nanofluids have higher D than pure water ($14.08 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Moreover, the value of D increases with n . This effect is more pronounced at $n = 285 \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$, for which the Au@C nanofluid achieves a $D = 18.50 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, whereas the Au nanofluid presents a value of $16.88 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Similar behavior was reported for Ag and SiO_2 @Au water-based nanofluids [20, 42].

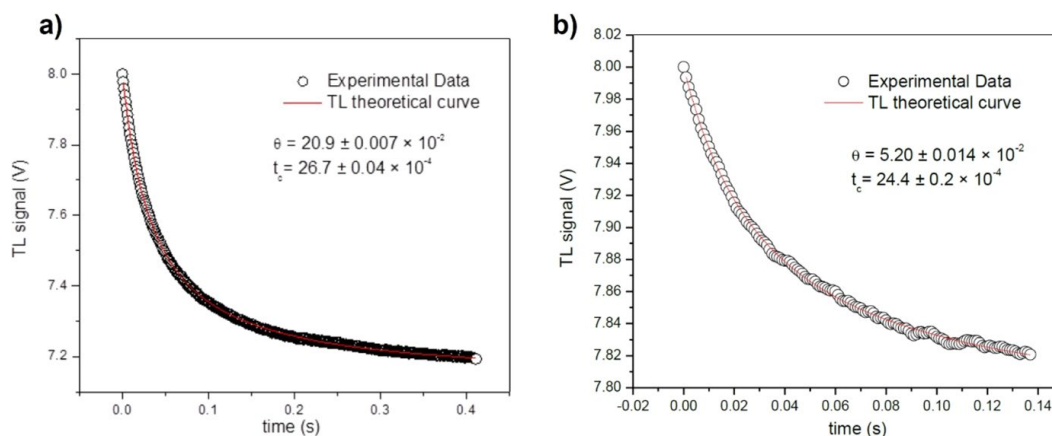


Fig. 7 TL decay curves and data fitting of water-based nanofluids prepared with (a) bare gold nanoparticles ($n = 142 \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$) and (b) Au@C core-shell ($n = 178 \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$) nanostructures

