

**JIFI2018**  
JORNADAS DE INVESTIGACIÓN  
ENCUENTRO ACADÉMICO INDUSTRIAL  
FACULTAD DE INGENIERÍA UCV

## EVALUACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Cu POR EL MÉTODO DE REDUCCIÓN QUÍMICA USANDO ESPECTROFOTOMETRÍA UV-VISIBLE

Katherine Zorrilla<sup>1\*</sup>, Sonia Camero<sup>2</sup> y Sergio Blanco<sup>3</sup>

<sup>1</sup> U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales Caracas, Venezuela.

<sup>2</sup> U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales Caracas, Venezuela.

<sup>3</sup> Laboratorio de Electroquímica y Nanomateriales, Fundación Instituto de Ingeniería, Caracas 1040-A, Venezuela.

\*[katherinevzc@gmail.com](mailto:katherinevzc@gmail.com)

### RESUMEN

En el presente trabajo se persiguió evaluar mediante Espectrofotometría UV-Visible el efecto de la variación de los parámetros de síntesis de nanopartículas de Cu (NPsCu) obtenidas por reducción química. Estas partículas se caracterizan por presentar una alta inestabilidad con el aire por lo que, ellas se oxidan muy rápido, sin embargo, cuando se presentan suspendidas en coloides es posible alcanzar su estabilidad mediante un adecuado control de los parámetros involucrados en la síntesis. Mediante este estudio se realizó la síntesis de nanopartículas de Cu vía reducción química de una solución de sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), utilizando como agente reductor borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) y como estabilizante ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), poli-vinilpirrolidona (PVP) y alcohol isopropílico (70% y 99,9%). Se evaluaron distintas condiciones experimentales involucradas en el proceso de síntesis, tales como: tipo de estabilizante, temperatura, velocidad de reacción y cantidad de volumen de alcohol isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ). Además, se realizó una caracterización mediante espectrofotometría UV-Vis de las diferentes muestras obtenidas con el propósito de conocer la absorbancia del plasmón superficial. Las curvas que se obtuvo por la espectrofotometría UV-Vis (absorbancia *versus* longitud de onda) mostraron la existencia de NPsCu, asociada a la presencia de un pico de absorbancia a una longitud de onda de entre 574-600 nm (en el espectro visible). En cuanto a la caracterización de las NPs mediante espectroscopia UV, se encontró que, al aumentar la temperatura, velocidad de goteo y cantidad de volumen agregado a la reacción, el coloide se vuelve más inestable. El tamaño de partícula, de acuerdo con varios autores, se encontró entre 20-30 nm, lo cual debe ser validado mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET). Los resultados indicaron que las condiciones óptimas para obtener NPsCu corresponden a:  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaBH}_4] = 16 \text{ mM}$  y  $[\text{EDTA}] = 1 \text{ mM}$  a una temperatura de 20 °C, con una velocidad de agregado de 1 gota x 3 seg y con alcohol isopropílico al 99,9% de 3,2 ml. Por otra parte, se confirmó que el agente reductor y el estabilizante juegan un papel importante en la distribución de tamaño de las nanopartículas, ya que inhiben la aglomeración.

*Palabras Clave:* coloide, nanopartículas, agente reductor, agente estabilizante, espectrofotometría UV-Vis.

**SECRETARÍA DE LAS JORNADAS.**

Coordinación de Investigación .Edif. Física Aplicada. Piso 2. Facultad de Ingeniería.

