

00582



**UNIVERSIDAD
NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

TEMA DE TESIS:

“Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanocristales de materiales semiconductores y metálicos, obtenidos a partir de dispersiones coloidales”

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

Geonel Rodríguez Gattorno



TUTOR: **Dr. David Díaz**

AÑO: 2004



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesor, el Dr. David Díaz, por esta oportunidad y su generosa manera de abrirme las puertas a todo su conocimiento. Gracias, por tu amistad, por todo el apoyo moral y profesional a lo largo de estos años.

También, deseo expresar mi gratitud a la Dra. Silvia Castillo Blum y el Dr. José Manuel Saniger Blesa, por su ayuda y consejos brindados para el buen desarrollo de este proyecto.

A los profesores que participaron en mi jurado, muchas gracias por sus valiosos comentarios y sugerencias acerca de este trabajo. En especial, agradezco al Dr. Antonio Campero por los inapreciables conocimientos que me brindó.

A la Dra. Patricia Santiago y a Luis Rendón, muchas gracias por las facilidades y conocimientos en el campo de las Microscopías.

Agradezco a: la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por la beca otorgada, la Dirección General de Asuntos del Personal Académico por todo el apoyo económico brindado a través de los proyectos: IN107700, IN100398, IN105102-2), y al Posgrado en Ciencias Químicas, por toda la ayuda económica otorgada para la participación en eventos internacionales y estancias en el exterior.

Deseo expresar mi más profunda gratitud al maravilloso pueblo mexicano que me trato como uno de sus hijos, y que hace posible que existan universidades como la UNAM. A esta casa de estudios, gracias por esta oportunidad de hacer realidad un sueño.

Este trabajo fue realizado en:
Laboratorio 213, Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Química, UNAM
y
en el Departamento de Coloides
Facultad de Química, Universidad de Szeged, Hungría

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Geonel Rodríguez
Gattorno

FECHA: 23 / Feb / 2004

FIRMA: 

A mis hijos

ÍNDICE

ABREVIATURAS	i
RESUMEN.....	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN.....	5
<u>Capítulo 1.- ANTECEDENTES</u>	8
1.1.- Sistemas Nanoestructurados	9
1.1.1- Nanopartículas	10
1.1.2- Clasificación de los sistemas nanoestructurados de acuerdo a sus dimensiones	10
1.1.3- Implicaciones de disminuir el tamaño de un material	11
1.2- Teoría de Bandas y la respuesta óptica de semiconductores.....	12
1.3- Modelo de Brus.....	18
1.4- Relación superficie / volumen	21
1.5- Respuesta Óptica de Metales	24
1.6- Estabilidad de las Dispersiones Coloidales.....	33
1.7- Coloides y medios de dispersión	38
1.7.1- DMSO y DMF, propiedades físicas y químicas	39
1.7.1.1- Interacciones Disolvente-H ₂ O.....	43
1.8.- Plata. Propiedades físicas y químicas	44
1.8.1.- Producción y aplicaciones	45
1.8.2.- Métodos de síntesis de plata en dispersión coloidal	46
1.9.- Óxido de zinc. Propiedades y aplicaciones.....	47
1.9.1.- Respuesta Óptica del ZnO nanoestructurado	48
1.9.2.- Métodos de síntesis de ZnO en dispersión coloidal.	50
1.10.- Bi ₂ S ₃ . Propiedades, aplicaciones y síntesis	52
1.11.- El óxido nítrico. Propiedades físicas y químicas	54
1.11.1.- Interacciones Ag-NO	56
<u>Capítulo 2.- Planteamiento del problema</u>	58
2.1.Objetivo General	60
2.2.- Objetivos particulares	60
<u>Capítulo 3.- PARTE EXPERIMENTAL</u>	62
3.1- Metodología General para la Síntesis de los Coloides.	63

3.1.1- Reactivos e Instrumentos	64
3.2- Particularidades de las síntesis de las dispersiones coloidales	66
3.2.1- Dispersiones coloidales de Plata.....	66
3.2.2- Dispersiones coloidales de óxido de zinc.....	67
3.2.3- Dispersiones coloidales de sulfuro de bismuto.....	67
3.2.4- Síntesis del NO gaseoso	68
<u>Capítulo 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</u>	70
4.1. Dispersiones de nanopartículas de plata	71
4.1.1.- Caracterización óptica	71
4.1.2.- Carga eléctrica en la superficie	77
4.1.3.- Caracterización por HR-TEM	78
4.1.4.- Precursor en la reducción de la plata en DMSO	82
4.1.5- Interacción de las nanopartículas de plata con NO en dispersión coloidal	87
4.1.6- Aplicación del método de síntesis para el depósito de plata sobre soportes sólidos en polvo.....	90
4.2- Nanopartículas de óxido de Zinc.....	95
4.2.1- ZnO-DMSO. Caracterización óptica	95
4.2.2.- ZnO-DMF. Caracterización óptica. DMSO vs DMF	105
4.2.3.- Difracción de Rayos-X.....	111
4.2.4.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) ...	112
4.2.5.- Dispersión dinámica de luz.....	122
4.2.6.- Carga eléctrica superficial	124
4.2.7.- Depósito de capas nanoestructuradas de ZnO	125
4.3.- Nanopartículas de sulfuro de bismuto.....	129
4.3.1.- Respuesta óptica.....	129
4.3.2.- Microscopía electrónica de transmisión.....	131
4.3.2.-Carga superficial	136
CONCLUSIONES	137
PERSPECTIVAS	139
ANEXO I.....	140
REFERENCIAS	142

ABREVIATURAS

A = absorbancia

Å = angstrom (10^{-10} m)

Ac= anión acetato ($(\text{CH}_3)_2\text{COO}^-$)

B.C.= banda de conducción

B. V.= banda de valencia

bulk = se refiere a un material en su forma macrocristalina

CHB= anión ciclohexanobutirato ($\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$)

Cit = ion citrato ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$)

Cu-ZMS-5 = zeolita intercambiada con cobre

DMF = N,N'-dimetilformamida ($(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$)

DMSO = dimetilsulfóxido ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$)

E^0 = potencial estándar de reducción a 25°C.

E_g = energía del borde de absorción

ENH = electrodo normal de hidrógeno

ethex = ion 2-etilhexanoato ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2^-$)

h = constante de Planck (6.62618×10^{-34} Js)

HR-TEM = High resolution transmission electron microscopy (Microscopía electrónica de transmisión de gran resolución)

IR = infrarrojo

K_d = constante de disociación

K.p.s= constante del producto de solubilidad

λ = longitud de onda

ν = frecuencia

nm = nanómetros (10^{-9} m)

NO_x = óxidos de nitrógeno

NP = nanopartícula

S/V = relación superficie/volumen

$\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = acetato de zinc

$\text{Zn}(\text{CHB})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = ciclohexanobutirato de zinc

$\text{ZnO}(\text{Ac})$ = óxido de zinc obtenido a partir de acetato de zinc

$\text{ZnO}(\text{CHB})$ = óxido de zinc obtenido a partir de ciclohexanobutirato de zinc

UV-Vis = ultravioleta-visible.

HF/STO3-21G(*) = base para el cálculo mecánico cuántico del tipo "ab-initio" a nivel Hartree-Fock, restringido

RESUMEN

En esta tesis se dan a conocer métodos de síntesis, novedosos y sencillos, para obtener nanopartículas de ZnO, Ag y Bi₂S₃, en dispersión coloidal. Las dispersiones coloidales de nanopartículas fueron preparadas en disolventes orgánicos polares, tales como el DMSO y la DMF. Los primeros dos métodos de preparación de nanopartículas, de Ag y ZnO, consisten en la simple disolución del carboxilato metálico correspondiente, en solventes orgánicos.

Para obtener las dispersiones coloidales de plata se parte del 2-etilhexanoato de plata en DMSO, utilizando un agente auxiliar modificador de la superficie, como es el citrato de sodio. De esta forma los coloides de plata son estables por más de seis meses y tienen tamaños de partícula promedio de 4.4 nm y una distribución de tamaños muy estrecha (± 1.2 nm). Es importante señalar que la principal ventaja de este método de síntesis es que el DMSO funciona como agente reductor de la sal de plata, evitando el uso de un reductor enérgico como el NaBH₄.

También, se estudió la interacción entre las dispersiones de nanopartículas de plata y óxido nítrico, utilizando la espectroscopía de absorción electrónica en la región UV-visible. Los resultados muestran que es posible la reducción catalítica de NO, a temperatura ambiente, dando lugar a la oxidación de la plata metálica coloidal.

Para la síntesis de nanopartículas de ZnO se usó como reactivo inicial un carboxilato, como el acetato o el ciclohexanobutirato de zinc. En este caso se encontró que estas sales se hidrolizan en medios básicos polares como los que aquí se utilizan, obteniéndose nanopartículas de ZnO. La hidrólisis ocurre como resultado de la disociación del agua en estos medios de reacción, debido a las interacciones muy intensas, agua-solvente. Las dispersiones coloidales de ZnO en DMSO producen nanopartículas de tamaños promedio, entre 2 y 3 nm, dependiendo de las condiciones de síntesis utilizadas. Los coloides de ZnO en DMF son poco estables y las nanopartículas tienden a adherirse a las paredes de los recipientes de vidrio permitiendo la obtención de películas nanoestructuradas de ZnO. En este caso la contribución más importante fue el estudio de la hidrólisis espontánea de los carboxilatos de zinc en las mezclas DMSO-H₂O, proceso que permite la formación de nanopartículas de ZnO, sin necesidad de utilizar alguna base fuerte como la sosa.

Igualmente, se obtuvieron nanopartículas de Bi_2S_3 en dispersión coloidal utilizando como disolventes agua y DMSO. Las dispersiones preparadas en DMSO presentan una distribución más estrecha de tamaños de partículas que las preparadas en agua. Las dispersiones preparadas en DMSO se fotodegradan cuando se exponen a luz visible. Se logró tener nanopartículas de Bi_2S_3 , dispersas en agua, a pesar de que este sulfuro metálico es uno de los materiales más insolubles que se conocen.

En todos los casos se efectuó una caracterización de las nanopartículas obtenidas y se identificaron las fases presentes en las dispersiones coloidales.

Esta tesis ejemplifica cómo se puede investigar la formación, caracterización y aplicación de materiales que tienen importancia económica para nuestro país, con el propósito de darles un valor agregado, mediante procedimientos simples y no costosos, para promover usos más ventajosos y racionales.

ABSTRACT

In the present work we report novel and simple methods to obtain colloidal dispersion of ZnO, Ag and Bi₂S₃ nanoparticles. The nanoparticles colloidal dispersions were prepared in polar organic solvents, such as DMSO and DMF. The preparation of Ag and ZnO nanoparticles, consist of the dissolution of the corresponding metal carboxylate in the organic solvent.

To obtain the metallic silver colloidal dispersions, silver 2-ethylhexanoate was used as starting salt, DMSO as solvent, and sodium citrate as capping agent. Silver colloids are stable for more than six months and have an average particle size of 4.4 nm of a narrow particle size distribution (S.D = 1.2 nm). It is important to point out that the main advantage of this synthesis method is that DMSO acts as reducing agent for the silver salt, avoiding the use of a reducer as the NaBH₄, that must be in excess to guarantee the stability of the colloidal dispersion.

The interaction of silver nanoparticles with nitric oxide was studied by UV-visible. The results show that a catalytic reduction of nitric oxide takes place, at room temperature, accompanied by the oxidation of the colloidal metallic silver.

For the synthesis of ZnO nanoparticles, a zinc carboxylate, as acetate or cyclohexanebutyrate can be used as starting salts. It was found that the salts undergo spontaneous hydrolyzes in polar basic media yielding ZnO. The hydrolysis takes place as a result of water dissociation in these media, as a consequence of the very intense water-solvent interactions. ZnO average particle sizes in DMSO colloidal dispersions ranges between 2 and 3 nm. The ZnO colloids in DMF are not very stable and nanoparticles tend to adhere to the walls of the glassware allowing to obtain ZnO nanostructured thin films. In this case, the most important contribution was the study of the spontaneous hydrolysis of the zinc carboxylates in the mixtures DMSO-H₂O, process which allows to obtain ZnO nanoparticles, without the requiring strong bases as sodium hydroxide.

Additionally, Bi₂S₃ nanoparticles were obtained in colloidal dispersion using water and DMSO as solvents. Dispersions prepared in DMSO exhibit a narrower size distribution than those in water. The dispersions prepared in DMSO photo corrodes when exposed to visible light. It is worth mentioning that very small Bi₂S₃

nanoparticles dispersed in water were obtained, especially since Bi_2S_3 is one of the most insoluble materials.

It is important to point out that in all the cases a complete characterization of the nanoparticles was made identifying the phases of interest, without any doubts.

Finally, this work exemplifies a research work that includes the preparation, characterization and application of materials that are important for the economy of our country, with the purpose of giving them added value. All these, by simple and inexpensive procedures in order to promote more advantageous and rational uses.

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se exploró la búsqueda de nuevos métodos de síntesis para la obtención de nanopartículas en dispersión coloidal de dos semiconductores (ZnO y Bi_2S_3) y un metal (Ag). México dispone de abundantes recursos minerales de plata, cobre y bismuto. Sin embargo, son escasos los esfuerzos que se dedican para encontrar aplicaciones tecnológicas de estos elementos y sus derivados, a nivel nacional, de tal manera que se provea de un valor agregado a estos materiales.¹ Estas dispersiones coloidales deben cumplir con determinadas características como son, ser estables durante largos períodos de tiempo, contener partículas con dimensiones promedio próximas a cuatro nanómetros y distribuciones estrechas de tamaños, lo que implica enfrentar uno de los problemas más difíciles en las preparaciones de sistemas nanoestructurados en dispersión coloidal. Es importante tener en cuenta que la obtención de dispersiones con estas características es una exigencia imprescindible cuando se pretende utilizar estos materiales en aplicaciones potenciales.

La obtención de compuestos con dimensiones nanométricas se remonta a más de una centuria, con los trabajos de M. Faraday en 1850. En la fabricación de vidrios de diferentes colores ya se obtenían materiales nanoestructurados. Así por ejemplo, el vidrio de color rojo que se fabrica en Jalisco, México, desde el siglo XIX, es un material que contiene nanopartículas de oro metálico cuyas propiedades ópticas le imprimen ese color. Pero el verdadero impulso a la investigación de los materiales nanoestructurados, tiene un poco más de dos décadas.

Algo que llama la atención de las nanopartículas es la diferencia en propiedades químicas y físicas con respecto a los macrocristales. Estas diferencias han obligado a retomar la investigación de muchos compuestos simples que creíamos conocer a la perfección. Para poder comprender el mundo de las dimensiones nanométricas primeramente debemos aprender a obtener materiales con tales dimensiones, y a pesar de que son muchos y muy variados los métodos de preparación de nanopartículas, ninguno ha mostrado ser más sencillo, reproducible y económico que la aproximación coloidal.

Obtener materiales nanoestructurados con dimensiones de unos pocos nanómetros y

distribuciones estrechas de tamaños, en dispersión coloidal, resulta un verdadero reto para la química. Esto se debe a la gran energía superficial presente en cualquier sistema formado por materiales con dimensiones tan pequeñas. La tendencia general que presentan los sistemas nanoestructurados a aglomerarse es el resultado de su propensión a minimizar ese exceso de energía.

Para abordar los objetivos planteados en este trabajo, se utilizaron disolventes orgánicos apróticos y polares cuyas características químicas y físicas permiten sintetizar materiales que no son posibles de obtener en otros medios. En los casos en que fue necesario se utilizó una especie modificadora de superficie para estabilizar la dispersión coloidal. Para la caracterización de las dispersiones coloidales se han usado básicamente las espectroscopías de absorción y emisión electrónica en la región UV-visible, las cuales permiten de una forma rápida y sencilla la identificación cualitativa y cuantitativa de los sistemas que se desean preparar.

En particular, a partir de las dispersiones coloidales de nanopartículas de plata, nos propusimos estudiar sus interacciones con uno de los principales contaminantes de la atmósfera: el NO (óxido nítrico). Éste gas es el precursor de los demás óxidos de nitrógeno (NO_x) en la atmósfera y contribuye en parte a la formación de ozono (O_3), la lluvia ácida y el smog, fenómenos que afectan severamente la producción agrícola y forestal mundial, y sobre todo a la salud humana².

Por todo lo anterior el presente trabajo se encuentra organizado de la siguiente manera. En el capítulo número uno se abordan los antecedentes relacionados con cada uno de los tópicos que se abordan, dedicándosele una sección a: el tema de las nanopartículas y las implicaciones de reducir las dimensiones de un material, las características más importantes de los materiales sintetizados; la respuesta óptica de semiconductores y metales; así como las propiedades de los disolventes usados.

En la parte experimental (capítulo dos) se han resumido las características comunes a la síntesis de las dispersiones coloidales, posteriormente se detallan en diferentes secciones las particularidades de cada sistema, incluyendo el sistema utilizado para la generación e interacción del NO con las dispersiones coloidales de plata. Aquí también se mencionan los reactivos de partida, así como las técnicas utilizadas para la caracterización de los coloides preparados.

Con el objetivo de tener una comprensión general más clara, en el capítulo tres se presentan los resultados y su discusión, por separado para cada sistema, teniendo en cuenta que las características de cada uno son bastantes diferentes. En cada material se muestran primeramente los resultados de las caracterizaciones de su respuesta óptica y a continuación la caracterización por técnicas de microscopía. En la sección destinada a las dispersiones coloidales de plata, se ha dedicado una sección a la interacción del NO con dicha dispersión, mientras que en el caso de las dispersiones de ZnO se han separado las dispersiones según el disolvente en el que se han preparado, más un apartado dedicado al depósito de capas nanoestructuradas de este material.

Finalmente, en el capítulo cuatro, se exponen las conclusiones de este trabajo.