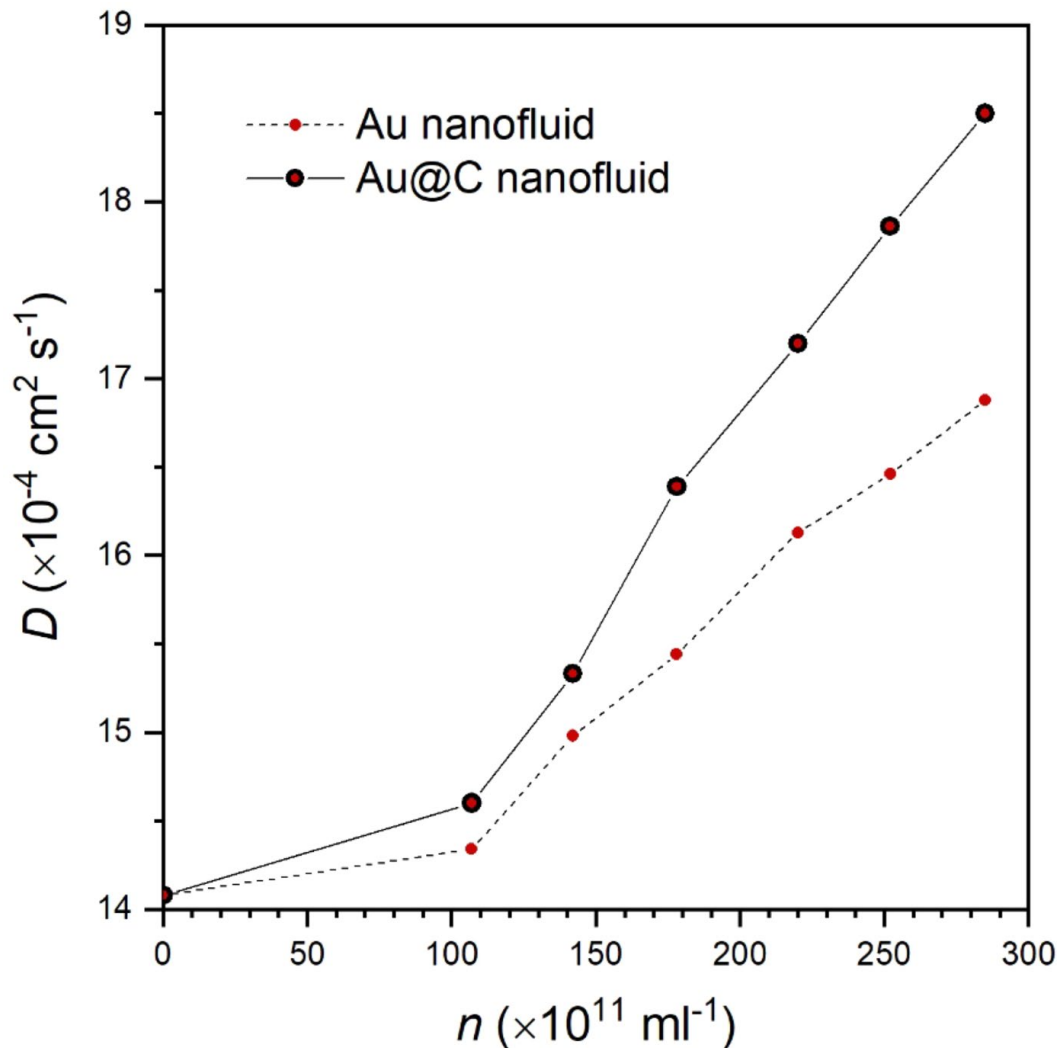


Fig. 8 Estimated thermal diffusivity (D) of water-based nanofluids prepared with different particle concentration (n)

It is evident that the effect of particle concentration on the thermal diffusivity of nanofluids depends on a variety of factors, including the intrinsic physical properties of the dispersed NPs and the base fluid itself [43]. It is suggested that the thermal diffusivity enhancement of both type of nanofluids can be attributed to an increase of their effective thermal conductivity (k) due to the volume fraction of dispersed particles. Additionally, it is expected that the specific heat capacity (c) of the nanofluids decreases by adding a solid phase with lower c than water. Consequently, both mechanisms contribute in some extent to enhance the heat transport within the nanofluids; meanwhile, their density does not change significantly [20, 44]. Although the particle volume fraction explains the relationship between n and D , it does not attain for the difference between Au and Au@C nanofluids. Moreover, since the D depends on the surface resistance, it may be anticipated that those nanofluids containing Au-NPs with larger surface area-to-volume ratio be more effective heat dissipation media than Au@C nanofluids [45]. However, previous studies

concerning core–shell structures identified that the heat transfer between metal and non-metal materials is promoted by phonon–phonon and electron–phonon interactions [11]. These wave-particle interactions might occur at the gold-carbon interface of Au@C-NS. Such dynamics can enhance the overall ballistic transport of energy carriers throughout the nanostructure, improving the thermal properties of the Au@C nanofluids [11]. This implies that the carbon shell of the Au@C-NS is not just a physical barrier that prevents agglomeration of Au-NPs, but it is an active component in the heat transport mechanism. Nevertheless, additional empirical data of nanofluids containing different types of core–shell nanostructures and elaboration of detailed theoretical models are needed to confirm the underlying mechanism.

4 Conclusions

Au@C core–shell nanostructures (Au@C-NS) constituted by a crystalline metal core embedded in an amorphous carbon shell were successfully synthesized through a low-temperature seed-assisted hydrothermal approach using glucose as carbon source. The synthesis method allows to obtain monodisperse Au@C-NS, whose shell thickness depends on the glucose concentration. Heterogeneous nucleation was proposed as the growth mechanism behind the formation of monodisperse Au@C-NS. Thermal lens measurements revealed an increase of the thermal diffusivity of the aqueous media from $14.08 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ to $18.50 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ upon the addition of Au@C-NS ($d_{\text{avg}} \sim 150 \text{ nm}$; $n = 285 \times 10^{11} \text{ ml}^{-1}$). Notably, Au@C nanofluids exhibit higher thermal diffusivity than their bare gold counterparts ($16.88 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). The enhancement of the heat transport is mainly attributed to phonon–phonon and electron–phonon interactions at the gold-carbon interface. These findings demonstrate the efficacy of the seed-assisted hydrothermal method for obtaining Au@C-NS with controlled size and shape, which can be used to prepare novel liquid media for efficient thermal management. However, further research is needed to explore the effect of the carbon shell thickness on the thermal diffusivity and to develop detailed heat transport models to establish the basis for their integration in thermal applications, such as photothermal therapy and plasmonic heat sources.

Acknowledgements E.C.-T thanks to Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) for the granted scholarship (No. 711672).

