

Preparación de nanomateriales mediante microemulsiones

M.C. BLANCO, M. A. LOPEZ-QUINTELA Y J. RIVAS*

Dptos. de Química Física y Física Aplicada*. Universidad de Santiago de Compostela. 15706 Santiago de Compostela

En este trabajo se han utilizado microemulsiones para producir nanopartículas de Fe y Pt. Dependiendo de las condiciones, el tamaño final de la partícula puede o no estar controlado por el tamaño de la microgota. Mediante simulación se ha estudiado la influencia de distintos parámetros sobre la distribución final de los tamaños de partícula.

Palabras clave: nanopartículas, microemulsiones.

Preparation of nanoscale materials using microemulsions

The microemulsions technique to produce nanoparticles has been investigated. The final size of Fe and Pt particles depends on the synthesis conditions. Simulation studies allows to investigate the influence of the different synthesis parameters.

Key words: nanoparticles, microemulsions.

1. INTRODUCCION

La producción de materiales a escala nanométrica es uno de los campos prioritarios de la ciencia y la tecnología actuales. Por consiguiente es de capital importancia el desarrollo de nuevos métodos que permitan, de forma sencilla y reproducible, la obtención de dichos materiales. De entre los métodos desarrollados en los últimos años cabe destacar aquellos que emplean moldes (templates) adecuados al tamaño requerido (1).

Una de las técnicas que permite la síntesis de nanopartículas está basada en la utilización de agregados coloidales (2). Estos sistemas, entre los que cabe citar, monocapas de Langmuir-Blodgett, micelas, microemulsiones ó vesículas, son apropiados para utilizar como moldes.

Las ventajas de utilizar microemulsiones son varias, por una parte son sistemas termodinámicamente estables y están formadas por gotas de tamaño nanométrico y por otra su preparación es sencilla y pueden ser utilizadas con la mayor parte de las reacciones en disolución.

En este trabajo se dará cuenta de las principales variables que posibilitan el empleo de las microemulsiones como moldes para la obtención de nanomateriales.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se han preparado partículas de hierro reduciendo Fe^{2+} disuelto en microemulsiones de AOT(bis-2etil hexil sulfosuccinato sódico)- H_2O -Heptano, con BH_4Na disuelto en idénticas microemulsiones. Las disoluciones de BH_4Na se preparaban inmediatamente antes de ser utilizadas, para evitar la descomposición.

Partículas de Pt fueron preparadas reduciendo H_2PtCl_6 en microemulsiones de PEGDE- H_2O -Heptano, con disolución acuosa de hidracina.

Todos los reactivos empleados fueron Aldrich P.A. y se utilizaron sin previa purificación. La preparación de las partículas de Fe se llevó a cabo en cámara inerte de Ar, para evitar la oxidación. La separación de las partículas se realizó mediante ultracentrifugación después de repetidos lavados con agua y acetona.

Utilizando medidas de DDL se estimó el radio de las gotas de las microemulsiones empleadas en la síntesis de partículas de Pt.

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) fueron obtenidas con un microscopio Jeol 2020.

3. RESULTADOS

En la fig.1 se representa el tamaño de las partículas de hierro obtenidas frente al tamaño de la gota, calculado a partir de las relación que existe entre R (relación de concentraciones agua /sufactante) y el radio de la gota (3). Se puede observar la existencia de una buena correlación lineal entre el tamaño del molde (microrreactor) y el tamaño final de la partícula. Es de destacar que tal correlación no se produce en todos los casos (4, 5, 6, 7).

En la fig.2 se muestra una fotografía de partículas de Pt obtenidas en microemulsiones con $R=0.61$, así como su correspondiente histograma. Se observa en este caso una distribución bimodal contrariamente a lo que se obtenía en el caso de partículas de Fe.

4. DISCUSION

Al objeto de interpretar los distintos resultados encontrados en la preparación de partículas en microemulsiones, se

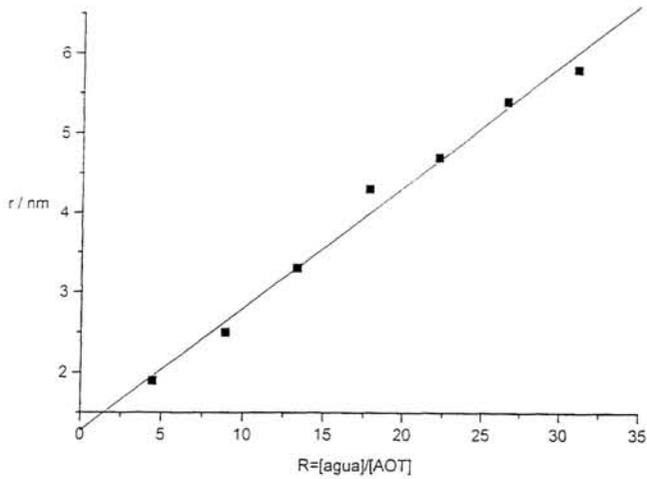


Fig. 1. Tamaños de partículas obtenidas en microemulsiones para diferentes relaciones $R=[\text{agua}]/[\text{AOT}]$