1.- ANTECEDENTES

1.1.- Sistemas Nanoestructurados

El camino para la preparación de partículas ultrafinas de metales, semiconductores y otros materiales útiles lo habían iniciado los químicos hace mucho tiempo. La fascinación por los coloides conocidos como *monodispersos*, surgió en el siglo pasado, cuando M. Faraday descubrió que los colores variados de los soles de oro, dependían del tamaño de las partículas dispersadas. Inicialmente, la materia dispersa, de tamaño uniforme, atrajo la atención de los científicos únicamente por cuestiones académicas; es decir, para hacer interpretaciones cualitativas de algunas propiedades fisicoquímicas o de interacciones con la superficie, como una función de la morfología, tamaño y otros atributos de esos sistemas.

A pesar del gran desarrollo alcanzado en la química coloidal durante las décadas pasadas, el mundo de las partículas extremadamente pequeñas, con tamaños del orden de nanómetros, permaneció ignorado durante largo tiempo. Fue hasta 1982 en que M. Gratzel y colaboradores empezaron a usar dispersiones coloidales metálicas y de materiales semiconductores para catalizar el proceso fotolítico del agua, en disoluciones microheterogéneas, tales como las disoluciones micelares, vesiculares y otras más³.

En el campo de la física ocurrió un cambio notable en las corrientes del pensamiento después de la memorable conferencia del R. Feynman⁴, en 1959, la cual estuvo dedicada a las consecuencias que acarrearía la creación de dispositivos electrónicos en la escala atómica. A esa conferencia asistieron principalmente físicos e ingenieros especialistas en electrónica, algunos de ellos más tarde se dedicarían al estudio de materiales nanoestructurados. Se puede señalar a este evento como el punto de partida de la *nanotecnología*⁵, término que engloba todo producto manufacturado con escala y precisión atómica y/o molecular⁶. Sin duda, el desarrollo de técnicas de microscopías de transmisión electrónica de alta resolución y la aparición de los primeros microscopios basados en el llamado efecto túnel, los cuales permitieron la visualización y manipulación a escala atómica, fueron acontecimientos que impulsaron el desarrollo de sistemas nanoestructurados de manera decisiva.

1.1.1- Nanopartículas

Durante mucho tiempo, en la literatura especializada, se ha identificado indistintamente como: coloide, nanopartícula, nanomaterial, cluster, nanoestructura, partículas de tamaño cuántico, partículas-Q, puntos cuánticos y partículas ultrafinas, para distinguir todo material que ha sido preparado y/o caracterizado con tamaños promedios que oscilan entre 1 y 100 nm.

Generalmente, existen razones suficientes para el uso de estos términos, aunque la razón fundamental se refiere a las dimensiones del material. Muchas veces se aplican estas denominaciones de forma indiscriminada a materiales con dimensiones de varios cientos de nanómetros, o a distribuciones de tamaños tan poli-dispersas en las que dejan de tener sentido especificar los tamaños en cuestión. En la actualidad se tiende a reservar estos calificativos para aquellos sistemas en los que la disminución del tamaño implica un cambio drástico en las propiedades físicas y químicas, resultado del confinamiento electrónico y ello si es una buena justificación para hacer una distinción del nano-mundo respecto al resto de los sistemas (ej.: átomos y moléculas aisladas, así como los macrocristales).

1.1.2- Clasificación de los sistemas nanoestructurados de acuerdo a sus dimensiones

Una definición bastante completa para sistemas nanoestructurados, la han dado recientemente Efros y Rosen⁷, en ella se parte del hecho de que el material tiene dimensiones de unos pocos nanómetros y se delimitan tres regímenes de confinamiento electrónico de acuerdo con las dimensiones y el radio de Bohr (a_B) para el material en cuestión. El radio de Bohr se define como:

$a_B = \hbar^2 \kappa / \mu e^2$, donde \hbar , es la constante de Planck; κ , es la constante dieléctrica del material; μ , es la masa reducida del par electrón-hueco y e , la carga del electrón. Así por ejemplo, para el CuCl $a_B = 7 \text{ \AA}$, mientras que para GaAs y CdSe a_B es de 100 y 56 \AA , respectivamente. El par electrón-hueco se refiere al electrón en el primer estado excitado y la correspondiente densidad de carga positiva generada en el estado basal. De esta forma cuando una de las dimensiones del material (a), se

aproxima al radio de Bohr, aparecen regiones bien definidas que se dividen en: régimen de confinamiento intenso ($a < a_B$), régimen de confinamiento intermedio ($a \sim a_B$) y régimen de confinamiento débil ($a > a_B$).

La importancia del trabajo de Efros y Rosen radica en que es la primera vez en que se trata de clasificar y agrupar los materiales nanoestructurados utilizando parámetros físicos que dependen del material en cuestión. Su desventaja fundamental es que esta clasificación tiene su base en el desarrollo de una nueva teoría conocida como "*Aproximación Multibandas de la Masa Efectiva*", que es bastante compleja para su aplicación cuantitativa en la estimación de parámetros en nanopartículas. Esta teoría surge debido a la necesidad de explicar el comportamiento de los materiales nanoestructurados cuando presentan tamaños promedios extremadamente pequeños (< 2 nm), para los cuales fallan teorías más sencillas como la conocida "*Aproximación de Brus*"⁸, que retomaremos en la sección (1.3). Es importante destacar que ninguna de esas aproximaciones tiene en cuenta las interacciones nanopartícula-medio y/o, nanopartícula-modificadores de superficie. Es por ello que, en muchos casos se pueden llegar a conclusiones erróneas, en la aplicación de estas aproximaciones, en particular, cuando se hace la estimación de tamaños de partícula a partir de los espectros de absorción electrónica.

Antes de proseguir en la presentación de este trabajo conviene establecer que, se identificarán como disoluciones o dispersiones coloidales y/o de nanopartículas a las suspensiones en las que la fase dispersada es tan pequeña que la interacción gravitatoria resulta despreciable como resultado de su tamaño pequeño.

1.1.3- Implicaciones de disminuir el tamaño de un material

Si se cuenta con materiales de dimensiones nanométricas, encontraremos que sus propiedades físicas y químicas se afectan considerablemente. La tendencia general es a comportarse de una forma intermedia entre los sistemas con estados electrónicos discretos (átomos o moléculas) y los sistemas con estados electrónicos continuos (macrocrisales). Así por ejemplo podremos observar que el efecto de la disminución del tamaño de partícula se refleja en⁹:

- a) Desplazamiento de los máximos de las bandas en los espectros electrónicos de absorción y emisión hacia regiones de mayor energía.
- b) Disminución considerable de los puntos de fusión.
- c) Propiedades catalíticas superiores.
- d) Aumento de los potenciales de reducción con respecto al material en su forma macrocristalina.
- e) Aumento de la capacidad calorífica (C_p) en comparación con el material en su forma macrocristalina.
- f) Aumento de la solubilidad.

Es justamente el desplazamiento de los máximos en los espectros electrónicos de absorción y emisión, el aspecto más importante en relación con los objetivos planteados en nuestro trabajo. Es por ello que debemos profundizar en los fundamentos que nos ayudan a explicar este fenómeno, y la manera más simple es recurrir a la *Teoría de Bandas*.

1.2- Teoría de Bandas y la respuesta óptica de semiconductores

La Teoría de Bandas de Energía¹⁰, se desarrolló en 1930 para dar respuesta al comportamiento variado de los materiales en cuanto a su conductividad eléctrica. Experimentalmente, el espectro de conductividades (Figura (1.1)), sugiere la existencia, en determinados materiales, de un intervalo de energías que se necesitan vencer para que ocurra el fenómeno de conducción eléctrica. Los materiales clasificados como semiconductores y aislantes muestran una conductividad que es térmicamente activada, mientras que los metales se comportan de manera contraria.

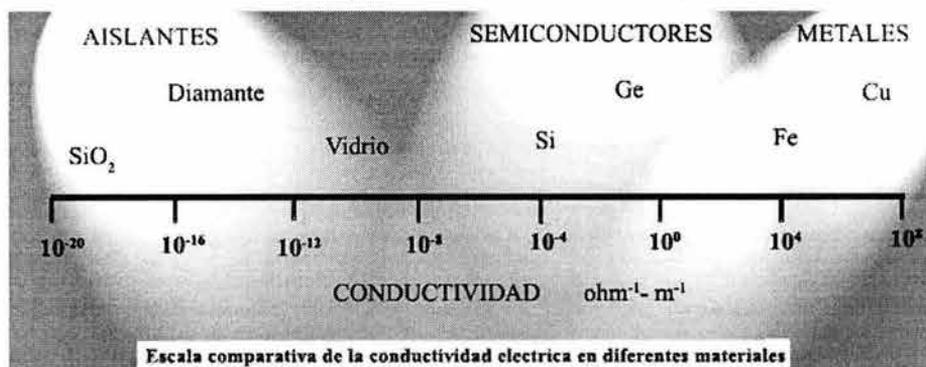


Figura (1.1). Escala comparativa de la conductividad en diferentes tipos de materiales.

Con los elementos anteriores, retomando la teoría de orbitales moleculares y teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli, podemos imaginarnos la formación de un macrocristal. Sabemos que cuando dos átomos se unen para formar una molécula cada uno aporta un orbital atómico para dar lugar a dos orbitales moleculares, uno enlazante y otro antienlazante, resultado de la suma y la resta de las funciones de onda atómicas. Estos dos nuevos orbitales moleculares presentan energías bien definidas (figura (1.2)).

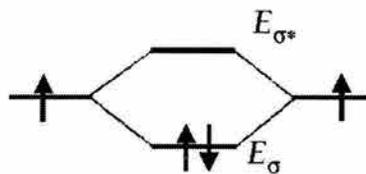


Figura (1.2). Representación esquemática de la formación de un orbital molecular a partir de los orbitales atómicos de dos átomos.

El número de átomos o estados (N) que participan en este caso son dos, entonces, ¿Qué ocurre en el caso de los materiales sólidos formados por $N=10^{23}$ átomos?. En este caso participan una cantidad enorme de orbitales atómicos que darían lugar a la formación de N orbitales moleculares enlazantes con energías muy próximas entre sí, y a N orbitales moleculares antienlazantes con energías también muy próximas (ver Figura (1.3)). De esta forma los orbitales moleculares se convierten en *bandas de energías* desapareciendo los estados con energías discretas.

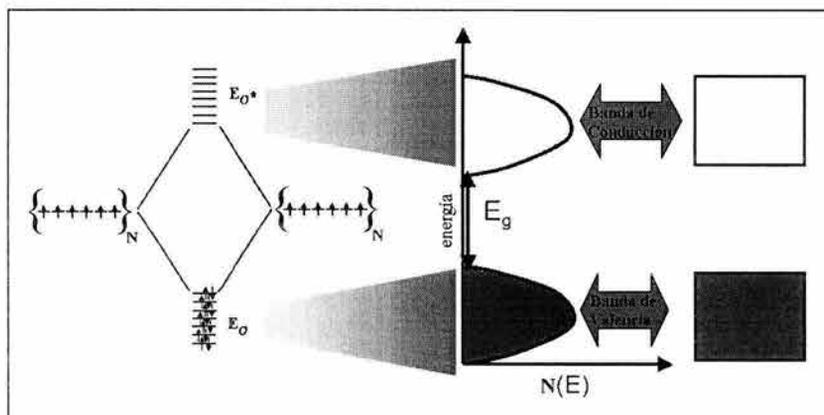


Figura (1.3). Figura esquemática de la formación de las bandas de acuerdo con la Teoría de Bandas.

Estas bandas de energías permitidas se conocen como banda de valencia y banda de conducción, y a la diferencia en energías entre ellas, brecha de energías

prohibidas (comúnmente conocido como *band-gap*). Esta teoría, descrita aquí de forma cualitativa, se ha convertido en una herramienta importante para la física y la química del estado sólido, y permite explicar la conductividad en diferentes materiales. Con estos elementos podemos relacionar parámetros físicos, como la conductividad, con la energía necesaria para promocionar electrones desde la banda de valencia, a un estado excitado de mayor deslocalización electrónica (banda de conducción).

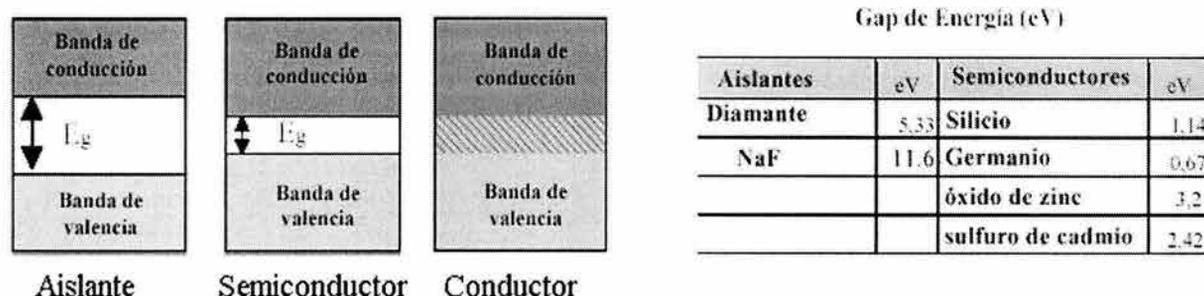


Figura (1.4). Aislantes, semiconductores y metales según la teoría de bandas. A la derecha algunos ejemplos de los valores del *band-gap* de aislantes y semiconductores.

En la Figura (1.4) se muestra una representación esquemática, de acuerdo a la Teoría de Bandas, de los aislantes, semiconductores y metales. Así por ejemplo, los metales presentan una buena conductividad a temperatura ambiente gracias a la superposición de las bandas de valencia (B.V.) y la banda de conducción (B.C.), de manera que únicamente se necesita una pequeña energía para orientar estos electrones y generar una corriente eléctrica. En los aislantes y los semiconductores la situación es completamente diferente, en estos se requiere de cierta energía para promover electrones a la banda de conducción, es por ello que en el caso de los semiconductores la conductividad aumenta al aumentar la temperatura.

Todo lo anterior podemos extenderlo al fenómeno de absorción de luz en los sólidos. Si hacemos incidir una onda electromagnética con energía adecuada podemos promover electrones desde la B.V. hacia la B.C. Una evidencia experimental contundente de lo anterior es el fenómeno de incremento de la conductividad en semiconductores al hacerle incidir luz con energía apropiada. De acuerdo con los valores típicos de *band-gap* en semiconductores (ver tabla figura (1.4)),

esperaríamos que estos absorban en la región del UV-visible o incluso en la zona del infrarrojo, de forma que si graficamos la intensidad de la luz absorbida "versus" la energía se vería una curva como la que se presenta en la Figura (1.5), en la que podemos observar que a partir de determinado valor de energía ($E = h\nu = hc/\lambda$), conocido como borde de absorción (E_g) el semiconductor comienza a absorber debido a la transición electrónica hacia el primer estado excitado en la banda de conducción.

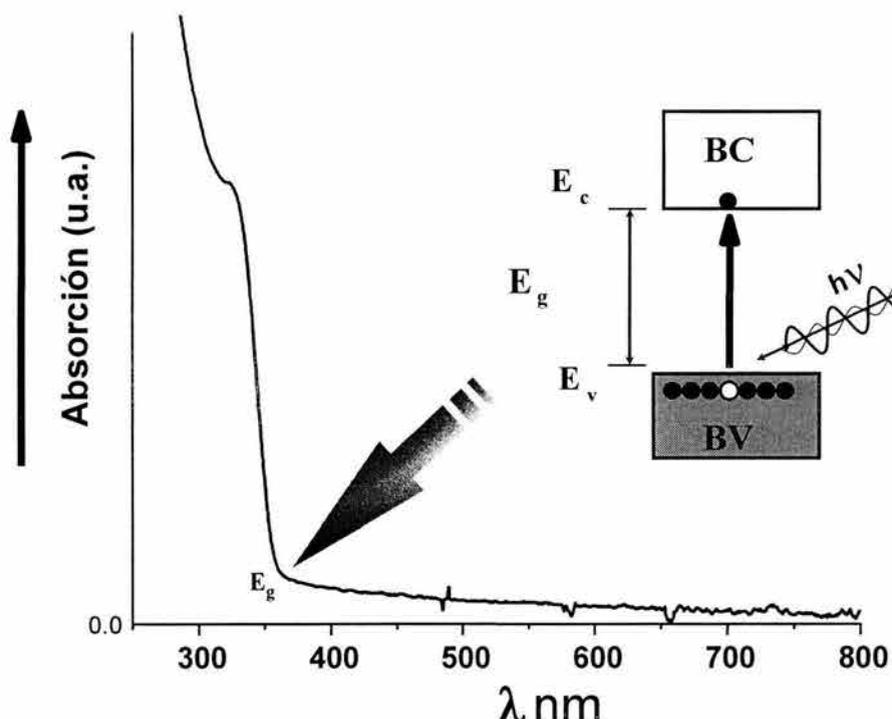


Figura (1.5) Curva experimental de la absorción electrónica en la región UV de un semiconductor en dispersión coloidal (ZnO en dimetilsulfóxido). La figura insertada es una representación esquemática del fenómeno desde el punto de vista de la Teoría de Bandas.

Durante dicha transición se genera un *hueco* (h^+) o deficiencia de carga negativa en la banda de valencia. Entre un e^- y un h^+ se pueden establecer interacciones coulómbicas y se puede formar lo que se conoce como *excitón de Wannier*, que es un estado similar a un átomo de hidrógeno (el primer estado excitado). En los semiconductores macrocristalinos las energías de enlace de los excitones son pequeñas y sus radios (distancia entre e^- y h^+) grandes. Por ejemplo¹¹, para CdS esa energía es igual a 0.05 eV y $r = 50\text{-}60 \text{ \AA}$; mientras que para el átomo de hidrógeno, $E = 13.51 \text{ eV}$ y $r = 0.53 \text{ \AA}$.

El electrón y el hueco generados durante la absorción de un cuanto de luz no son independientes, ellos se mueven en el volumen del material como un par en el que sus funciones de onda se superponen débilmente. Al regreso del electrón desde su estado excitado hacia el estado base, en la banda de valencia, se le conoce como *recombinación*, la cual puede ocurrir con la emisión de fotones, lo que a su vez se conoce como emisión radiativa.