Author Contributions E. Cadena-Torres performed the experiments; analyzed and interpreted the data; and wrote the paper. Ma. de L. Ruiz-Peralta, J. F. Sanchez-Ramirez, A. R. Vilchis-Nestor, J. L. Jiménez-Pérez, R. Gutiérrez-Fuentes, and R. Vela-Vázquez conducted measurements; analyzed; and interpreted the data. A. Escobedo-Morales conceived the study and experiments; analyzed and interpreted the data; provided reagents and materials; and revised the paper.

Funding The research leading to these results received funding from the Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla under Grant Agreement No VIEP2024-ID109.

Data Availability No datasets were generated or analyzed during the current study.

Declarations

Conflict of interest The authors declare they have no competing interests as defined by Springer, or other interests that might be perceived to influence the results and/or discussion reported in this paper.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

1. N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, I. Kammakakam, *Mater. Adv.* **2**, 1821 (2021)
2. S.M. Seyed-Talebi, I. Kazeminezhad, M. Nematpour, *J. Catal.* **361**, 339 (2018)
3. J. Liu, L. Xie, Z. Wang, S. Mao, Y. Gong, Y. Wang, *Chem. Commun.* **56**, 229 (2019)
4. H.S. Qian, S.H. Yu, L.B. Luo, J.Y. Gong, L.F. Fei, X.M. Liu, *Chem. Mater.* **18**, 2102 (2006)
5. R. Kumar, K. Mondal, P.K. Panda, A. Kaushik, R. Abolhassani, R. Ahuja, H.G. Rubahn, Y.K. Mishra, *J Mater Chem B* **8**, 8992 (2020)
6. Z. Gan, Z. Chen, L. Liu, L. Zhang, W. Tu, Y. Liu, *Solar RRL* **1**, 1 (2017)
7. A. Biswas, N. Lemcoff, O. Shelonchik, D. Yesodi, E. Yehezkel, E.Y. Finestone, A. Upcher, Y. Weizmann, *Nat. Commun.* **14**, 1 (2023)
8. C. Chen, X. Sun, X. Jiang, D. Niu, A. Yu, Z. Liu, J.G. Li, *Nanoscale Res. Lett.* **4**, 971 (2009)
9. L.K. Gil-Herrera, Á. Blanco, B.H. Juárez, C. López, *Small* **12**, 4357 (2016)
10. X. Sun, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 597 (2004)
11. A. Alkurdi, J. Lombard, F. Detcheverry, S. Merabia, *Phys. Rev. Appl.* **13**, 1 (2020)
12. T.T. Loong, H. Salleh, A. Khalid, H. Koten, *Case Stud. Therm. Eng.* **27**, 101288 (2021)
13. D. Rajan, F. Francis, M. Pius, S. Ani Joseph, *Mater. Today Proc.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.11.079>
14. U.O. García-Vidal, J.L. Jiménez-Pérez, G. López-Gamboa, R. Gutiérrez-Fuentes, J.F. Sánchez-Ramírez, Z.N. Correa-Pacheco, I.C. Romero-Ibarra, A. Cruz-Orea, *Int. J. Thermophys.* **44**, 1 (2023)
15. W. Leng, P. Pati, P.J. Vikesland, *Environ. Sci. Nano* **2**, 440 (2015)
16. R. Kiran Mudidana, V. Muditana, V. Rambabu, *Mater. Today Proc.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.09.086>
17. J.L. Jiménez-Pérez, G. López-Gamboa, J.F. Sánchez-Ramírez, Z.N. Correa-Pacheco, A. Netzahual-Lopantzi, A. Cruz-Orea, *Int. J. Thermophys.* **42**, 107 (2021)
18. R. Carbajal-Valdez, J.L. Jiménez-Pérez, A. Cruz-Orea, J.F. Sánchez-Ramírez, M.A. Algatti, J. Mater. Sci. Mater. Electron. **35**, 848 (2024)
19. J. Shen, R.D. Lowe, R.D. Snook, *Chem. Phys.* **165**, 385 (1992)
20. A. Netzahual-Lopantzi, J.F. Sánchez-Ramírez, G. Saab-Rincón, J.L. Jiménez-Pérez, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process* (2020). <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3346-6>
21. J.L. Jiménez-Pérez, G. López-Gamboa, J.F. Sánchez-Ramírez, Z.N. Correa-Pacheco, A. Netzahual-Lopantzi, A. Cruz-Orea, *Int. J. Thermophys.* **42**, 1 (2021)
22. W. Haiss, N.T.K. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, *Anal. Chem.* **79**(11), 4215–4221 (2007)
23. A.J. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M.A. Lillo-Ródenas, A. Linares-Solano, *Carbon (NY)* **68**, 296 (2014)
24. Y. Gong, L. Xie, H. Li, Y. Wang, *Chem. Commun.* **50**, 12633 (2014)
25. M. Sevilla, A.B. Fuertes, *Chem. Eur. J.* **15**, 4195 (2009)
26. M.M. Titirici, M. Antonietti, N. Baccile, *Green Chem.* **10**, 1204 (2008)
27. S. Krstić, B. Kaluđerović, V. Dodevski, A.Z. Bjelajac, *Zastita Materijala* **56**, 155 (2015)