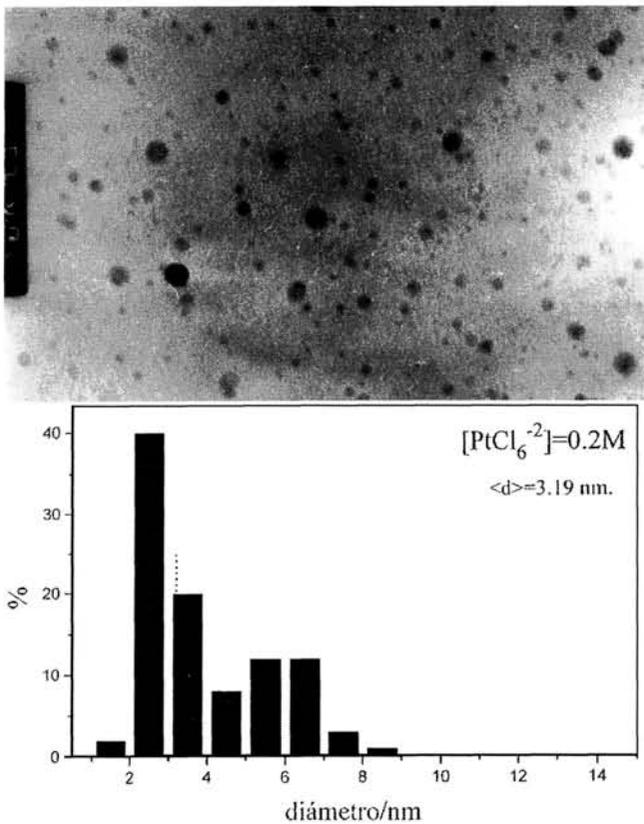


Fig. 2. Imagen e histograma de partículas de Pt obtenidas en microemulsiones PEGDE/agua/heptano. $R=0,61$

llevó a cabo un estudio de simulación por Montecarlo (8). Para ello se supone que, una vez realizado el mezclado de reactivos a partir de sus respectivas microemulsiones, tiene lugar el intercambio de dichos reactivos por colisión entre las gotas de agua. La velocidad de la reacción química se supone muy rápida, produciéndose en cada colisión entre reactivos la formación del producto. La reacción se simula permitiendo que

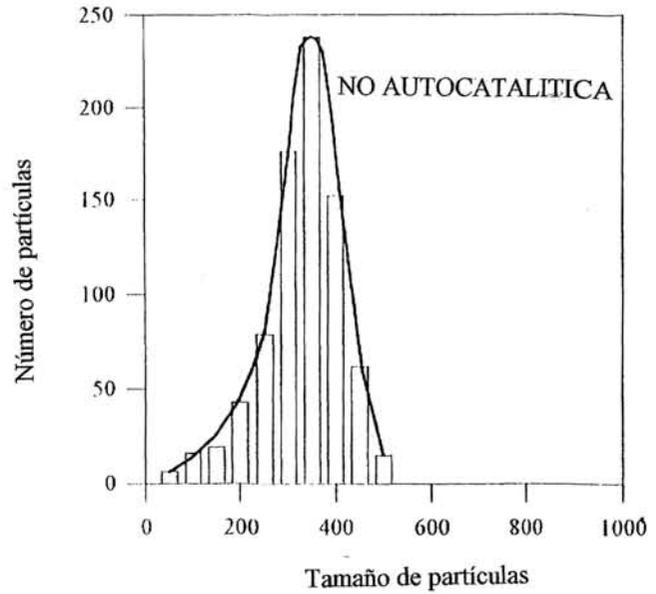


Fig. 3. Distribución cuasimonodispersa de partículas prevista por simulación para un film de baja flexibilidad.

las gotas difundan sobre una red bidimensional moviéndose independientemente y al azar para ocupar el sitio más próximo en la red.

La velocidad de comunicación entre gotas es muy rápida y se supone que el intercambio puede tener lugar tan sólo cuando una colisión energética entre dos gotas es capaz de establecer un canal entre ellas. Este proceso es energéticamente desfavorable porque implica un cambio en la curvatura del film de surfactante. El proceso de intercambio no está controlado por difusión siendo efectiva únicamente una de cada aprox. 10.000 colisiones. Una vez que los reactivos se han mezclado en el interior de las gotas se produce la reacción química que origina las micropartículas. En este proceso se pueden considerar dos etapas: en la primera la reacción química origina la formación de núcleos y en la segunda los núcleos crecen hasta el tamaño final. Este crecimiento puede ocurrir por intercambio de núcleos entre las gotas y/o por intercambio de reactivos si la reacción química es lenta. El intercambio de núcleos está condicionado por el tamaño del canal entre las gotas que a su vez depende de la flexibilidad del film.