Universidad Central de Venezuela. Ciudad Universitaria de Caracas. 1053

Telf.: +58 212-605 1644 | <http://www.ing.ucv.ve>

## ABSTRACT

In the present work we aim to evaluate by UV-Visible spectrophotometry the effect of the variation of the parameters of synthesis of nanoparticles of Cu (NPsCu) obtained by chemical Reduction. These particles are characterized by high instability with the air so, they oxidize very fast, however when they are suspended in colloids it is possible to achieve their stability by an adequate control of the parameters Involved in the Synthesis. This study carried out the synthesis of nanoparticles Cu via chemical reduction of a solution of copper sulphate Pentahydrate ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) using as a reducing agent sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ) and as a stabilizer acid Ethylenediaminetetraacetic (EDTA), Poly-vinilpirrolidona (PVP) and isopropyl alcohol (70% and 99.9%). We assessed different experimental conditions involved in the synthesis process, such as: type of stabilizer, temperature, reaction rate and quantity of volume of isopropyl alcohol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ). In addition, a characterization was made by UV-Vis spectrophotometry of the different samples obtained for the purpose of knowing the absorbance of the superficial plasmon. The curves obtained by the UV-Vis spectrophotometry (absorbance versus Wavelength) show the existence of NPsCu, associated with the presence of an absorbance peak at a wavelength of between 574-600 nm (in the visible spectrum). As for the characterization of NPs by UV spectroscopy, It was found that, by increasing the temperature, dripping speed and amount of volume added to the reaction, the colloid becomes more unstable. The particle size, according to several authors, is between 20-30 nm, which must be validated by transmission electron microscopy. The results indicate that optimal conditions for obtaining NPsCu correspond to:  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mm}$ ,  $[\text{NaBH}_4] = 16 \text{ mm}$  and  $[\text{EDTA}] = 1 \text{ mm}$  at a temperature of  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , with an aggregate speed of 1 drop x 3 sec and with isopropyl alcohol at 99.9% of 3.2 ml. On the other hand, it is confirmed that the reducing agent and the stabilizer play an important role in the distribution of size of the nanoparticles, since they inhibit the agglomeration.

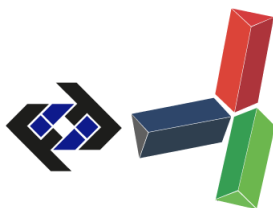
*Key words: colloid, nanoparticles, reducing agent, stabilizing agent, UV-Vis Spectrophotometry.*

## INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es un área fundamental para el desarrollo tecnológico que ha evolucionado al transcurrir de los años; se basa principalmente en el proceso de síntesis de nanopartículas metálicas que han permitido conocer y estudiar las propiedades físicas, químicas y mecánicas que estas poseen.

Existen diversos tipos de nanopartículas, tales como: oro, platino, cobalto, níquel, hierro, plata, cobre y sus óxidos, entre otros. Las nanopartículas de cobre han atraído considerablemente la atención de muchos investigadores, como: Socorro M.[1], Zhang, Q. y colaboradores[2], entre otros; debido a sus propiedades conductoras catalíticas, ópticas y eléctricas. Existen algunos factores que impiden el uso o desarrollo de las nanopartículas de cobre, uno de ellos es que el Cu es susceptible a la oxidación, por lo que es muy inestable en la presencia del aire[3]. Además, el tamaño de las NPsCu es controlado por el agente precursor.

Por lo tanto, la presente investigación tiene como objetivo general evaluar mediante Espectrofotometría UV-Visible el efecto de la variación de los parámetros de síntesis de



nanopartículas de Cu obtenidas por reducción química, planteando así los siguientes objetivos específicos: evaluar el efecto de la temperatura, la influencia de la variación de la velocidad de goteo, evaluar el efecto de la variación de la composición del solvente (agua, agua + alcohol isopropílico en diferentes proporciones) y estudiar la influencia del tipo de estabilizante, en la síntesis de nanopartículas de Cu obtenidas por reducción química y en la estabilidad de los coloides.

La síntesis se llevó a cabo partiendo de una sal metálica de sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), un agente reductor de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), como estabilizante se empleó ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), Poli(1-vinilpirrolidin-2-ona) (PVP) y alcohol isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ): 70% y 99,9%, con lo cual se obtuvo soluciones coloidales de nanopartículas de cobre, bajo condiciones experimentales que se fijaron de manera de evaluar el comportamiento del pico de absorbancia e intensidad.

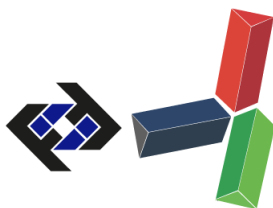
## METODOLOGÍA

Los materiales para la síntesis química fueron: Sulfato de Cobre pentahidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), Borohidruro de Sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), Poli(1-vinilpirrolidin-2-ona) (PVP), Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), Agua desionizada, Alcohol isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ): 70% y 99.9%. Además, se requirió el empleo de los siguientes equipos y materiales: balanza, plancha de calentamiento y agitación, agitadores magnéticos y Espectrofotómetro UV-visible.

Por otra parte, uno de los métodos que es empleado para la síntesis de nanopartículas de cobre es la reducción química, este método consiste principalmente en la reducción del ión  $\text{Cu}^{+2}$ , a partir de la sal metálica que en este caso es el sulfato de cobre pentahidratado utilizando como agente reductor el borohidruro de sodio y como agente estabilizante EDTA, PVP y alcohol isopropílico. Las condiciones experimentales se encuentran establecidas en la Tabla 1, las cuales involucran: Temperatura, volumen del alcohol isopropílico y velocidad de goteo (Agregado del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ).