La pregunta que surge a continuación es: *¿Qué ocurre cuando se reducen las dimensiones de un material, bajo la visión de la Teoría de Bandas?*. Evidentemente la respuesta se encuentra en el simple hecho de que el número de estados que participan se reduce según sea la cantidad de átomos que participen en la formación de la nanopartícula. Al reducirse el número de estados, no es posible entonces llegar a la formación de una banda continua, lo que nos lleva a una situación intermedia entre el estado discreto de los átomos y moléculas, y el continuo en sólidos macrocristalinos.

Esta situación intermedia se muestra en la figura (1.6), donde se han representado cada uno de los sistemas más representativos desde el punto de vista de esta teoría. Nótese en esa figura el ensanchamiento de la brecha de energías prohibidas (band-gap) a medida que el número de estados es menor en cada sistema, lo que nos lleva directamente a comprender porqué la disminución del tamaño de un material, se refleja en un corrimiento de los bordes de absorción electrónica hacia valores mayores de energía. *Una cantidad reducida del número de estados da lugar a un aumento de la energía necesaria para la transición electrónica de B.V. a B.C., y a la formación de estados discretos dentro de las bandas reduciendo el número de estados accesibles a esa transición.* Este comportamiento en materiales con dimensiones pequeñas, constituye uno de los fenómenos más atractivos en cuanto a posibles aplicaciones ya que presupone el control de muchas propiedades mediante la modificación del tamaño.

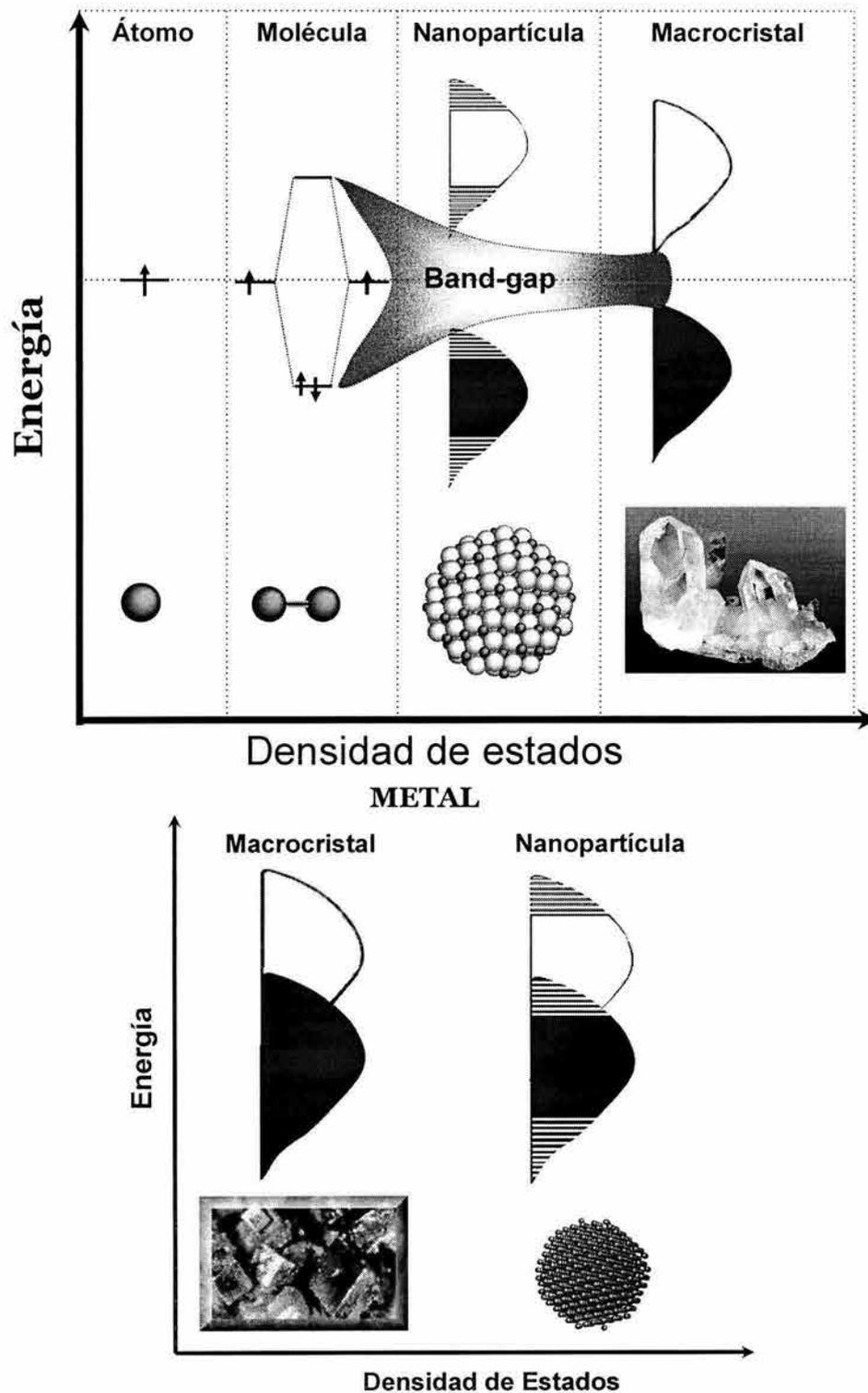


Figura (1.6). Representación esquemática de la densidad de estados energéticos en átomos, moléculas, nanopartículas y macrocristal de acuerdo con la Teoría de Bandas. El diagrama en la parte inferior muestra el caso de metales.

Además de la viabilidad de manipular las propiedades ópticas de un material, es posible también modificar su reactividad y/o potenciales electroquímicos. La Teoría de Bandas nos brinda un herramienta invaluable en la comprensión fenomenológica del comportamiento de los sólidos. Sin embargo, su aplicación es limitada puesto que su determinación exige la realización de cálculos teóricos complejos.

1.3- Modelo de Brus

El modelo más simple que ha demostrado ser de gran utilidad en el tema que nos ocupa es el *Modelo ó Aproximación de Brus*⁸, también conocida como *Aproximación de la masa efectiva*. Este modelo tiene una analogía muy estrecha con el conocido problema de una partícula en una caja de potencial con forma esférica, en el cual, al resolver la ecuación de Schrödinger de una partícula-onda, la energía del sistema toma la siguiente forma:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2 m} \quad (1.1)$$

donde \hbar es la constante de Planck; m es la masa de la partícula; y R es el radio de la caja donde está confinada la partícula.

El problema se reduce entonces a tratar el par electrón-hueco como una entidad única confinada a las dimensiones de la caja.

Brus desarrolla el modelo partiendo de¹²:

- la energía del excitón se verá afectada entonces por la localización electrónica como resultado de la disminución de las dimensiones de la caja.
- la identificación de las dimensiones del nanocrystal con las de una caja de potencial de radio R .
- la asunción de que la superficie del nanocrystal define la paredes de la caja (esto es equivalente a asumir que la energía potencial en la frontera partícula-medio tiende a infinito, o sea que el par e^-h^+ siempre se encontrará dentro del nanocrystal)
- el interior del nanocrystal es un medio uniforme que no contiene cargas puntuales.

Teniendo en cuenta lo anterior, el valor de la energía del excitón de Wannier para un material en estado macrocristalino (E_b), se verá afectado, debido a la disminución de las dimensiones del material, una cantidad dada por la ecuación (1.1). De tal forma que los nuevos valores de energía para el excitón estarían dados por:

$$E_g = E_b + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[1/m_e + 1/m_h \right] - \frac{1.8e^2}{\varepsilon R} \quad (1.2)$$

donde m_e es la masa efectiva del electrón; m_h la masa efectiva del hueco; ε es la constante dieléctrica del material; E_b es la energía del borde de absorción del material macrocristalino (bulk); y E_g la energía del borde de absorción de la nanopartícula.

Nótese que en lugar de la masa m (ecuación 1.1) se ha utilizado la masa reducida del par e^-h^+ ; esta ecuación describe la energía del par e^-h^+ , en el primer estado excitado, permitiendo identificar el borde de absorción de los espectros con ese valor de energía.

La interpretación de ésta relación es simple y al igual que el modelo de una partícula en una caja de potencial, nos indica que la energía en las transiciones electrónicas de un material macrocristalino está modulada por el efecto de confinamiento del electrón en un espacio pequeño (aparición de estados discretos como resultado de mayor localización, término con dependencia de R^{-2}). Mientras que, el último término surge como resultado de la interacción coulombica del par e^-h^+ , esta contribución a la energía total es mucho menor, debido a la superposición débil de las funciones de onda del electrón y el hueco en el estado excitado.

Si reordenamos esta ecuación en función de la diferencia $E_g - E_b$, entonces bastaría medir la ubicación del borde de absorción en el espectro de una dispersión coloidal para estimar el tamaño de una partícula, si conocemos los parámetros ópticos del material macrocristalino (*band-gap*, su constante dieléctrica de alta frecuencia y las masas reducidas del electrón y el hueco). En lo anterior radica la importancia práctica de este modelo ya que de una manera extremadamente simple es posible estimar el tamaño de partícula en una dispersión coloidal con solo tomar su espectro

de absorción UV-Visible. En la figura (1.7) se muestra un ejemplo del uso de este modelo para estimar el tamaño de partícula en dispersiones coloidales de ZnO.

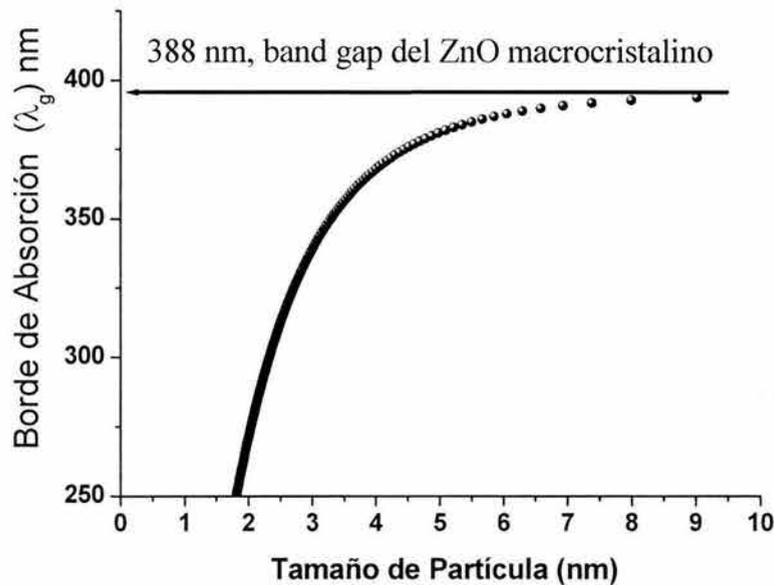


Figura (1.7). La grafica muestra la relación entre borde de absorción y el tamaño de partícula de acuerdo con el modelo de Brus.

Es evidente que el modelo está limitado a la estimación de tamaños mayores que el tamaño para el cual se comienza a presentar el régimen de confinamiento intenso ($a \ll a_B$). Otra limitación del modelo es que no tiene en cuenta en ningún momento las interacciones de la nanopartícula con el medio o con modificadores de superficie, las cuales pueden a su vez cambiar los espectros al alterar la densidad electrónica en la superficie, especialmente para dimensiones del orden de los 2 nm, donde los estados superficiales se convierten en estados predominantes.

1.4- Relación superficie / volumen

Una magnitud importante, que ayuda en la comprensión de los sistemas nanoestructurados es la relación superficie/volumen (S/V). También se le conoce como superficie específica de un material y se puede definir ya sea, por unidad de volumen o por unidad de masa si se conoce la densidad del material. A medida que las partículas de un material disminuyen sus dimensiones, la relación S/V crece exponencialmente, reflejando la importancia que tienen los estados superficiales respecto al volumen de la muestra.

En la Figura (1.8) se muestra un ejemplo de este fenómeno, partiendo de un pequeño cubo de un cristal con dimensiones igual a L en cada arista, supongamos que lo dividimos en ocho cubos de arista $L/2$ y a su vez cada cubo obtenido lo volvemos a dividir de nuevo entre ocho. El volumen inicial es L^3 y siempre será el mismo, mientras que su superficie es en cada cara L^2 , o sea la superficie total es seis veces L^2 ; entonces $S/V = 6L^{-1}$, que al ser dividido entre 8 aumentará a $12 L^{-1}$, como resultado del aumento del número de caras nuevas expuestas a la superficie y así sucesivamente.

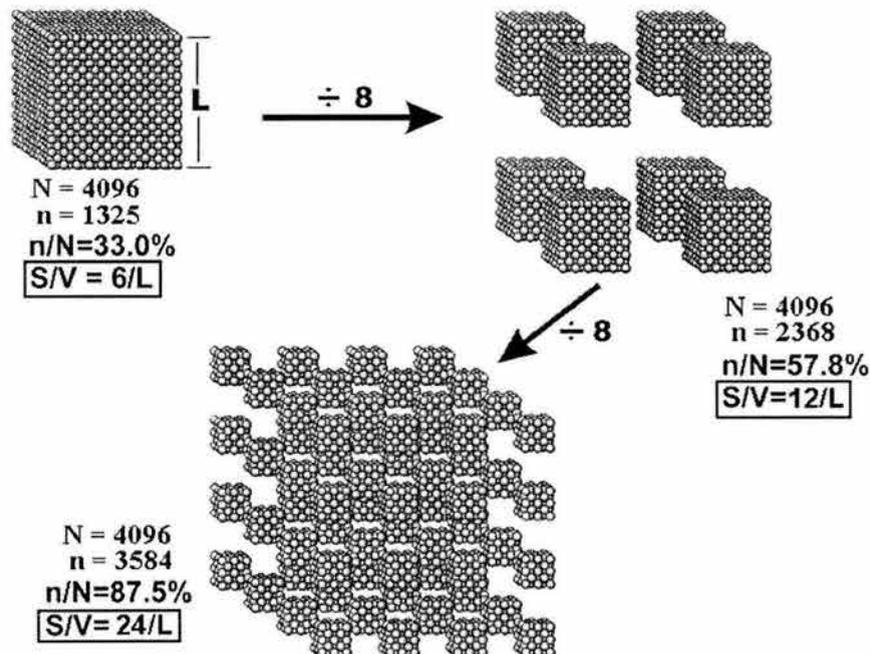


Figura (1.8). Esquema que muestra el aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula, donde N es el número total de átomos, n es el número total de átomos en la superficie y L es la longitud inicial de la arista del cubo de partícula.

En esta figura se ha tomado como ejemplo a la plata metálica, el número de átomos totales (N) y átomos en la superficie (n) se han calculado asumiendo que se tiene un nanocrystal cúbico de dimensiones de 4 nm de arista y conociendo los parámetros de red y cuatro átomos por celda. Si graficamos la relación S/V y la proporción relativa de átomos en la superficie, encontraremos que tienen una dependencia exponencial con el tamaño de partícula (ver Figura (1.9)). Esta dependencia explica claramente la gran importancia que adquieren los fenómenos de superficie en materiales con dimensiones nanométricas, al punto que, por debajo de determinado tamaño la mayor parte de los átomos que conforman el nanocrystal se encuentran en la superficie y por lo tanto pueden dominar las propiedades del mismo.

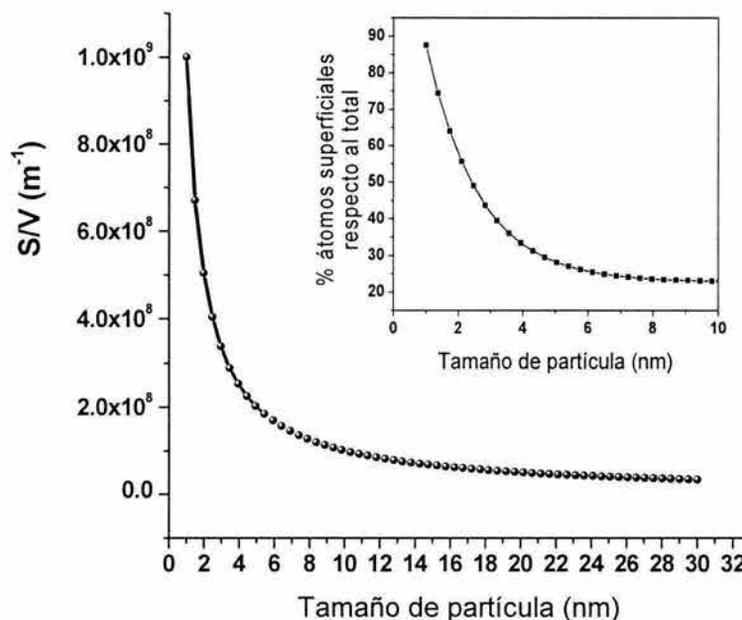


Figura (1.9). Aumento exponencial de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula. El gráfico insertado en la parte superior derecha muestra un ejemplo de la variación del % átomos en la superficie a medida que se disminuye el tamaño en la plata metálica.

Una consecuencia importante de este comportamiento, es un aumento considerable de la energía libre superficial (ΔG), la cual depende directamente del área superficial (A), según¹³:

$$\Delta G = 2\sigma^0 A \quad (1.3)$$

en donde, el factor de proporcionalidad σ^0 es conocido como tensión superficial. Esto explica porqué la tendencia natural de los coloides a aumentar su tamaño

En la enorme relación superficie/volumen que tienen los materiales nanoestructurados, también se encuentra la explicación del fenómeno de disminución de los puntos de fusión de diversos materiales, cuando se disminuye el tamaño. Los átomos que se encuentran en la superficie exhiben valencias insaturadas conocidas como enlaces colgantes o sueltos (*dangling bonds*, ver Figura (1.10)).