Mediante este método de simulación se puede determinar la influencia de distintos parámetros, tales como concentración de reactivos, flexibilidad del film, presencia ó ausencia de autocatalisis y tamaño de gotas, en la distribución final de los tamaños de las partículas.

A modo de ejemplo, en la fig. 3 se observa una distribución unimodal quasimonodispersa obtenida en condiciones de no autocatalisis por los núcleos, con un film poco flexible y concentraciones relativamente pequeñas.

Se puede observar que este tipo de histogramas es el que se obtiene en la reacción de formación de partículas de Fe. En estas condiciones se observa que el tamaño de la gota controla el tamaño de la partícula.

En la fig. 4 se observa la aparición de una distribución bimodal en las mismas condiciones que las de la fig.3 excep-

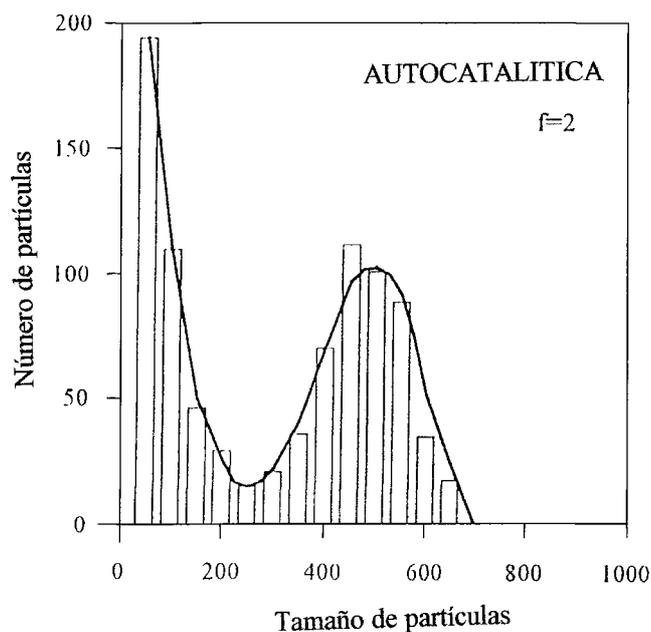


Fig. 4. Distribución bimodal de partículas por simulación para un film de baja flexibilidad en presencia de autocatálisis por los núcleos.

to por la introducción, en este caso, de autocatálisis por los núcleos. La distribución bimodal encontrada en las partículas de Pt (fig.2) indica entonces que la autocatálisis juega un papel importante en el proceso de formación de estas partículas.

5. CONCLUSIONES

Como conclusión mas importante se puede decir que, controlando adecuadamente los parámetros fisicoquímicos de la microemulsión y la cinética de la reacción, se consigue el control del tamaño de partícula.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Xunta de Galicia por la financiación parcial de este trabajo. ♦

BIBLIOGRAFIA

1. J.H. Fendler, "Atomic and Molecular Clusters in membrane Mimetic Chemistry", Chem Rev **87**, pp.- 877-899 (1987).
2. F.C. Meldrum, "The colloid Chemical approach to nanostructured materials". Adv Matter **7**, pp.-607-632 (1995).
3. D. Oakenfull, " Constraints of molecular packing on the size and stability of microemulsions droplets", J Chem. Soc., Faraday I **76**, pp.-1875-1886 (1980).
4. P. Barnickel, A. Wokaum, W. Sager, H. F. Eicke, "Size Tailoring of Colloids by Reduction in W/O Microemulsions", J. Colloid Interface Sci, **148**, 80 , pp.-80-90 (1992).
5. A. Khan-Lodhi, B.H. Robinson , T. Towey , C. Hermann , W. Knoche, U. Thesing, "The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems" de. Por DM Bloor y E. Wyn-Jones, NATO ASI Series, C, Vol. 234, Kluwer Acad. Publ. Dordrecht, 1990.
6. M. P. Pileni, I. Lisiecki, L. Motte, C. Petit, J. Cizeron, M. Moumen , P. Lixon, "Synthesis "in situ" of nanoparticles in reverse micelles" , Prog. Colloid Polym Sci. **93**, pp.- 1-9, (1993).
7. M. Boutnnet, J. Kizling , P. Stenius , G. Marie, "The preparation of mono-disperse colloidal metal particles from Microemulsions", Colloids Surface **5**, 209 pp.- 209-225(1982)
8. C. Tojo , M. C. Blanco , M. A. López-Quintela , "Kinetics of the Formation of Particles in Microemulsions", Langmuir -en prensa-