**Tabla 1.** Condiciones experimentales establecidas para la síntesis química.

Variables	Condición
Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	20, 35,40 y 50.
Concentración $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (mM)	2
Volumen de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ml)	8
Concentración $\text{NaBH}_4$ (mM)	16
Volumen de $\text{NaBH}_4$ (ml)	20
Concentración PVP (mM)	0.03
Volumen de PVP (ml)	3
Concentración EDTA (mM)	1
Volumen de EDTA (ml)	4
Alcohol Isopropílico (%)	70 y 99.9
Volumen de Alcohol al 70% (ml)	1 y 3.2
Volumen de Alcohol al 99.9% (ml)	3.2, 3.5 y 5.5
Agregado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	Una Gota cada 1, 2 y 3 seg.
Agitación	Moderada 6
Tiempo de Reacción (min)	1:30, 3 y 5.



Por lo tanto, para el proceso de síntesis de NPsCu, se prepararon 2 mM de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 16 mM de  $\text{NaBH}_4$ , 1 mM de EDTA y 0,03 mM de PVP. Las dos primeras soluciones se aforaron en balones de 250 ml, mientras que el resto se aforó en balones de 50 y 25 ml, respectivamente.

Para el proceso de síntesis de NPsCu, se hizo reaccionar en una solución acuosa de 8 ml de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 20 ml de  $\text{NaBH}_4$ ; por otro lado, la solución acuosa de 4 ml de EDTA y 3 ml de PVP (ambos son estabilizantes) fueron agregados directamente a la solución luego de haber culminado el proceso de síntesis para la obtención de NPsCu. Posteriormente, se adicionó 1 ml de alcohol isopropílico (es un agente estabilizante) de 70%. En cambio, el volumen de alcohol isopropílico de 3,2; 3,5 y 5,5 ml se mezcló con la solución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  antes de iniciar el proceso de síntesis de nanopartículas y se dejó por 1 min en el indicador número 6, correspondiente a una agitación moderada. De esta manera, se logró obtener coloides que podían ser sintetizados y al mismo tiempo mantenerse estables por cortos períodos de tiempo.

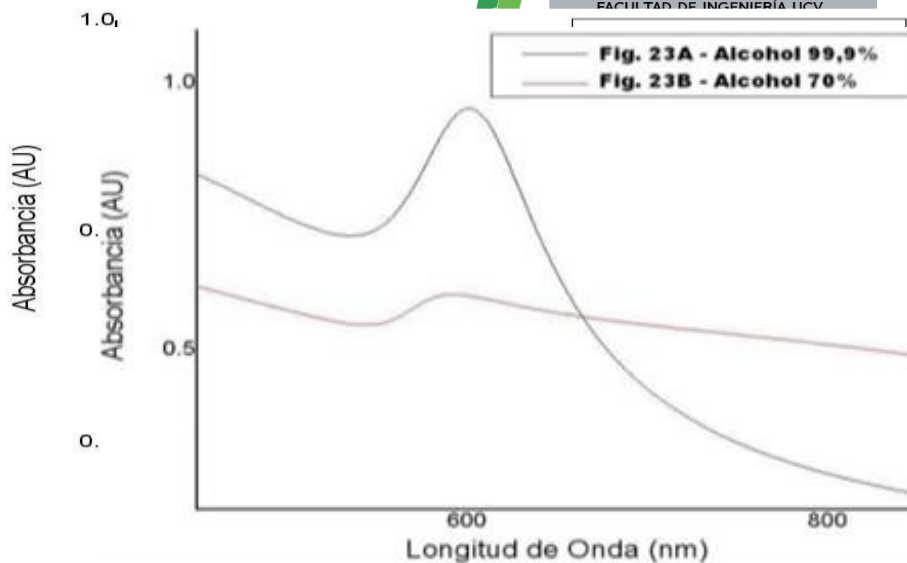
La reducción del ión de  $\text{Cu}^{+2}$  con estas condiciones, se logra debido a las relaciones molares pre-establecidas, a saber: entre  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaBH}_4$  de [1:20],  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y EDTA de [1:0.25], y  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y PVP de [1:0.02].