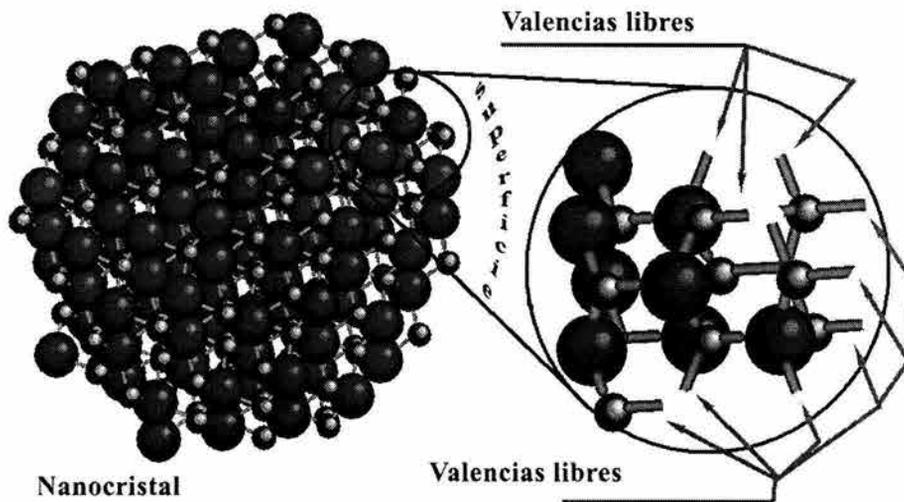


Figura (1.10) Ampliación esquemática de la superficie de un nanocristal donde se observa las valencias libres o colgantes (*dangling bonds*) expuestos hacia la superficie.

Esto significa que estos átomos están sometidos a fuerzas de interacción menores a las de los átomos en el seno del nanocristal y por lo tanto, aumenta la amplitud de las vibraciones de los átomos en la superficie.

En la Figura (1.11) se ilustra, la variación de la temperatura de fusión de nanopartículas de oro metálico y CdS con el tamaño de partícula^{14, 15}. Las llamadas valencias insaturadas son sitios muy reactivos capaces de interactuar con diferentes tipos de moléculas para formar agregados nanopartícula-moléculas, modificando las propiedades del material nanoestructurado de forma considerable. La mayor parte de este tipo de interacciones caen en el dominio de lo que se conoce como química supramolecular.

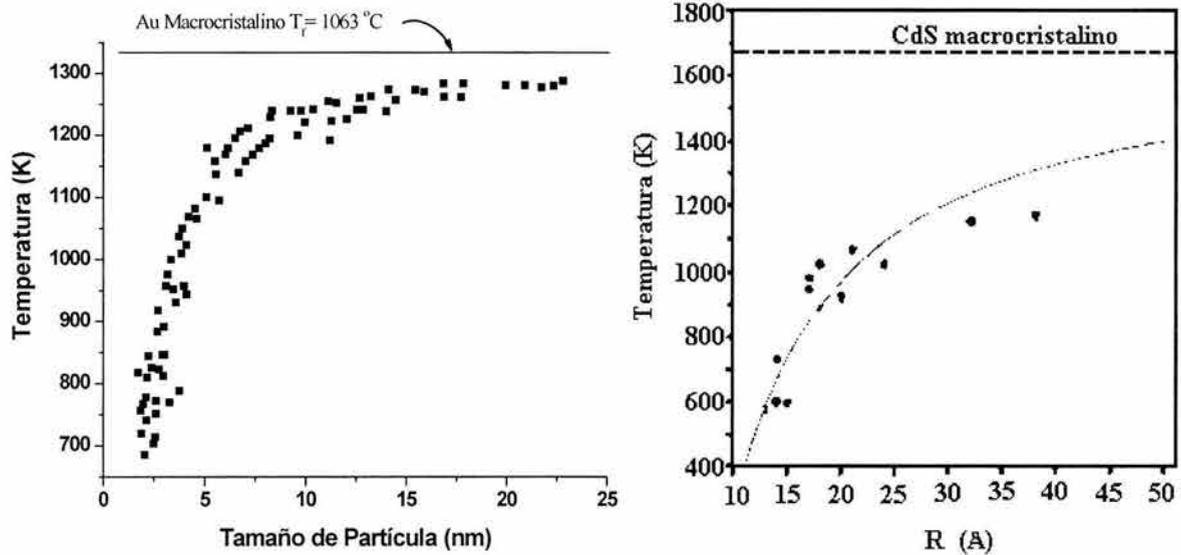


Figura (1.11). Disminución del punto de fusión en nanopartículas de oro metálico y CdS como resultado de la disminución del tamaño. Resultados tomados de las referencias 14 y 15.

1.5- Respuesta Óptica de Metales

Con relación a los semiconductores se tiene una visión muy diferente para explicar la respuesta óptica de los metales. En los metales no es aplicable el concepto de band-gap, puesto que la banda de valencia se superpone con la banda de conducción. Los hechos experimentales demuestran que la naturaleza de la interacción de la luz UV-Visible con la superficie de un metal es esencialmente diferente a la de los semiconductores. En la mayoría de los metales en estado macrocrystalino, durante la interacción con la luz ocurren diferentes fenómenos de los cuales los más importantes se han tratado de resumir en la Figura (1.12).

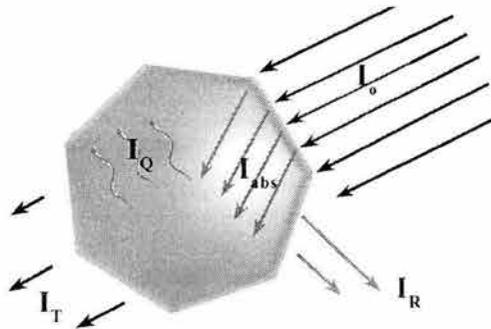


Figura (1.12). Esquema representativo de los fenómenos más importante que tienen lugar en la interacción luz-metal. I_o = luz incidente, I_R =luz reflejada o dispersada, I_{abs} = luz absorbida, I_Q = luz convertida I_T = luz transmitida.

De la intensidad de luz incidente sobre el metal (I_o), solo una parte es transmitida (I_T), el resto se consume básicamente en procesos de absorción dentro del metal (I_{abs}) durante transiciones intra e inter-bandas, para ser reemitida en fenómenos de dispersión I_R y en transiciones fonónicas (I_Q). De acuerdo con el principio de conservación de la energía:

$$I_o = I_{abs} + I_R + I_Q + I_T \quad (1.4)$$

si dividimos por I_o , reordenamos convenientemente los términos y aplicamos logaritmo se obtiene:

$$-\log\left(\frac{I_T}{I_o}\right) = A \quad \text{donde, } A = \log [(I_{abs} + I_R + I_Q) / I_o], \quad (1.5)$$

recordemos que I_T e I_o son las variables que se miden en un experimento de absorción electrónica y la relación I_T/I_o indica la cantidad de luz transmitida respecto a la intensidad de luz incidente que se conoce como transmitancia; dado que el término A resume las pérdidas de intensidad en diferentes procesos, se le conoce como absorbancia. Por otro lado Bourguer, Lambert y Beer, a través de sus observaciones establecieron experimentalmente que cuando la luz atraviesa un medio homogéneo, la intensidad de luz transmitida por una muestra dependía del espesor del medio y de la concentración de la sustancia. Estas relaciones se conocen como la ley de *Bourguer-Lambert-Beer* o ley general de la espectrofotometría que permite hallar la concentración de una especie química a partir de la medida de la intensidad de luz absorbida por la muestra.

Esta ley se puede expresar en términos de potencia de luz o de intensidad de luz, como:

$$\frac{I_T}{I_o} = 10^{-\epsilon b C} \quad (1.6)$$

donde b : es la longitud de la trayectoria del haz de luz a través de la muestra o el espesor de la celda en centímetros, que se conoce como paso óptico.

C : concentración de la especie que absorbe y, ϵ : coeficiente de absorción molar o de extinción, de manera que si relacionamos las ecuaciones (1.5) y (1.6) entonces tenemos que:

$A = \epsilon b C$, que relaciona la medición de la absorbancia con la concentración, y es la forma más común de escribir la Ley de Beer. El parámetro ϵ ó coeficiente de absorción molar contiene implícitos todos los fenómenos de interacción luz-materia, y en el caso que nos ocupa luz-partícula, en él se resumen las propiedades ópticas del sistema y evidentemente dependerá de la frecuencia de la luz incidente ($\epsilon_{(\omega)}$). Si pudiéramos conocer este parámetro, *a priori*, estaríamos en condiciones de estimar y describir dichas interacciones. Este fue uno de los problemas centrales de la física óptica y la química coloidal a finales del siglo XVIII e inicios del XIX. En este sentido uno de los primeros pasos que contribuyó de forma trascendental a la búsqueda de soluciones a este problema fue el enfoque dado por Paul K. L. Drude cuyos resultados se conocen hoy como *Modelo de Drude*.

El modelo consiste en considerar a un conductor metálico, formado por un conjunto de iones, que se encuentran dispuestos formando un enrejado periódico, y tienen una movilidad mucho menor que los electrones. En presencia de un campo eléctrico, sólo los electrones se pueden mover, y lo hacen de acuerdo a las leyes de Newton. También se tienen en cuenta las siguientes hipótesis:

- Los electrones se mueven libremente entre colisiones, las que son principalmente con los iones de la red cristalina del metal.
- En de cada colisión, los electrones ceden toda su energía a los iones.
- El tiempo promedio entre colisiones es τ
- La velocidad media de un conjunto de electrones es aleatoria.

de esta forma Drude logra derivar la Ley de Ohm, y explicar la conductividad eléctrica en metales, llegando a la expresión:

$$\sigma = \frac{e^2 N l}{2 m v} \quad (1.7)$$

donde e , es la carga del electrón; N , es el número de electrones por unidad de volumen; m , es la masa del electrón; l y v , son el recorrido libre medio del electrón y su velocidad promedio respectivamente. La ecuación anterior puede escribirse de la forma:

$$\sigma = \frac{e^2 N}{2 m} \tau \quad (1.8)$$

donde τ , es el tiempo de relajación promedio o tiempo promedio entre choques. Las contribuciones de Drude y las soluciones que brindaban las ecuaciones de Maxwell permitieron encontrar relaciones entre las constantes ópticas del metal y su conductividad en función de la frecuencia:

$$\varepsilon_{\text{compleja}} = \varepsilon + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \quad (1.9)$$

donde $\varepsilon_{\text{compleja}}$, es la constante dieléctrica compleja del material; ε , es la parte real de la constante dieléctrica; y ω es la frecuencia, $i = \sqrt{-1}$. Estas relaciones, permitieron asumir que los metales respondían al campo eléctrico de una onda electromagnética oscilante como un gas de electrones libres capaces de orientarse y resonar a determinada frecuencia conocida como frecuencia propia del plasma ω_p , que es característica para cada metal en cuestión (ver Figura (1.13)).

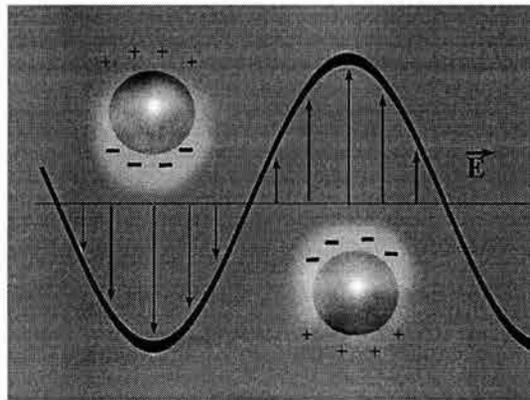


Figura (1.13) Representación esquemática del desplazamiento relativo del gas o plasma de electrones, respecto a los núcleos acoplado a un campo eléctrico oscilante de una onda electromagnética, caso de una esfera metálica.

Este novedoso punto de vista, contiene implícito, lo que hoy se conoce como *resonancia plasmónica*, que no es más que el acoplamiento de las vibraciones propias de los electrones en un metal con las oscilaciones de la componente eléctrica (de frecuencia adecuada) de una onda electromagnética. Este enfoque también nos indica que la respuesta fundamental de los metales está asociada a una transición intra-banda. Si bien el Modelo de Drude tuvo una importancia notable como base para la descripción cuantitativa de fenómenos como la conductividad o conductividad óptica, el primero en encontrar una verdadera solución general e

independiente al problema de la interacción luz materia fue Gustav Mie en 1908, y que se conoce hoy como *Teoría de Mie*¹⁶.

G. Mie desarrolla su teoría en una época para la cual confluyeron importantes aportes en las ciencias exactas como fueron el desarrollo y aplicación de la Leyes de Maxwell, y el desarrollo de las matemáticas con la aparición nuevas funciones aplicables al campo de la física. Mie aprovechó de forma brillante este contexto para resolver las ecuaciones de Maxwell relacionando la interacción de una partícula esférica con una onda electromagnética, brindando soluciones para el coeficiente de absorción de una partícula en función de series de expansión en las que utilizaba básicamente los parámetros ópticos como variables propias del sistema, o sea el índice de refracción dependiente de la frecuencia en su parte real (n_{ω} , representa las pérdidas de energía producto de la dispersión o desfase de la onda incidente) e imaginaria (k_{ω} , representa las pérdidas de energía por absorción). Mie llegó a soluciones exactas para el coeficiente de extinción que tenían la forma siguiente:

$$\varepsilon = Q_{\text{disp}} + Q_{\text{abs}} \quad (1.10)$$

donde Q_{disp} y Q_{abs} , se refieren como factores de eficiencia para la dispersión y absorción de la intensidad de luz incidente, ambos se encuentran referidos a la sección transversal de la partícula con radio R de acuerdo a:

$$Q_{\text{disp}} = C_{\text{disp}}/\pi R^2 \quad \text{y} \quad Q_{\text{abs}} = C_{\text{abs}}/\pi R^2 \quad (1.11)$$

donde C_{disp} y C_{abs} , se designan como una sección transversal que es función de: el tamaño de partícula, la longitud de onda, índice de refracción (parte real e imaginaria) y el ángulo de observación. Finalmente estas secciones transversales se expresan en términos de series de expansión según:

$$C_{\text{abs}} = Ax + Bx^2 + Cx^3 + Dx^4 + \dots \quad \text{y} \quad C_{\text{disp}} = Dx^4 + \dots \quad (1.12)$$

en ellas el parámetro x se conoce como *parámetro de tamaño* y se define como:

$x = 2\pi R/\lambda$ mientras que los coeficientes A, B, C.....son funciones de n_{ω} , k_{ω} (parte real e imaginaria del índice de refracción del material)¹⁷.

Con ella se pueden estimar los espectros de absorción de suspensiones de partículas coloidales que presenten cualquier tipo de distribución. La teoría de Mie es válida para partículas con cualquier distribución de tamaños, suponiendo que son esféricas.

A pesar de que la teoría de Mie es aplicable a cualquier tipo de material (siempre y cuando se disponga de sus constantes ópticas como función de la frecuencia) su aplicación más importante ha sido en la caracterización de la respuesta óptica de metales. Por otro lado, la teoría se hace tediosa en cuanto al cálculo de los espectros de absorción, por lo que para semiconductores se ha preferido adoptar la Aproximación de Brus. Ésta última, no puede conceptualmente, ser aplicada a metales, por lo que para estos se ha preferido utilizar la teoría de Mie. No se pretende, en esta tesis, demostrar todos los detalles de esta teoría, en realidad sólo nos interesan sus estimaciones y las consecuencias de disminuir el tamaño de partícula en metales, las cuales servirán de guía para evaluar las cualidades de nuestras dispersiones coloidales de plata que se estudian en el presente trabajo.

Existen varios programas de computación que han sido desarrollados para calcular los espectros de absorción de partículas basados en la teoría de Mie, y sólo exigen el conocimiento de los parámetros ópticos del material bajo estudio para estimar su tamaño. Un problema que no pudo visualizar Mie en su teoría es el hecho de que al disminuir el tamaño de los metales muy por debajo del recorrido libre medio del electrón (en la plata es de 52 nm)¹⁸ ocurren modificaciones considerables en las constantes ópticas n y k de un metal. Estas modificaciones, resultan de un aumento de los choques de los electrones con la interfaz nanopartícula-medio a medida que disminuye el tamaño (ver Figura (1.14)); estos choques modifican el recorrido libre medio del electrón, de manera que al modelo de Drude debía hacerse una corrección en el tiempo entre colisiones del electrón, que permitiera correlacionar o corregir los parámetros ópticos de un material en dependencia del tamaño de partícula.

Las implicaciones más importantes de la Teoría de Mie, aplicada a un metal, son las siguientes: el ancho a la mitad de su altura y la posición de la banda de resonancia plasmónica es directamente proporcional a la distribución de tamaños de partícula en una dispersión coloidal.

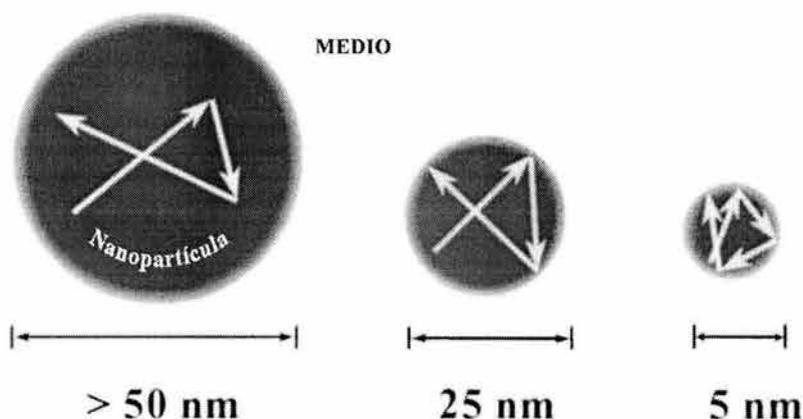


Figura (1.14). Esquema de la disminución del recorrido libre medio del electrón, producto del efecto de confinamiento debido a la disminución del tamaño de partícula. La ilustración se ajusta mejor al caso particular de la plata.

En general, para tamaños de partícula mayores, el ancho de la banda es mayor y mayor es el valor de la longitud de onda a la que aparece el máximo. En la Figura (1.15) se muestra un ejemplo de los espectros de absorción calculados¹⁹ para dispersiones coloidales de plata monodispersas en sus distribuciones de tamaños de partícula; utilizando las constantes ópticas de la plata macrocristalina²⁰.