28. M. Zheng, Y. Liu, Y. Xiao, Y. Zhu, Q. Guan, D. Yuan, J. Zhang, J. Phys. Chem. C **113**, 8455 (2009)
29. S. Li, F. Liang, J. Wang, H. Zhang, S. Zhang, Adv. Powder Technol. **28**, 2648 (2017)
30. Y. Gong, L. Xie, C. Chen, J. Liu, M. Antonietti, Y. Wang, Prog. Mater. Sci. **132**, 101048 (2023)
31. I. Razado-Colambo, J. Avila, D. Vignaud, S. Godey, X. Wallart, D.P. Woodruff, M.C. Asensio, Sci. Rep. **8**, 1 (2018)
32. M. Couzi, J.-L. Bruneel, D. Talaga, L. Bokobza, Carbon (N Y) **107**, 388 (2016)
33. A.C. Ferrari, J. Robertson, Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. **362**, 2477 (2004)
34. O.O. Sonibare, T. Haeger, S.F. Foley, Energy **35**, 5347 (2010)
35. Q. He, Y. Yu, J. Wang, X. Suo, Y. Liu, Ind. Eng. Chem. Res. **60**, 4552 (2021)
36. M. Sevilla, A.B. Fuertes, Carbon N Y **47**, 2281 (2009)
37. L.J.R. Higgins, A.P. Brown, J.P. Harrington, A.B. Ross, B. Kaulich, B. Mishra, Carbon N Y **161**, 423 (2020)
38. M. Ledendecker, P. Paciok, W.T. Osowiecki, M. Pander, M. Heggen, D. Göhl, G.A. Kamat, A. Erbe, K.J.J. Mayrhofer, A.P. Alivisatos, Commun. Chem. **5**, 71 (2022)
39. R. Stein, B. Friedrich, M. Mühlberger, N. Cebulla, E. Schreiber, R. Tietze, I. Cicha, C. Alexiou, S. Dutz, A.R. Boccaccini, H. Unterweger, Molecules **25**, 4425 (2020)
40. X. Sun, Y. Li, Langmuir **21**, 6019 (2005)
41. G. Frens, Nat. Phys. Sci. **241**, 20 (1973)
42. C.S. Lopes, V.M. Lenart, R.F. Turchiello, S.L. Gómez, Adv. Condens. Matter Phys. (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/3052793>
43. J.L. Jiménez Pérez, R. Gutierrez Fuentes, J.F. Sanchez Ramirez, A. Cruz-Orea, Eur. Phys. J. Spec. Top. **153**, 159 (2008)
44. Á. Netzahual-Lopantzi, J.F. Sánchez-Ramírez, J.L. Jiménez-Pérez, D. Cornejo-Monroy, G. López-Gamboa, Z.N. Correa-Pacheco, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. **125**, 1 (2019)
45. D.H. Kumar, H.E. Patel, V.R.R. Kumar, T. Sundararajan, T. Pradeep, S.K. Das, Phys. Rev. Lett. **93**, 1 (2004)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Authors and Affiliations

**E. Cadena-Torres¹ · Ma. de L. Ruiz-Peralta¹ · J. F. Sanchez-Ramirez² ·
A. R. Vilchis-Nestor³ · J. L. Jiménez-Pérez⁴ · R. Gutiérrez-Fuentes⁴ ·
R. Vela-Vázquez¹ · A. Escobedo-Morales¹ **

✉ A. Escobedo-Morales
alejandro.escobedo@correo.buap.mx

¹ Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Avenida San Claudio y 18 Sur, C.P. 72570 Puebla, Puebla, Mexico

² Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada, Instituto Politécnico Nacional, ExHacienda de San Juan Molino Km 1.5 de la Carretera Estatal Santa Inés Tecuexcomac-Tepetitla, C.P. 90700 Tepetitla, Tlaxcala, Mexico

³ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Universidad Autónoma del Estado de México, C.P. 50200 Estado de México, Mexico

⁴ Unidad Profesional en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas-Instituto Politécnico Nacional, Av. Instituto Politécnico Nacional 2580, Barrio Laguna Ticomán, C.P. 07340 Ciudad de Mexico, Mexico