En cambio, para la caracterización de los coloides, se empleó un espectrofotómetro UV-visible, de manera de determinar la absorbancia del plasmón de las NPsCu sintetizadas bajo las diversas condiciones experimentales descritas ya en la Tabla 1. Los resultados se expresan en valores de absorbancia *versus* longitud de onda, logrando así evaluar la respuesta óptica de los diferentes coloides obtenidos, asociada a su vez a un color característico y a un determinado tamaño de partículas, según cada condición ensayada.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

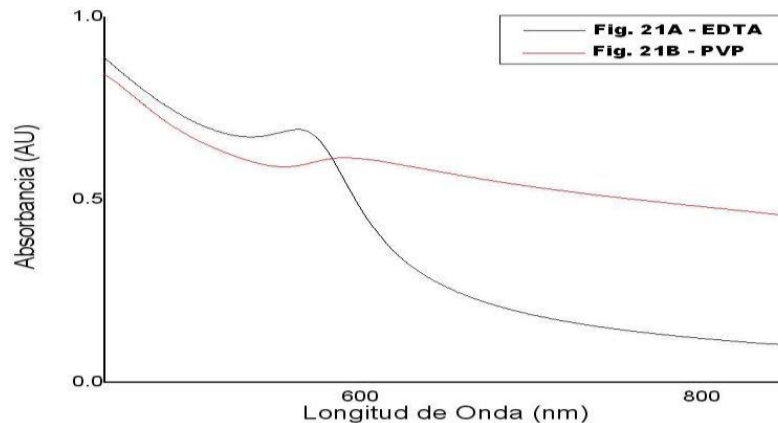
Para la obtención de nanopartículas de cobre vía reducción química, se emplearon  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (sal metálica),  $\text{NaBH}_4$  (agente reductor), EDTA, PVP y alcohol isopropílico (protectores o estabilizante). Las soluciones finales fueron coloides de una diversidad de colores donde se evidencia la existencia de nanopartículas de Cu, es decir se puede tener coloides de color amarillo, marrón oscuro y rojo, entre otros[4-7]; aunque esos coloides presentan una distribución de tamaño que de acuerdo con varios autores oscilan entre 20 a 30 nm, asociado a la coloración que ellos presentan y a la caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) en cuanto a tamaño y morfología.[8,9]

En la Figura 1, se evidencian dos curvas, a saber: una empleando como agente protector alcohol isopropílico al 99,9 % y la otra al 70 %; la curva con alcohol isopropílico al 99,9% tiene un ancho de la banda espectral mucho menor que la curva correspondiente al alcohol al 70%. En otras palabras, la curva con alcohol al 70% posee una amplia distribución de tamaños y la intensidad de absorbancia para el alcohol al 99,9% es mayor que con el alcohol al 70%, logrando así obtener una mayor cantidad de NPsCu con alcohol 99,9% y reduciendo a su vez la posibilidad de formar óxidos sobre la superficie de las partículas de cobre al transcurrir del tiempo,[5] por lo que se puede inferir que la síntesis de NPsCu empleando alcohol isopropílico al 99,9% garantiza una distribución de tamaños más homogénea y una mayor cantidad de NPsCu en la solución coloidal. Además, el alcohol al 70%, es menos puro que el alcohol al 99,9%, por lo que este último posee menos cantidad de agua, logrando que la solución coloidal resulte menos inestable.



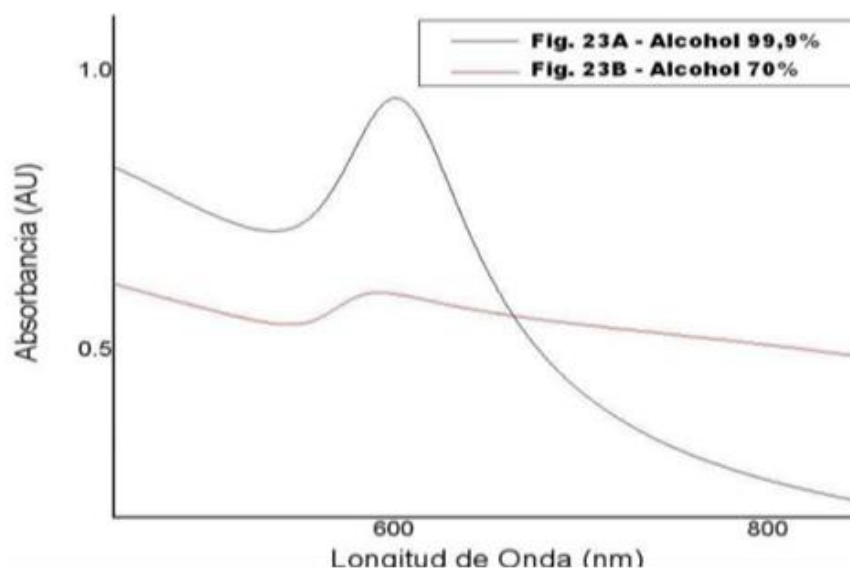
**Figura 1.** Espectro comparativo de UV-Visible realizado a una muestra de nanopartículas de Cu con  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaBH}_4] = 16 \text{ mM}$  y  $[\text{EDTA}] = 1 \text{ mM}$  a una  $T \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , con alcohol isopropílico al 99,9% y 70% (volumen de alcohol= 3,2 ml) y 1 gota x 3 y seg.