En esa figura puede notarse el comportamiento estimado por la Teoría de Mie. Así por ejemplo, para tamaños de partícula entre 5 y 20 nm el espectro no es muy diferente, exhibiendo una banda estrecha en 385 nm que se desplaza hacia mayores longitudes de onda conforme aumenta el tamaño de partícula, así mismo el ancho de la banda también aumenta con el incremento del tamaño.

La Figura 1.15 es únicamente un ejemplo ilustrativo, ya que las dispersiones coloidales reales tienen distribuciones de tamaños más o menos amplias, dependiendo del método y de las condiciones de síntesis.

Cuando se desea simular un espectro de absorción electrónica experimental, antes que nada debe asumirse que existe una distribución de tamaños de partícula, en la que cada diámetro contribuye a la absorción total de acuerdo con:

$$\gamma = \int_0^{\infty} Q_{ext} N_{(r)} dr \quad (1.13)$$

en donde: γ , es el coeficiente de extinción total; Q_{ext} , es el coeficiente de extinción para las partículas con radio r cuya concentración es: $N_{(r)}$ (partículas/cc).

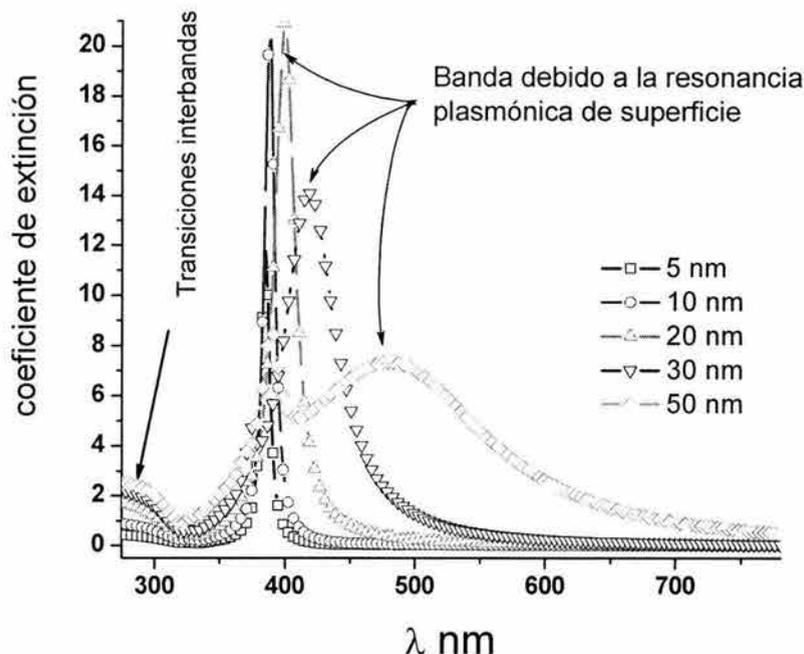


Figura (1.15). Espectros teóricos de absorción electrónica de nanopartículas de plata, para dispersiones monodispersas; calculados según la Teoría de Mie, utilizando el Software *MieTab* versión 6.38, partiendo de las constantes ópticas de este metal, en forma macrocristalina.

En la Figura (1.16) se muestra un ejemplo del cálculo de un espectro de absorción electrónica en el que se tuvo en cuenta la distribución de tamaño de la dispersión. Para el cálculo se supuso que la dispersión presentaba una distribución de tamaños tipo Logaritmo Normal, centrada en 4,4 nm y con desviación estándar de 1.2 nm. El espectro teórico se compara con el espectro experimental de una dispersión que tiene las mismas características.

Se puede observar que en la Figura (1.16) no existe coincidencia entre el espectro calculado y el experimental. Comúnmente, las teorías que tienen cierta importancia práctica no ofrecen la posibilidad de realizar interpretaciones exactas acerca de la verdadera naturaleza de las interacciones que ocurren en la interfaz nanopartícula-medio, o nanopartícula-modificador de superficie, así como su influencia en las propiedades del material.

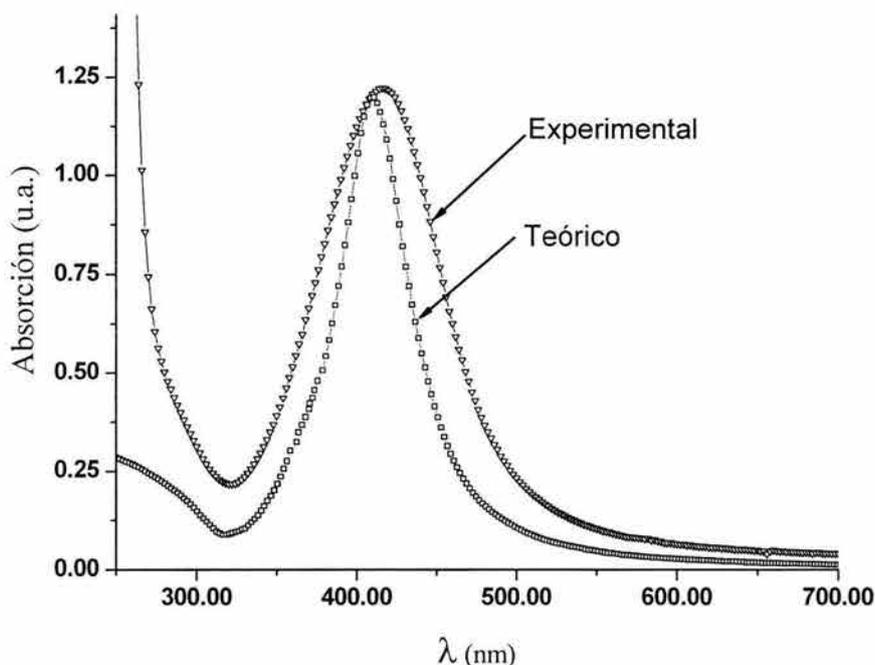


Figura (1.16). Espectros teórico y experimental, de absorción electrónica, de una dispersión coloidal de nanopartículas de plata 1×10^{-4} M en DMSO (en presencia de citrato de sodio como agente estabilizador).

Es por ello que la teoría de Mie, a pesar de ser aplicada de forma rigurosa, no logra en este caso explicar con precisión suficiente el comportamiento óptico de algunos sistemas. La mayoría de los sistemas en dispersión coloidal están conformados por al menos tres componentes, lo que hace bastante complejas las interpretaciones de las respuestas ópticas. En el caso del ejemplo anterior, las diferencias respecto a las predicciones teóricas están dadas en la existencia interacciones nanopartícula-modificador de superficie (citrato de sodio), así como interacciones nanopartícula-DMSO. También los estudios estructurales de las nanopartículas por técnicas microscopía electrónica muestran que los nanocristales presentan una alta concentración de defectos masivos que actúan como barreras de potencial internas al reducir el recorrido de los electrones durante la excitación plasmónica. Estos defectos e interacciones, modifican la densidad electrónica en la superficie de las nanopartículas, lo que provoca una modificación de la respuesta óptica, y en la teoría de Mie no se tienen en cuenta contribuciones de este tipo. En general, se necesita disponer de evidencias experimentales adicionales, que permitan establecer con seguridad las predicciones realizadas con base en estas teorías.

1.6- Estabilidad de las Dispersiones Coloidales

Cuando el tamaño de partícula es del orden de unos pocos nanómetros, la fuerza de gravedad ejercida sobre ellas es despreciable, de tal forma que, si logramos obtener el material deseado en forma nanoestructurada, las dispersiones coloidales deberían ser estables. Cuando nos preguntamos acerca de, cuáles son los factores que determinan la estabilidad de una dispersión coloidal, que hacen que ésta flocule o se mantenga estable, debemos pensar en el equilibrio de fuerzas que actúan sobre las partículas en una suspensión. Al igual que las moléculas en una solución, las partículas se encuentran sometidas a interacciones entre ellas²¹, de tipo atractivas y repulsivas. De esta forma la energía potencial total de interacción entre dos partículas se puede resumir en:

$$V_{total} = \sum V_A + \sum V_R \quad (1.14)$$

donde V_A y V_R , corresponden a las energías potenciales de tipo atractivas y repulsivas, respectivamente; la primera disminuye aproximadamente con el cuadrado de la distancia que separa las partículas mientras que la segunda tiene una dependencia tal que disminuye exponencialmente con la distancia²².

Del balance que exista entre las fuerzas debido a V_A y V_R , dependerá que el coloide se mantenga estable o tienda a flocular. Una teoría que explica cuantitativamente la interacción entre partículas fue desarrollada de forma independiente por Derjaguin y Landau en la URSS y por Verwey y Overbeek en Holanda^{21, 22}, en la década de los años 40. Hoy conocida como teoría DLVO en honor a sus autores, permite predecir en muchos casos, las condiciones en las que un coloide es estable. Las consecuencias más importantes que predice dicha teoría se resumen en la Figura (1.17). Generalmente, las fuerzas atractivas dependen básicamente de la naturaleza química, el tamaño y forma del material suspendido.

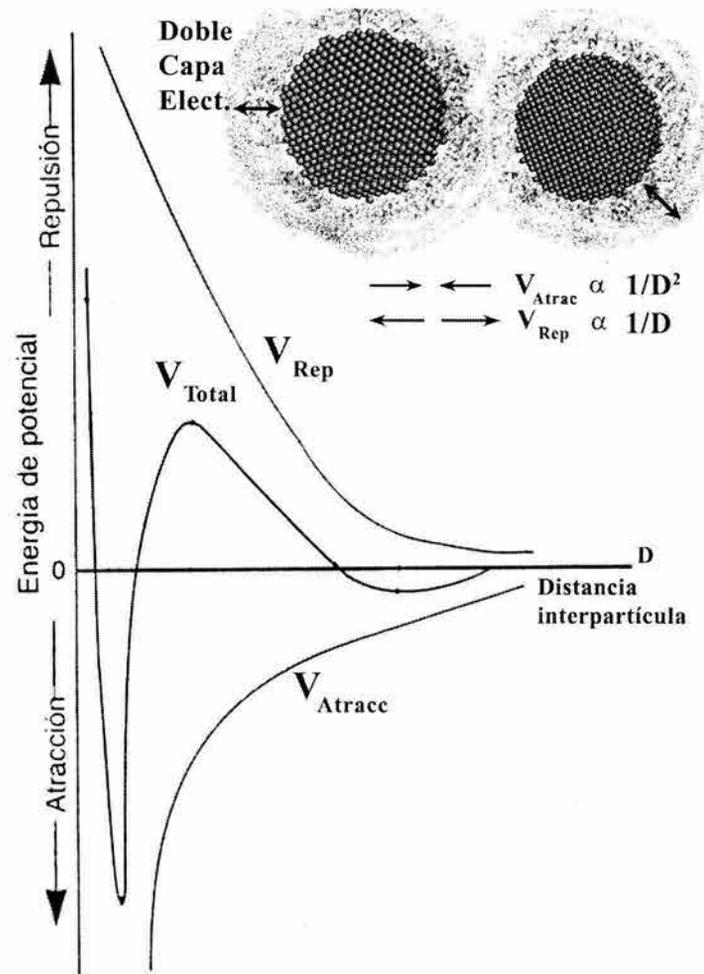


Figura (1.17). Gráfica de las energías de atracción, repulsión y la energía neta de interacción entre dos partículas según la teoría DLVO.

Las fuerzas repulsivas entre las partículas tienen una naturaleza electrostática y dependen de la densidad de carga en la superficie de la partícula y del espesor de la doble capa eléctrica; ambos factores gobiernan el potencial zeta ξ , el cual a su vez mide la carga o diferencia de potencial a lo largo de la doble capa eléctrica.

En la Figura (1.17), puede observarse que si V_{Total} es positiva predominan las fuerzas repulsivas, mientras que si es negativa predominan las fuerzas atractivas, de tal forma que si queremos estabilizar un coloide debemos tratar de hacer prevalecer las fuerzas repulsivas, lo que puede conseguirse mediante varios mecanismos:

a) Añadiendo sustancias capaces de absorberse en la superficie de la partícula, modificando la densidad de carga de la doble capa eléctrica. Generalmente, se utilizan sales iónicas (ver Figura (1.18a)).

b) Mediante impedimentos estéricos por absorción de moléculas suficientemente largas como para reducir la aproximación entre partículas. Generalmente se usan polímeros de mediano y alto peso molecular (ver Figura (1.18b)).

c) Por medio de impedimentos electro-estéricos, que es básicamente un mecanismo combinado y en el que se utilizan compuestos poliméricos funcionalizados con grupos capaces de disociarse generando cargas (ver Figura (1.18 c)).

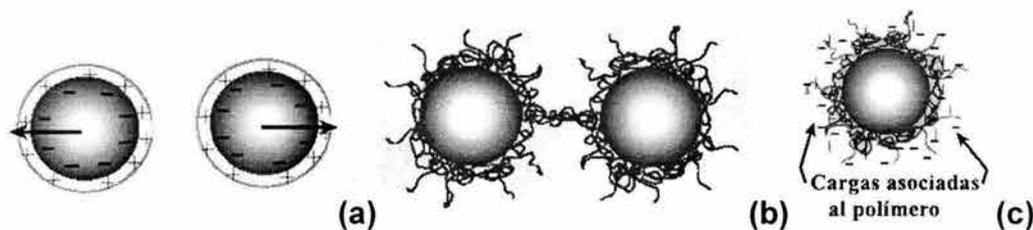


Figura (1.18). Esquema ilustrativo de los diferentes casos de estabilización de coloides. Estabilización por: **(a)** modificación de carga en la superficie del coloide (repulsión eléctrica), **(b)** por impedimentos estéricos, **(c)** impedimentos electro-estéricos.

Cuando se desea preparar dispersiones de materiales con dimensiones nanométricas es necesario trabajar con concentraciones finales tales que los productos se encuentren en el orden de 1×10^{-4} - 1×10^{-3} M. Con esto se garantiza una cantidad de partículas tal que las distancias entre ellas son lo suficientemente grandes como para minimizar las interacciones. Si preparamos nanopartículas monodispersas con un tamaño de 4 nm, y una concentración final de 5×10^{-4} M, el número de partículas por unidad de volumen es del orden de 1.5×10^{14} partículas/cm³, asumiendo que éstas se encuentran muy bien dispersas encontraríamos 1 partícula cada 10^6 nm³ aproximadamente, que equivale a tener una partícula con diámetro de 4 nm en un cubo de 100 nm de arista, lo que nos da una buena idea de que la distancia entre las partículas es varias veces más grande que el tamaño de la partícula. Las partículas no crecen únicamente mediante procesos de agregación, también su tamaño puede aumentar mediante un mecanismo conocido como maduración tipo Ostwald (Ostwald ripening), el cual está relacionado con los equilibrios químicos de los componentes del material que la forman. Mediante este proceso las partículas más grandes crecen a costa de la mayor solubilidad que presentan las partículas pequeñas; de acuerdo con la ecuación de *Ostwald-*

Freundlich, la relación que existe entre la solubilidad y el tamaño de partícula está dada por:

$$\ln \frac{S_r}{S_{r\infty}} = \frac{2\gamma M}{rdRT} \quad (1.15)$$

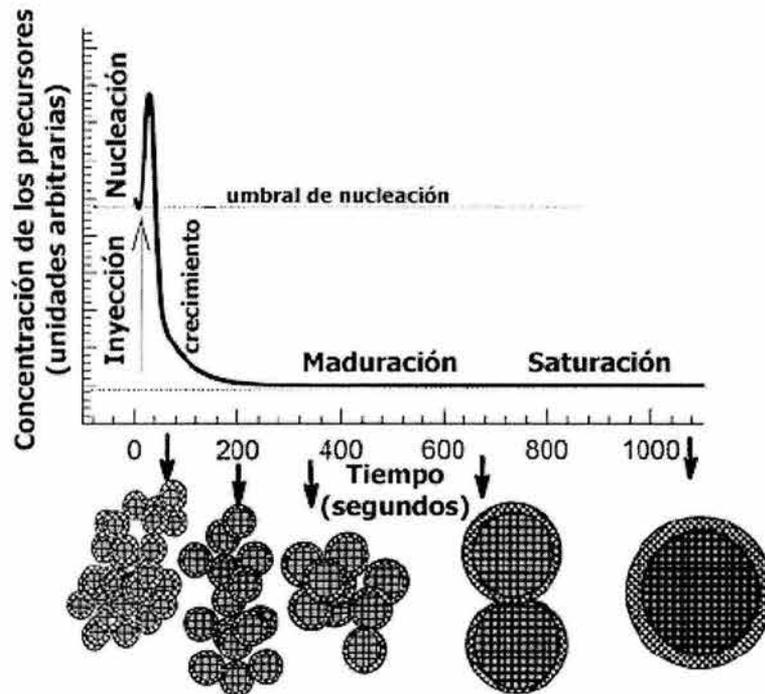
donde S_r y $S_{r\infty}$ son las solubilidades de las partículas de radio r y de radio más grande, γ es la energía libre de la interfaz sólido /solvente, M es la masa molar, d es la densidad del material, R es la constante de los gases y T es la temperatura. Esta relación, evidencia la dependencia de la solubilidad de las partículas más chicas con el inverso de su radio.

Si se desea obtener dispersiones con tamaños de partículas de unos pocos nanómetros que presenten distribuciones de tamaños de partícula estrechas, entonces es igualmente importante reducir este proceso de crecimiento de las nanopartículas. De acuerdo a los estudios realizados por La Mer^{23, 24}, la formación de un coloide pasa por diferentes etapas, las cuales se encuentran resumidas en la Figura (1.19)²⁵.

En los primeros segundos de reacción los núcleos más pequeños, inicialmente formados, continúan creciendo a expensas del remanente de reaccionantes, hasta que se llega a un valor de concentración próximo a las concentraciones de equilibrio en disolución del compuesto obtenido. El crecimiento posterior continua a expensas del proceso de maduración tipo *Ostwald*.