En la siguiente Figura 2, se evidencian dos curvas, una empleando como agente protector el EDTA y la otra PVP; la curva con EDTA tiene un ancho de la banda espectral mucho menor que la curva correspondiente al PVP, por lo que la distribución de tamaños de las nanopartículas de Cu para la curva con EDTA resultó ser menor que para el PVP. Es decir, para la curva con PVP se asume que posee una amplia distribución de tamaños.[8] Por tanto, para estas condiciones es más factible el estabilizante EDTA, porque mantiene más estables las nanopartículas de Cu y para un mismo tiempo de estabilidad se puede garantizar que el EDTA (estabilizante electrostática) posee una fuerza repulsiva mayor que el estabilizante estérico PVP, por lo que la aglomeración de las nanopartículas de Cu procede más rápido con el estabilizante PVP.



**Figura 2.** Espectro comparativo de UV-Visible realizado a una muestra de nanopartículas de Cu con  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaBH}_4] = 16 \text{ mM}$ ,  $[\text{EDTA}] = 1 \text{ mM}$  y  $[\text{PVP}] = 0.03 \text{ mM}$  a una  $T \approx 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , con alcohol isopropílico al 70% (volumen de alcohol= 1 ml) y 1 gota x 2 seg.

Adicionalmente, fue sintetizada con  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBH}_4$  y EDTA a una temperatura de  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , y una velocidad de goteo de 1 gota por cada 3 seg. En la Figura 3, se evidencian dos curvas, a saber: una empleando como agente protector alcohol isopropílico al 99,9 % y la otra al 70 %; la curva con alcohol isopropílico al 99,9% tiene un ancho de la banda espectral mucho menor que la curva correspondiente al alcohol al 70%. En otras palabras, la curva con alcohol al 70% posee una amplia distribución de tamaños y la intensidad de absorbancia para el alcohol al 99,9% es mayor que con el alcohol al 70%, logrando así obtener una mayor cantidad de NPsCu con alcohol 99,9% y reduciendo a su vez la posibilidad de formar óxidos sobre la superficie de las partículas de cobre al transcurrir del tiempo,[5] por lo que se puede inferir que la síntesis de NPsCu empleando alcohol isopropílico al 99,9% garantiza una distribución de tamaños más homogénea y una mayor cantidad de NPsCu en la solución coloidal. Además, el alcohol al 70%, es menos puro que el alcohol al 99,9%, por lo que este último posee menos cantidad de agua, logrando que la solución coloidal resulte menos inestable.



**Figura 3.** Espectro comparativo de UV-Visible realizado a una muestra de nanopartículas de Cu con  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 2\text{ mM}$ ,  $[\text{NaBH}_4] = 16\text{ mM}$  y  $[\text{EDTA}] = 1\text{ mM}$  a una  $T \approx 20\text{ }^\circ\text{C}$ , con alcohol isopropílico al 99,9% y 70% (volumen de alcohol= 3,2 ml) y 1 gota x 3 seg.

## CONCLUSIONES

Las NPsCu presentan una gran inestabilidad en presencia del aire, por lo que su estado de oxidación procedió muy rápido, alcanzando pocos días de estabilización (aproximadamente 7 días, empleando las condiciones óptimas).

El color de la solución final de los coloides sintetizados vía reducción química varía de acuerdo a las condiciones experimentales, desde un color amarillo hasta un color rojo brillante.

Se logró alcanzar una amplia distribución de tamaños de NPsCu, que de acuerdo a otros investigadores podrían presentar una distribución de tamaño no uniforme que van desde 200 a 300 nm [8], dependiendo de las condiciones experimentales ensayadas.

El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) resultó ser mejor estabilizante que el Poli(1-vinilpirrolidin-2-ona) (PVP).

El alcohol isopropílico al 99,9% resultó ser mejor estabilizante que el alcohol al 70%.