Esto es lo que se ha dado en llamar hoy en día como uso de agentes modificadores de superficie (*capping agents*). En realidad la función de estos modificadores es la de interactuar con la valencias insatisfechas de átomos en la superficie de la partícula formando especies más estables.

Se ha ensayado una amplia gama de compuestos como agentes modificadores de superficie que muchas veces no sólo cumplen la función de estabilizador, sino que también se utilizan como moduladores del comportamiento físico y químico del material.



Figura(1.19). Esquema del crecimiento en el tiempo de partícula basado en los estudios de La Mer, en una dispersión coloidal. Tomado de la referencia 25.

Así por ejemplo, las dispersiones coloidales de nanopartículas metálicas de Ag, Au y Pd, se estabilizan utilizando carboxilatos de cadena larga²⁶, policarboxilatos como el citrato de sodio²⁷, polímeros como el PVP (poli(N-vinilpirrolidona)²⁸ ó utilizando tioles de cadena variable²⁹.

1.7- Coloides y medios de dispersión

De forma general, el término "coloide" implica que en un sistema polifásico existe una fase dispersa en un medio continuo, en el cual, al menos una de las dimensiones de la fase dispersa se encuentra entre 1nm y unos pocos micrones. Sin embargo, al hablar de nanopartículas estamos disminuyendo ese intervalo a dimensiones entre 1 y 100 nm. A los coloides se les puede clasificar dependiendo de la naturaleza de las fases involucradas. En la tabla 1.1 se muestra una descripción de algunos sistemas coloidales formados por dos fases^{30, 31}.

Fase continua	Fase dispersa	Nombres descriptivos
Gas	Líquido	Aerosol, niebla
Gas	Sólido	Humo, aerosol
Líquido	Gas	Espuma
Líquido	Líquido	Emulsión
Líquido	Sólido	Sol, suspensión
Sólido	Gas	Espuma sólida
Sólido	Líquido	Gel, emulsión sólida
Sólido	Sólido	Ciertas aleaciones

Tabla (1.1). Algunos nombres descriptivos para designar sistemas coloidales.

De acuerdo con esta clasificación, el caso que nos ocupa en el presente trabajo es el de las dispersiones coloidales de nanopartículas, que están constituidas por una suspensión en la que la *fase dispersa* es un *sólido* con dimensiones de unos pocos nanómetros para los que se puede despreciar el efecto de la gravedad sobre ellos, y una fase continua que es un disolvente líquido. Estas dispersiones también se conocen como *soles*.

Los medios continuos utilizados comúnmente en la síntesis de dispersiones coloidales de nanopartículas son disolventes como el agua, alcoholes y en muy raras ocasiones se utilizan disolventes polares como los que se presentan en este trabajo. Otra clasificación de los sistemas coloidales, creada por Ostwald, se basa en la interacción entre la fase dispersa y el medio de dispersión³¹. Se refiere en su mayor parte a sistemas formados por una fase sólida en un líquido. De acuerdo con esta

clasificación existen dos categorías de coloides: liófilos y liofílicos. Cuando existe una interacción fuerte entre la fase dispersa y el medio de dispersión el coloide es liófilo (afín al solvente). Esa fuerte interacción, partícula-solvente, ocurre en la superficie, permitiendo disminuir parte del exceso de energía libre superficial (producto de las dimensiones reducidas del sólido), como resultado de la solvatación de la partícula. En el caso en que las interacciones partícula-medio sean débiles, la dispersión se clasifica como liofóbica (rechaza el solvente). Estas dispersiones son termodinámicamente poco estables.

1.7.1- DMSO y DMF, propiedades físicas y químicas

Tanto el dimetilsulfóxido (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), como la N,N'-dimetilformamida (DMF; $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$), son líquidos a temperatura ambiente, el primero puede obtenerse como sub-producto durante el procesamiento de la madera, no es tóxico y es compatible con el medio ambiente, incoloro, aprótico y dipolar. La molécula de DMSO tiene una estructura piramidal con los átomos de azufre, oxígeno y carbonos en los extremos³². (Véanse las estructuras canónicas en la Figura (1.20)).

La DMF por su parte sí es tóxica, y debe manejarse con cuidado. Sin embargo, posee varias ventajas respecto al DMSO, a la vez que posee propiedades químicas similares a las del DMSO. La molécula de DMF es prácticamente plana según han demostrado algunos estudios experimentales³³ y los detalles de sus estructuras resonantes (Figura(1.21)) solo se han estimado a partir de estudios teóricos³⁴

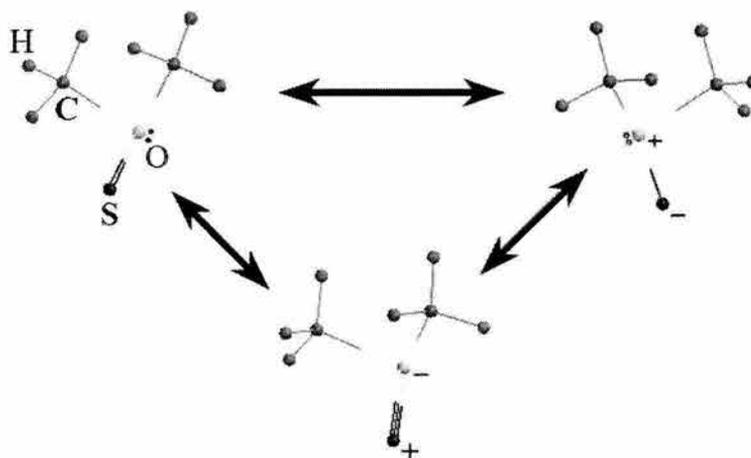


Figura (1.20) Estructuras canónicas propuestas de la molécula de DMSO.

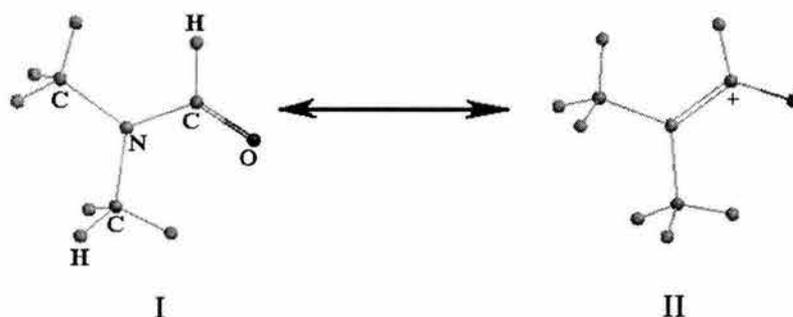


Figura (1.21) Estructuras resonantes propuestas de la molécula de DMF.

En la Tabla (1.2) se resumen las propiedades más importantes de estos disolventes en comparación con las del agua. Vale la pena resaltar, por ejemplo, el hecho de que los momentos dipolares de estos disolventes orgánicos son mayores que el del agua, en un factor de dos, lo que nos habla de su gran capacidad de solvatación dada la facilidad con la que pueden interactuar fuertemente con muchas moléculas o iones mediante interacciones tipo ión-dipolo o dipolo-dipolo inducido.

Propiedad	DMSO	DMF	H ₂ O
Momento dipolar (D)	4.30	3.80	1.84
Constante dieléctrica	46.70	38.5	78.30
Viscosidad (cp)	1.99	0.86	0.89
Índice de refracción	1.4733	1.4308	1.325
P. Vapor 20°C (mm Hg)	0.41	2.6	15
Parámetro de solubilidad (MPa ^{1/2})	26.4	24.7	48.0

Tabla (1.2). Comparación de algunas de las propiedades más importantes de los disolventes utilizados.

Estas fuerzas, que también se manifiestan en la interacción dinámica disolvente-nanopartícula, juegan un papel importante en la estabilización de los sistemas coloidales y permiten la formación de soles liofílicos. Los cambios de energía libre de solvatación $\Delta G_s(\text{agua} \rightarrow \text{DMSO})$ negativos, respecto al agua para iones positivos como Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , entre otros indican la mayor estabilidad de estos en DMSO, en comparación con sus disoluciones acuosas³⁵, lo que habla claramente de esas

interacciones. Estas características permiten que gases como el NO y el SO₂ exhiban una gran solubilidad en solventes como el DMSO. La solubilidad del NO en DMSO³⁶ es de 3×10^{-3} mol/L (25 °C), valor que constituye un 30% más que la solubilidad de ese gas en agua; mientras que, el SO₂ tiene una solubilidad³⁷ en este solvente de 0.582 mol/L.

La constante dieléctrica también es un parámetro importante, y en el DMSO su valor es la mitad de la del agua, encontrándose entre los disolventes orgánicos con mayor valor de esta propiedad. La constante dieléctrica habla de la capacidad del disolvente de solvatar, aislar y estabilizar cargas tal y como lo hace el agua con muchos iones.

La presión de vapor es una de las propiedades que constituyen una ventaja de la DMF respecto al DMSO, siendo muy adecuado para ser usado en determinadas aplicaciones o caracterizaciones que exigen su evaporación. En ese sentido la alta temperatura de ebullición (186 °C) y su baja presión de vapor del DMSO, constituyen un inconveniente en algunos casos.

Otra ventaja, no menos importante del DMSO, sobre muchos disolventes es su gran viscosidad que es más del doble que la del agua. De acuerdo con las ecuaciones de Einsten para el movimiento Browniano y la ecuación de Stokes para la velocidad de sedimentación, ambos fenómenos dependen del inverso de la viscosidad del medio^{31,38} según:

$$h = \frac{2(d_p - d_l)r^2gt}{9\eta} \quad (1.16)$$

donde h es velocidad de sedimentación, d_p y d_l son la densidad de la partícula y del liquido respectivamente, r es radio de la partícula, g es la gravedad, t el tiempo y η la viscosidad del medio. Esta expresión nos dice que es posible disminuir la velocidad de sedimentación, usando medios más viscosos y más densos. Por otro lado, la difusión asociada al movimiento browniano se relaciona con la viscosidad según:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN} \quad (1.17)$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta, η la viscosidad del medio, r es radio de la partícula y N el número de Avogadro; de manera que al

usar disolventes viscosos, la difusión de la partícula se reduce, disminuyendo el choque entre partículas, reduciendo su velocidad de agregación.

Por lo tanto, resulta muy favorable para estabilidad de una dispersión el utilizar disolventes viscosos.

Otro parámetro importante (ver tabla 1.2), que permite distinguir las propiedades de un disolvente es su parámetro de solubilidad (δ), también conocido como parámetro de Hildebrand^{35,39,40}. Este parámetro fue definido por Hildebrand como:

$$\delta = \sqrt{c} = \left[\frac{\Delta H - RT}{V_m} \right]^{1/2} \quad (1.18)$$

donde; c , es la densidad de energía de cohesión del solvente; ΔH , es el calor de vaporización del disolvente; R , es la constante de los gases; T , es la temperatura; y V_m el volumen molar del disolvente. Nótese que c expresa la cantidad de energía necesaria (por unidad de volumen) para vaporizar la molécula de disolvente desde la fase líquida hasta la fase vapor. Esto implica romper las interacciones moleculares del solvente, por lo tanto este parámetro nos da una idea de la naturaleza y magnitud de esas interacciones.

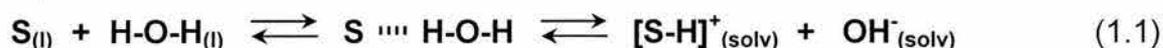
Las mismas interacciones que se deben vencer para evaporar un disolvente son las mismas que se deben romper para disolver un soluto. Esta analogía nos permite estimar el comportamiento de la solubilidad de muchos compuestos en un disolvente a partir del parámetro de solubilidad. Así, por ejemplo disolventes polares tendrán valores altos del parámetro de solubilidad, y por lo tanto podrán disolver bien aquellos solutos que tengan valores parecidos de ese parámetro. Los valores reportados para disolventes como DMSO y DMF son muy parecidos entre sí, sin embargo el del agua es mucho mayor lo cual refleja la existencia de interacciones intermoleculares más fuertes, en este caso debido a interacciones por puentes de hidrógeno que no existen en DMSO y DMF.

o

1.7.1.1- Interacciones Disolvente-H₂O

Una de las propiedades más sorprendentes de la DMF y del DMSO, es su interacción intensa con el agua. Ambos disolventes forman puentes de hidrógeno con la molécula de agua a través de sus respectivos oxígenos presentes en ambas moléculas, las interacciones por puente de hidrógeno en mezclas acuosas, son mucho más fuerte que las interacciones puente de hidrógeno presentes en el agua pura. Numerosas mediciones experimentales sugieren que ésta interacción es la responsable de las desviaciones del comportamiento ideal de las mezclas disolvente-agua^{41,42}. Así por ejemplo, la dependencia de las propiedades físicas y químicas de las mezclas de DMSO con agua indican la existencia de complejos con composiciones tales como: 2DMSO•H₂O, DMSO•2H₂O. Después se verá que este fenómeno tiene importantes implicaciones en las novedosas rutas de síntesis propuestas.

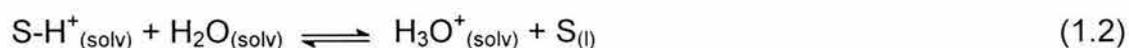
El proceso de interacción DMSO-H₂O y DMF-H₂O tiene su origen en una reacción ácido-base entre la parte básica del disolvente (-S=O en el DMSO y -CH=O en la DMF) y el agua, que da lugar a una mayor extensión de la disociación de ésta por debilitamiento del enlace H-O, proceso que es usualmente representado según el equilibrio^{43,44,45,46}:



donde **S** = disolvente (DMSO o DMF)

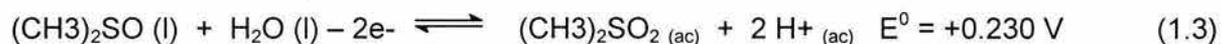
debemos recordar que estamos ante moléculas que ocupan los primeros lugares en la escala de basicidad de los disolventes incluyendo el agua³⁵. El carácter de las disoluciones (DMF, DMSO)-H₂O, es básico con valores que oscilan entre 8 y 9 unidades de pH, siempre y cuando el contenido de agua no sea muy alto (máximo 5% volumen)⁴⁷.

Para que se tenga una mejor idea acerca de esta interacción, basta comparar los valores de la constante ácida del agua⁴⁸ en DMSO (pK_a= 30.2) respecto a la del agua pura (pK_a= 15.75), esto significa que la acidez del agua disminuye aproximadamente 10⁷, considerando el equilibrio:



donde S= disolvente. Esto significa que hay una modificación de la constante de equilibrio del agua, de varios ordenes de magnitud, que sería equivalente a elevarle la temperatura al agua en mas de 1000 °C ⁴⁹. Estas modificaciones presuponen la posibilidad de realizar la hidrólisis y condensación de sales metálicas en estos disolventes a temperatura ambiente.

De acuerdo con el valor del potencial estándar de reducción del DMSO con respecto al ENH⁵⁰, tenemos que:

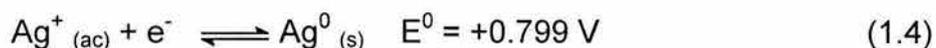


el DMSO se puede clasificar como un reductor débil, mientras que la DMF se considera un reductor moderado⁵¹. Como veremos en la sección de resultados las propiedades redox de estos disolventes también son muy útiles en la síntesis de nanopartículas. Algunas reacciones únicamente son posibles en disolventes apróticos polares como los que aquí se presentan^{52,53}.

1.8.- Plata. Propiedades físicas y químicas

La preparación de dispersiones coloidales de Ag ha sido un tema de estudio muy popular, probablemente debido a la disponibilidad de información detallada de este metal. Las dispersiones coloidales acuosas de plata se conocen desde el siglo XIX. La plata (Ag) es un elemento metálico de transición en la tabla periódica, de color blanco, brillante y blando, que conduce el calor y la electricidad mejor que ningún otro elemento, además de ser de los metales más dúctiles y maleables que se conocen. Desde el punto de vista químico, la plata no es muy reactiva, por lo que es estable en aire seco a temperatura ambiente. Es insoluble en casi todos los ácidos y bases diluidos, pero se disuelve en H₂SO₄ concentrado o HNO₃ diluido y concentrado, y no reacciona con O₂ o H₂O, a temperaturas ordinarias. El azufre y los sulfuros atacan la plata, y el deslustre o pérdida de brillo se produce por la formación de sulfuro de plata (Ag₂S) de color negro, sobre la superficie del metal, la cual es una de las sales más insolubles en disolución acuosa, propiedad que se utiliza para separar los iones Ag⁺ de otros iones positivos⁵⁴. En casi todos los compuestos simples que forma la plata, el metal tiene un número de oxidación de +1, siendo el AgNO₃ el compuesto más importante. Además, la plata no se oxida fácilmente,

como lo indica el valor de su potencial estándar de reducción en H₂O con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH)⁵⁴:



1.8.1.- Producción y aplicaciones

La plata ocupa el lugar 66 en abundancia entre los elementos de la corteza terrestre. Los yacimientos más importantes en el mundo se localizan en México, Perú y Estados Unidos, siendo nuestro país el primer productor de éste metal en el mundo⁵⁵, (ver Figura (1.22)). Sin embargo, el 80% de la producción nacional se exporta a granel sin aprovechar su potencial tecnológico.