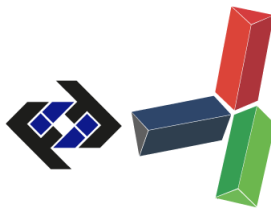
Para condiciones de  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaBH}_4] = 16 \text{ mM}$ ,  $[\text{EDTA}] = 1 \text{ mM}$  y alcohol isopropílico al 99,9% (volumen de alcohol = 3,2 ml) y con aumento de la temperatura, la velocidad de goteo o la cantidad de volumen agregado a la reacción, el coloide se vuelve más inestable y la forma, tamaño y estabilidad de la NPs son altamente dependientes de estos parámetros.

Para la condición de  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaBH}_4] = 16 \text{ mM}$  y  $[\text{EDTA}] = 1 \text{ mM}$  o  $[\text{PVP}] = 3 \text{ mM}$  a una  $T \approx 20$  o  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , con alcohol isopropílico de 99,9% o 70% (volumen de alcohol = 3,2 ml) y 1 gota x 3 seg., las curvas de absorbancia *versus* longitud de onda obtenidas por la espectrofotometría UV-Vis, muestran la existencia de NPsCu en los coloides sintetizados vía reducción química, asociadas a la presencia de un pico de absorbancia a una longitud de onda de entre 574-600 nm (en el espectro visible), lo cual se corresponde a un tamaño de partícula, de acuerdo con varios autores, entre 20-30 nm.

Las condiciones óptimas para obtener NPsCu corresponden a:  $[\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] = 2 \text{ mM}$ ,  $[\text{NaBH}_4] = 16 \text{ mM}$  y  $[\text{EDTA}] = 1 \text{ mM}$  a una temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , con una velocidad de agregado de 1 gota x 3 seg y con alcohol isopropílico al 99,9% de 3,2 ml. Se confirma que el agente reductor y el estabilizante juegan un papel importante en la distribución de tamaños de las nanopartículas, ya que inhiben la aglomeración.

## REFERENCIAS

- [1] Síntesis de Nanopartículas de Cu por Reducción Química. (Agosto 2015). [http://congresos.cio.mx/12\\_enc\\_mujer/archivos/extensos/sesion3/S3-BYQ19.pdf](http://congresos.cio.mx/12_enc_mujer/archivos/extensos/sesion3/S3-BYQ19.pdf).
- [2] Zhang, Q., Yang, Z., Ding, B., Lan, X. y Guo, Y. (2010). In: Transactions of Nonferrous Metals Society of China. Vol. 20 "Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride", p 240-244.
- [3] Zhu, H; Zhang, C. Y Yin Y. (2005). In: Nanotechnology. Vol. 16 "Novel synthesis of copper nanoparticles: influence of the synthesis conditions on the particle size", p 3079-3083.
- [4] Bokshits, Y.; Shevchenko, G.; Ponyavina, A. y Rakhmanov, S. (2004). In: Colloid. Vol. 66, No 5. "Formation of Silver and Copper Nanoparticles upon the Reduction of Their Poorly Soluble Precursors in Aqueous Solution". p 581-587.
- [5] Aslam, M.; Gopakumar, G.; Mulla, I.; Vijayamohan, K.; Kulkarni, S.; Urban, J. y Vogel, W. (2002). In: Colloid and Interface Science. Vol. 255 "Formation of Cu and Cu<sub>2</sub>O Nanoparticles by Variation of the Surface Ligand: Preparation, Structure, and Insulating-to-Metallic Transition". p 79-90.
- [6] Zain, N.; Stapley, A. y Shama, G. (2014). In: Carbohydrate Polymers "Green Synthesis of



Silver and Copper Nanoparticles using Ascorbic acid and Chitosan for Antimicrobial Applications”. p 1-27.

- [7] Mott, D.; Galkowski, J.; Wang, L.; Luo, J. y Zhong, C. (2007). In: Langmuir. Vol. 23 “Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles”. p 5740-5745.
- [8] Dhas, N., Raj, C. y Gedanken, A. (1998). In: Chem. Mater. Vol. 10 “Synthesis, Characterization, and Properties of Metallic Copper Nanoparticles”. p 1446- 1452.
- [9] Huang, H.; Yan, F., Kek, Y.; Chew, C.; Xu, G.; Ji, W.; Oh, P. y Tang, S. (1996). In: Langmuir. Vol. 13 “Synthesis, Characterization, and Nonlinear Optical Properties of Cooper Nanoparticles”. p 172-175.