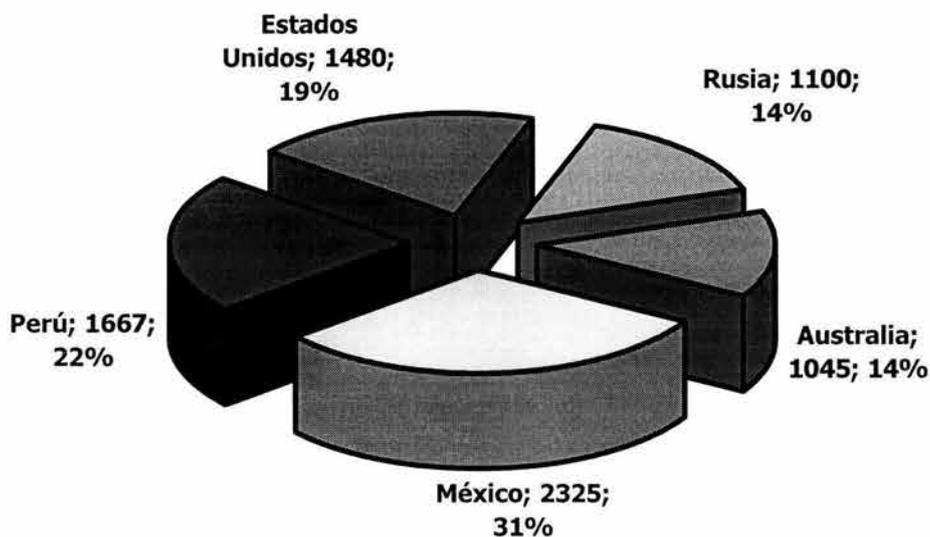


Figura (1.22). Producción mundial de Ag en 2000.

La plata se encuentra en la naturaleza principalmente como elemento libre y como sulfuro de plata (Ag₂S).

Los usos más importantes de éste metal en su forma macrocristalina son en joyería, acuñación de monedas y medallas, recubrimiento de las superficies de vidrio de los espejos, para la elaboración de amalgamas en odontología, y en los sistemas de circuitos eléctricos y electrónicos. Como nanopartículas este metal tiene sus aplicaciones más importantes en la reducción catalítica de contaminantes como el

NO⁵⁶, como soporte para reconocimiento molecular⁵⁷, y como bactericida en medicina⁵⁸.

1.8.2.- Métodos de síntesis de plata en dispersión coloidal

Los métodos de síntesis más generalizados para la preparación de nanopartículas de plata se enfocan principalmente en la reducción de una sal de plata (comúnmente el AgNO₃) en presencia de un agente reductor, en exceso. Las síntesis más conocidas son la reducción con borohidruro de sodio^{59,60} (NaBH₄) en medio acuoso y el conocido método de Turkevich^{61,62} de reducción con citrato de sodio (Na₃Cit, Cit=(OOC)₃(CH₂)₂OH). Ambos métodos utilizan un exceso de agente reductor, lo cual resulta ser un inconveniente cuando se desea obtener productos puros.

El borohidruro de sodio tiene la ventaja de ser un poderoso agente reductor⁶³, generando nanopartículas con tamaños promedios pequeños (6-20 nm)^{59,60,64} y distribuciones de tamaños muy amplias. La gran desventaja de este reductor es su poca estabilidad en condiciones normales, ya que es un compuesto bastante higroscópico y se hidroliza parcialmente con la humedad del medio ambiente⁶⁵, de forma que sin una caracterización rigurosa de este material de partida los resultados son muy dispersos y poco reproducibles. El uso de citrato de sodio permite disponer de una sal moderadamente reductora⁵⁰ y una composición bien definida, pero posee el inconveniente de que las síntesis se deben llevar a cabo a temperaturas de ebullición del disolvente que se use en condiciones de reflujo y por tiempos largos. Bajo esas condiciones de reacción es posible tener resultados reproducibles, sin embargo, los tamaños de partículas promedio no son menores a 30 nm como promedio⁶⁶. Existen otros métodos de preparación de dispersiones coloidales de plata, menos comunes, así se pueden citar por ejemplo: la reducción fotolítica de una sal de plata, reducción asistida por el disolvente^{67,68,69}, siendo ésta última la que genera coloides de mayor pureza al evitar el uso de agentes reductores, y permite, una mejor interpretación del comportamiento óptico del material y una aproximación muy conveniente a posibles aplicaciones prácticas.

1.9.- Óxido de zinc. Propiedades y aplicaciones

El óxido de zinc es uno de los semiconductores de más amplio uso en la vida cotidiana. El óxido de zinc se presenta en la naturaleza con una estructura cristalina hexagonal tipo Wurtzita, aunque también puede presentarse con estructura cúbica tipo blenda (Figura (1.23)). Entre las aplicaciones más importantes en su forma macrocristalina son: como aditivo en la fabricación de cerámicas, en la industria del hule como relleno y en la producción de pinturas.

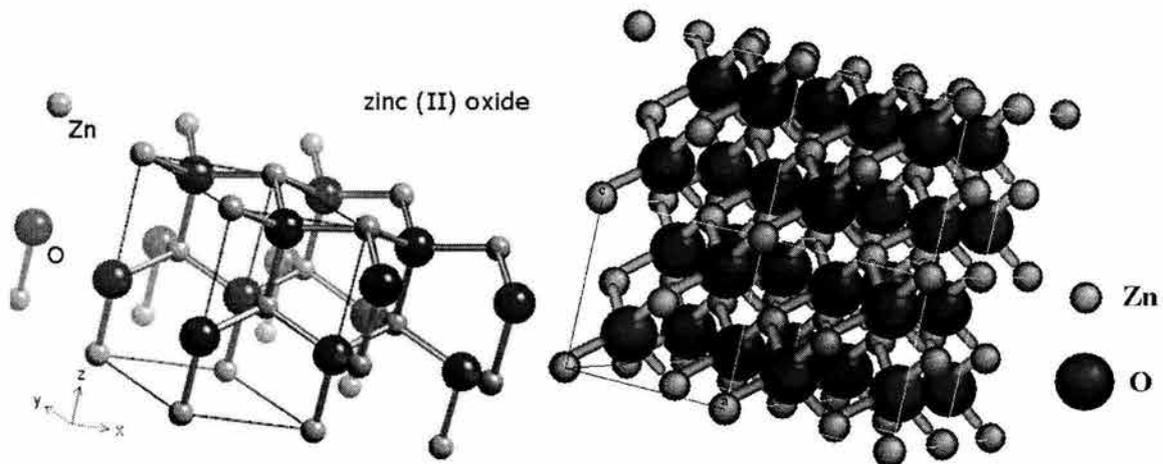


Figura (1.23). Estructura hexagonal del ZnO tipo wurtzita, a la derecha estructura cúbica tipo blenda de zinc.

Como material nanoestructurado las aplicaciones más conocidas son: cementos dentales, como retardante en la propagación del fuego y en la fabricación de componentes electrónicos (Varistores).

El zinc no es un elemento abundante en la naturaleza (0.007 % en masa en la Corteza terrestre), se presenta habitualmente como mineral zinquita $(\text{Zn},\text{Mn})\text{O}$ y esfalerita $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}^{70}$. El zinc es también muy importante como bioelemento. Su presencia en el cuerpo humano es necesaria para el funcionamiento correcto de numerosas enzimas en diferentes procesos catalíticos.

Como lo indica la Figura (1.24) México es uno de los productores principales a nivel mundial de zinc y sus derivados con una producción que alcanza más de 400 000 toneladas por año⁷¹. Según datos del INEGI, la explotación de este elemento en México se reduce prácticamente a su venta como materia prima, de forma que las investigaciones relacionadas con él pueden dar lugar a propuestas que le den valor

agregado. En este sentido por ejemplo empresas como Nanoscale Materials Inc. entre muchas otras venden el óxido de zinc nanoestructurado (8 - 10 nm) a precios de 750 y 2000 USD / Kg. Un crecimiento considerable del número de patentes relacionadas con aplicaciones del ZnO nanoestructurado⁷², así como la aparición en el mercado de cada vez más productos que contienen nanopartículas de este óxido (*Sun Smart, Dermatone, Doctrine Sun Protector*, entre otros), hablan por sí mismas del impacto progresivo de este material y de la necesidad creciente de la búsqueda de rutas de síntesis cada vez más sencillas, económicas, reproducibles, que satisfagan el mercado y que sean compatibles con el medio ambiente.

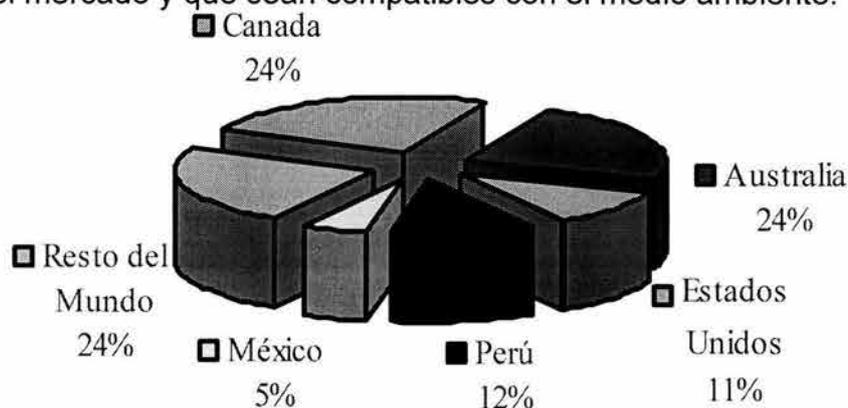


Figura (1.24) Posición de México en la producción a nivel mundial de zinc y sus derivados.

Otras aplicaciones potenciales del óxido de zinc nanoestructurado que deben incidir considerablemente en el desarrollo tecnológico, son su uso como sensor de gases⁷³, en la conversión de energía solar⁷⁴, así como su aplicación en la fotocatalisis⁷⁵ de compuestos orgánicos.

1.9.1.- Respuesta Óptica del ZnO nanoestructurado

La respuesta óptica del ZnO se encuentra bien documentada en la literatura especializada^{76,77,78}. Este es un semiconductor intrínseco tipo n, que presenta transiciones directas, con un borde de absorción bien definido, alrededor de 3.2 eV (388 nm) para este material en su forma macrocristalina (ver Figura (1.25)).

Sus efectos de confinamiento electrónico comienzan a aparecer cuando los tamaños de las partículas están por debajo de 8 nm, comenzando a observarse un

desplazamiento considerable del borde hacia el violeta, según disminuye el tamaño promedio de partícula. La respuesta óptica de éste óxido también se caracteriza por exhibir dos bandas de emisión (Figura (1.26)), la primera aparece próxima al borde de absorción y se le conoce como banda de *emisión excitónica*, relacionada con la emisión de fotones durante la recombinación electrón-hueco o transición directa del electrón excitado desde B.C. hacia B.V. La segunda se conoce como banda de emisión en el visible o *emisión verde* y tiene lugar a menor energía ($\lambda \cong 520$ nm). Esta banda es el resultado de la recombinación electrón-hueco mediada por trampas profundas de huecos que aparecen como consecuencia de la presencia de vacancias de oxígeno intrínsecas a este material.

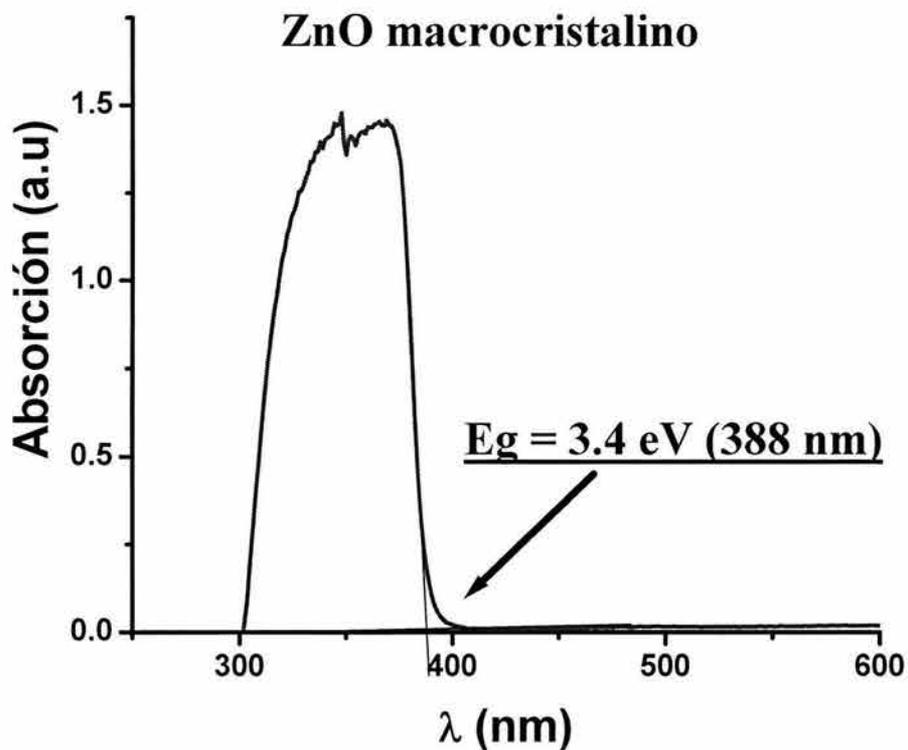


Figura (1.25). Espectro de absorción electrónica del ZnO macrocristalino.

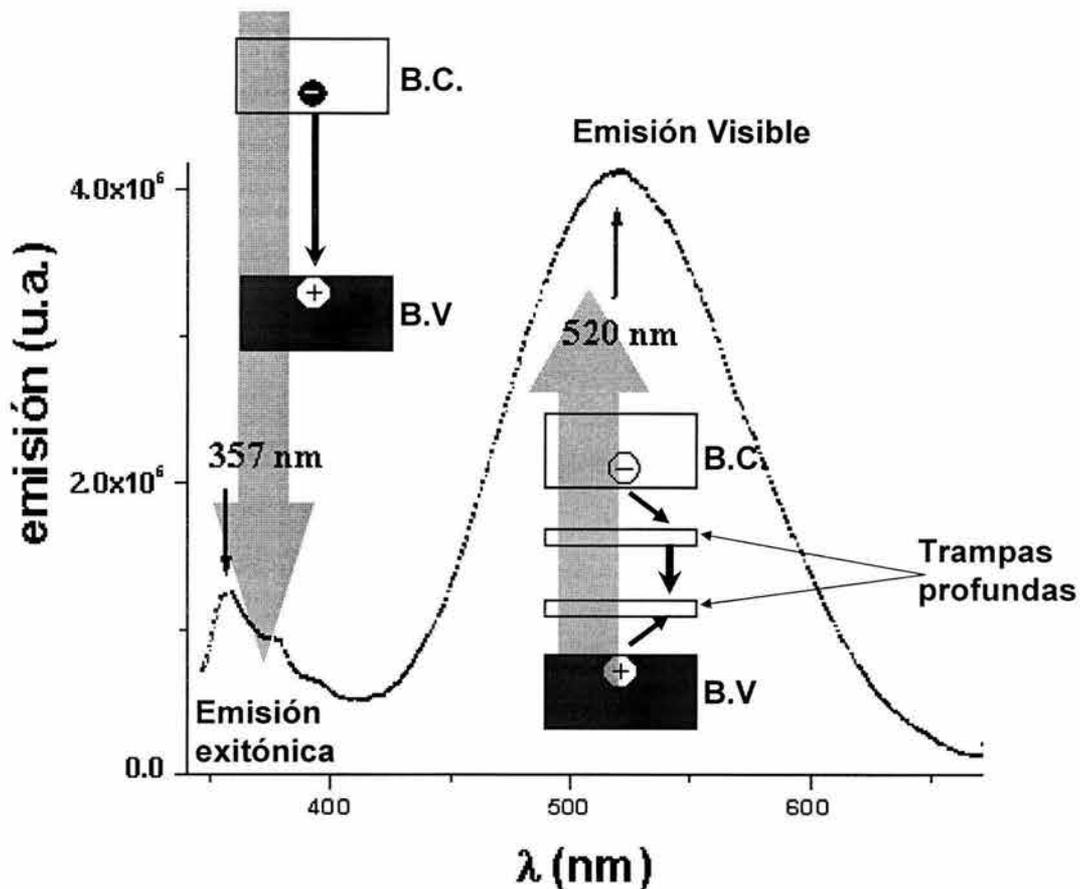


Figura (1.26) Espectro característico de emisión del ZnO. Los esquemas insertados muestran los procesos que tienen lugar durante la emisión.

1.9.2.- Métodos de síntesis de ZnO en dispersión coloidal.

Son muy variadas las vías para la obtención de ZnO nanoestructurado, así por ejemplo son muy comunes la descomposición de sales disueltas sobre sustratos a altas temperaturas (más conocida como *spray pirolisis*)⁷⁹, descomposición térmica de sales⁸⁰, depósitos desde la fase vapor a presiones bajas⁸¹, método sol-gel⁸², entre otros. Sin embargo, la propuesta para su preparación en dispersión coloidal se reduce fundamentalmente a la hidrólisis de una sal zinc en alcoholes, en presencia de hidróxido de litio ó sodio (LiOH, NaOH). Esta vía es conocida como el método de Spanhel y Anderson⁷⁶, del cual se han reportado diferentes variantes en dependencia del medio, sal de zinc de partida, uso de agentes estabilizantes, etc. Meullenkamp⁸³ por ejemplo, utiliza como sal de partida al acetato de zinc dihidratado disuelto en etanol a temperatura de ebullición, a esta mezcla se le añade LiOH disuelto en etanol y posteriormente se enfría a 4 °C para evitar la aglomeración de las

nanopartículas. De esta forma se obtienen nanopartículas de ZnO con tamaños (calculados a partir de los espectros de absorción electrónica) entre 2.7 y 6 nm según las condiciones de síntesis. Se desconoce en este caso la dispersión en los tamaños de partícula. Searson y colaboradores⁸⁴, realizaron la misma síntesis utilizando diferentes alcoholes y concluyen por evidencias indirectas que la constante dieléctrica y la viscosidad del alcohol, modulan el tamaño de partícula al modificar las velocidades de nucleación y crecimiento. Por otro lado, Hu y colaboradores, han estudiado la influencia de diferentes aniones (ClO_4^- , CH_3COO^- , Br^-) de la sal de zinc, sobre el crecimiento de los núcleos de óxido de zinc, utilizando como medio al 2-propanol. La velocidad de crecimiento aumenta de acuerdo con el siguiente orden: $\text{ClO}_4^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Br}^-$, para lo cual no brindan una explicación satisfactoria al limitarse a señalar que este comportamiento está asociado a la fuerza de interacción $\text{ZnO}_{\text{nanopartícula}}\text{-Anión}_{\text{superficie}}$. Otros autores^{85, 86} también utilizan esta vía de síntesis y añaden al sistema tioles para estabilizar tamaños de partícula del orden de 3 nm.

1.10.- Bi_2S_3 . Propiedades, aplicaciones y síntesis

El bismuto es una de los pocos elementos que poseen la clasificación de elemento "verde"⁸⁷, la cual es otorgada únicamente a aquellos elementos o compuestos no contaminantes o compatibles con el medio ambiente; por ello este elemento pudiera sustituir en casi todas sus aplicaciones masivas a semiconductores hechos a base de elementos tóxicos como el Cd o Se.

Tomando en cuenta todos los elementos, la química del bismuto es probablemente una de las más diversas y menos sistematizadas. Sin embargo, se conocen más de 20 compuestos de este elemento que se usan como medicamento en diferentes tipos de enfermedades desde hace mas de 30 años⁸⁸. En particular, el sulfuro de bismuto es un semiconductor tipo n, que se presenta en la naturaleza como bismutinita, tiene una estructura cristalina ortorrómbica, de tipo laminar (Figura (1.27)), formada por superposición de cadenas lineales de moléculas de este compuesto⁸⁹.

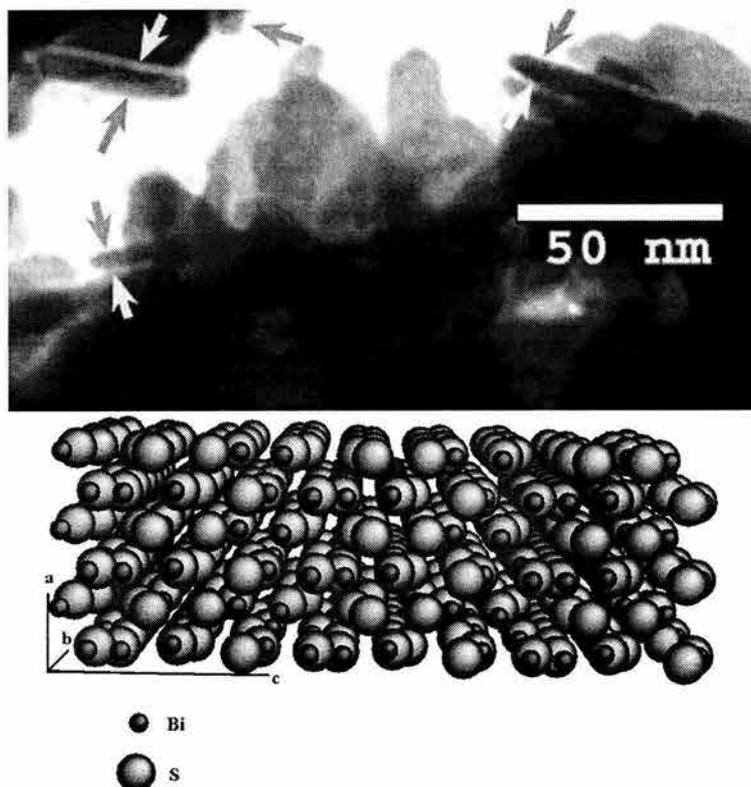


Figura (1.27). Estructura cristalina del Bi_2S_3 , arriba se muestra una micrografía obtenida en TEM de microcristales de Bi_2S_3 , observándose claramente la morfología tipo laminar.

Su baja simetría estructural parece favorecer tanto la existencia de transiciones electrónicas indirectas (se refieren a transiciones electrónicas entre BV y BC asistidas por una transición fonónica; presentan poca intensidad, y ocurren en amplio intervalo de energías), con un borde de absorción del orden de 1.5 eV, como una gran anisotropía de las propiedades ópticas. Así por ejemplo, se ha estimado con base en mediciones experimentales⁹⁰ que la masa efectiva del electrón en la dirección del plano *a b*, es tres veces mayor que en la dirección del eje *c*.

Las transiciones predominantes en este semiconductor ocurren con valores de energía de 1.7 eV, en estado macrocristalino y pueden desplazarse a mayores valores cuando el tamaño de partícula disminuye por debajo de 80 nm⁹¹. Con esos valores de bordes de absorción, el Bi₂S₃ puede absorber luz en un amplio intervalo de longitudes de onda, incluyendo la región del visible, por lo que es un candidato ideal para el desarrollo de dispositivos para la conversión de la energía solar. México es también el primer productor de este elemento, y participa aportando el 22 % de la producción mundial⁹².

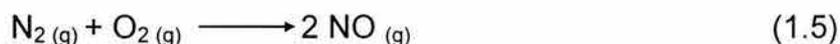
Son muy escasos los estudios relacionados con la síntesis de este semiconductor en dispersión coloidal. Los métodos de obtención mejor establecidos se reducen básicamente al uso de una sal de bismuto en medio ácido acuoso, y se utiliza H₂S o Na₂S, para formar el sulfuro correspondiente^{93,94}. También destacan los trabajos de Trindade y colaboradores, relacionados con la síntesis de nanofibras de Bi₂S₃ y nanocristales con diferentes morfología⁹⁵. La mayoría de los estudios acerca de Bi₂S₃ nanoestructurado han sido orientados al depósito de capas y la caracterización de su respuesta óptica^{96,97,98,99}. En general en estas publicaciones no existen evidencias directas del tamaño de partícula promedio o de la distribución de estos, también se desconoce la estabilidad de las dispersiones preparadas y su reproducibilidad.

1.11.- El óxido nítrico. Propiedades físicas y químicas

El nitrógeno forma multitud de óxidos comunes: N_2O , NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 y N_2O_5 . Estos óxidos de nitrógeno (NO_x) se encuentran en la atmósfera, destacando el óxido nitroso (N_2O), el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el óxido nítrico (NO). Éste último, es un gas que tiene especial interés porque es el responsable de la formación de los demás NO_x en la atmósfera, y contribuye a la formación del ozono, del smog y la lluvia ácida fenómenos que afectan severamente la producción agrícola y forestal mundial, y sobretodo a la salud humana².

Los métodos de control para reducir la emisión de ciertos contaminantes a la atmósfera, en especial para los NO_x , utilizan convertidores catalíticos en los automóviles que contienen óxidos metálicos de vanadio, titanio y otros metales que son poco abundantes en nuestro país, lo que los hace costosos¹⁰⁰.

El NO es el óxido de nitrógeno más sencillo en cuanto a composición. Es un gas incoloro e inodoro en condiciones normales de presión y temperatura. Este compuesto se produce en la naturaleza durante la descomposición de proteínas en ciertos procesos biológicos desarrollados en el suelo, durante los fenómenos atmosféricos como las descargas eléctricas, la actividad volcánica, la oxidación del NH_3 y en las reacciones fotoquímicas entre el N_2 , O_2 y otros NO_x . Las fuentes antropogénicas de NO incluyen fundamentalmente la combustión de combustibles fósiles que contienen compuestos nitrogenados, y la reacción entre N_2 y O_2 en los motores de automóviles a temperaturas altas¹⁰¹:



Como un ejemplo ilustrativo y alarmante, puede citarse que en México, en el año 1999, se expidieron a la atmósfera del orden de 3×10^5 toneladas de NO provenientes, en un 50 % de la combustión en automóviles y un 41 % de procesos de combustión en plantas eléctricas¹⁰².

La molécula de NO tiene un orden de enlace de 2.5 (véase la Figura 1.28) y la longitud de enlace entre los átomos de nitrógeno y oxígeno es de 1.14 Å, valor intermedio entre los de 1.18 Å para enlace doble y de 1.06 Å para triple enlace. La molécula es lineal y paramagnética, debido a que tiene un electrón desapareado ubicado en el orbital p_z del átomo de nitrógeno, con una ligera tendencia a asociarse.

Normalmente se le representa con las estructuras canónicas de la Figura 1.29. Su constante dieléctrica es de 0.2, el momento dipolar de 0.153 D y la energía de disociación de 6.30 eV^{103,104}.

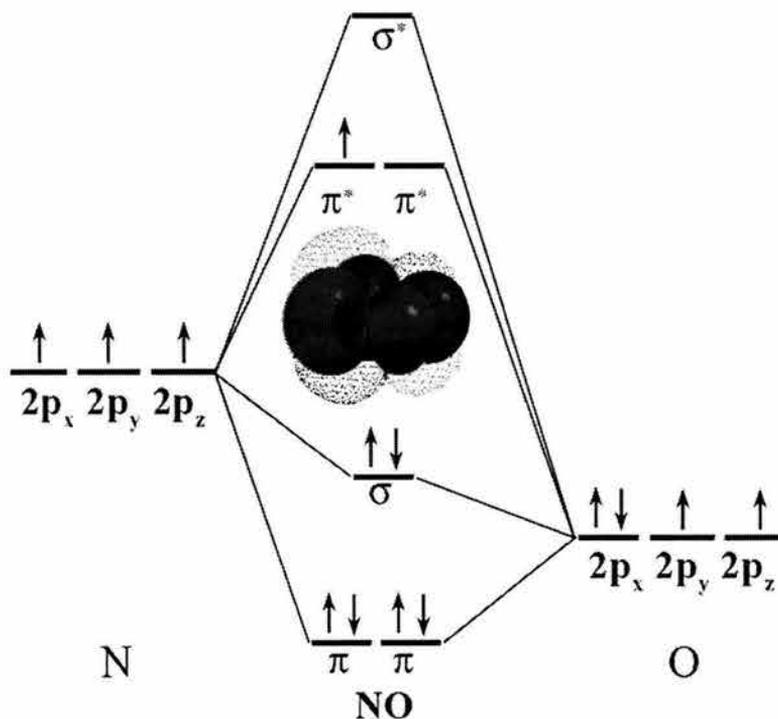


Figura (1.28). Diagrama de orbitales moleculares de la molécula de NO.

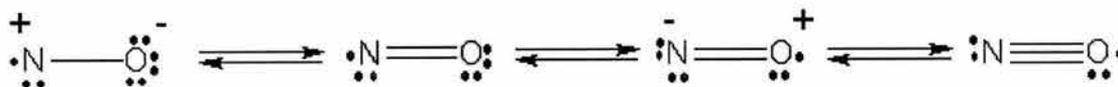


Figura (1.29). Estructuras canónicas de la molécula de NO.

1.11.1.- Interacciones Ag-NO

La reducción de este tipo de contaminante se aborda de forma combinada mediante la reducción del contenido de compuestos nitrogenados en combustibles y la reducción de NO mediante diferentes procesos que pueden ser catalíticos o no. Los procesos catalíticos han demostrado ser los más eficientes y compatibles con el medio ambiente para la eliminación del NO formado durante la combustión. Uno de los catalizadores que han demostrado ser más eficientes en la reducción de los NO_x es justamente la plata depositada sobre soportes sólidos como es el óxido de aluminio¹⁰⁵. El mecanismo de interacción Ag-NO y reducción del NO en este proceso catalítico se encuentra bien estudiado^{106,107}. El NO es una especie σ -donadora y π -aceptora y puede aceptar carga en el orbital molecular π -antienlazante (π^*), o bien, donar carga procedente del par de electrones σ -enlazantes (σ) y de ésta forma interactuar con los átomos de plata. La interacción del NO sobre la superficie de la plata se debe primordialmente a los orbitales 5s y 5p de la plata. Éste metal, puede donar carga procedente principalmente de los electrones de la capa de valencia ($5s^1$), y de los orbitales d ocupados ($4d^{10}$), o bien aceptar carga en los orbitales 5p vacíos y los 5s semillenos. Los porcentajes de la participación de los orbitales de la plata en la absorción del NO son aproximadamente: 5s = 27%, 5p = 68% y 4d = 5%¹⁰⁸. El mecanismo de reacción puede resumirse en 4 etapas:

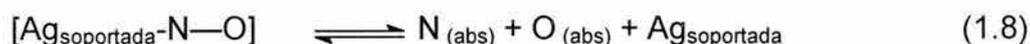
La primera etapa implica la absorción química del NO sobre el metal depositado:



en una segunda etapa ocurre el debilitamiento del enlace N-O:

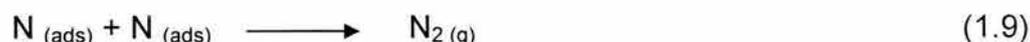


finalmente ocurre la ruptura homolítica del NO:

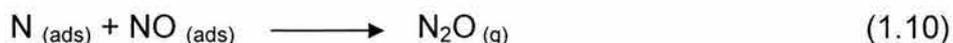


En ésta última etapa puede ocurrir simultáneamente que:

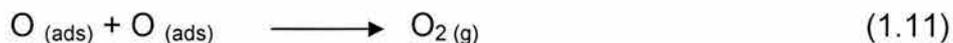
a) El átomo de N adsorbido en la superficie de la plata se encuentra con otro átomo de N, reaccionando y produciendo N₂:



b) El átomo de N adsorbido en la superficie de la plata se encuentra con una molécula de NO absorbida, reaccionando y produciendo N₂O:



c) El átomo de O adsorbido en la superficie de la plata se encuentra con otro átomo de O, reaccionando y generando O₂:



de forma que los productos principales de la reducción catalítica del NO sobre la plata metálica son el O₂, N₂, y N₂O. Hasta 2002, no se conocía algún estudio acerca de la interacción de nanopartículas de plata en dispersión coloidal con NO gaseoso¹⁰⁹. En general los trabajos que se realizan acerca de la interacción entre la fase activa de catalizadores y gases como el NO, implican el uso de sistemas complejos de preparación y caracterización de las muestras^{106,107}.

2.- Planteamiento del problema

A pesar del gran desarrollo alcanzado en la química coloidal durante las décadas pasadas, el mundo de las partículas extremadamente pequeñas, con tamaños del orden de nanómetros, había permanecido ignorado durante largo tiempo. Las nanopartículas tienen propiedades físicas y químicas diferentes a los átomos, a los macrocristales o las moléculas que tienen la misma composición química. Manifiestan propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas singulares debido a su tamaño tan pequeño y su enorme relación superficie/volumen (S/V). También, las nanopartículas ofrecen una posibilidad muy atractiva para estudiar un estado de la materia intermedia entre macrocristales y moléculas o átomos aislados, así como el efecto del confinamiento espacial sobre los comportamientos de los electrones. De la misma forma, las nanopartículas proporcionan la oportunidad de investigar problemas relacionados con la superficie o con las interfases debido a su propia naturaleza interfacial. Las nanopartículas tienen aplicaciones potenciales extraordinarias en diversas áreas que incluyen la conversión de energía solar, catálisis, electroquímica, microelectrónica, fotografía, óptica no lineal, magnetismo y otras más^{110,111,112,113,114,115,116}. Las diferentes ramas de la ciencia se han visto obligadas a retomar compuestos que creíamos suficientemente estudiados y conocidos.

Comprender adecuadamente el comportamiento novedoso que manifiestan los materiales cuando el número de átomos o moléculas que lo componen son unos pocos cientos, implica aprender a sintetizarlos adecuadamente. Es en este punto donde los químicos podemos incidir de forma trascendental, es por eso que para nosotros, al inicio de esta tesis, había un reto importante, intentar encontrar vías más sencillas, reproducibles y accesibles en cualquier laboratorio para la preparación de nanopartículas de materiales, como los que aquí nos ocupan.

La aproximación que se usará en la síntesis de las nanopartículas semiconductoras y metálicas, es la coloidal, ya que existen otros métodos. Entre los muchos métodos para preparar nanopartículas y sistemas nanoestructurados, la aproximación coloidal tiene múltiples ventajas, parte de esa superioridad se refleja en: **a)** que no se requieren procedimientos e instrumentos sofisticados y costosos, para generar

nanopartículas, **b)** se puede controlar la distribución de tamaños de las partículas coloidales mediante la selección juiciosa de los medios de reacción y agentes estabilizadores, **c)** se pueden hacer modificaciones químicas de las superficies de las nanopartículas en condiciones de reacción suaves. Una de las características fundamentales de las dispersiones coloidales que también constituye una ventaja importante, es que son suficientemente cristalinas, transparentes y homogéneas como para utilizar técnicas espectroscópicas como son: las espectroscopías electrónicas de absorción y emisión en el UV-visible. Estas técnicas son muy accesibles desde el punto de vista económico y viables en cualquier laboratorio, en pocos segundos permiten caracterizar una dispersión coloidal permitiendo ver lo que no podemos observar a simple vista, incluso estimar tamaños de partícula dentro de la dispersión.

La desventaja que presenta la aproximación coloidal, así como las técnicas espectroscópicas es que exigen trabajar con concentraciones del orden de 10^{-4} M de los compuestos de partida, y teniendo en cuenta que las nanopartículas están generalmente formadas por 10^2 - 10^3 átomos como promedio, entonces la concentración de las especies que nos ocupan (partículas) se reduce a 10^{-6} - 10^{-7} M. Esto disminuye considerablemente el espectro de posibilidades en cuanto técnicas de caracterización.

Los materiales nanoestructurados que se pretenden sintetizar (Ag, ZnO, y Bi_2S_3), no fueron escogidos al azar. México es uno de los principales productores a nivel mundial de los elementos que los conforman y ello constituye una motivación muy importante dado que ésta o cualquier investigación relacionada con dichos elementos, pueden generar aplicaciones que les confieran un valor agregado.

2.1.Objetivo General

El objetivo de este trabajo es la búsqueda de rutas de síntesis de nanopartículas metálicas y de materiales semiconductores en dispersiones coloidales estables.

2.2.- Objetivos particulares

Para alcanzar el objetivo se plantearon los siguientes objetivos particulares:

1. Sintetizar dispersiones coloidales estables de nanopartículas de plata metálica, óxido de zinc y sulfuro de bismuto.
2. Obtener dispersiones coloidales de nanopartículas que cumplan los siguientes requisitos: que el diámetro de las nanopartículas esté alrededor de 4 nm, *cuasi*-monodispersas en cuanto a la distribución de tamaños de partícula, y ser estables en el tiempo.
3. Utilizar medios de reacción orgánicos y polares para contribuir al establecimiento de nuevos métodos síntesis, para la obtención de dispersiones coloidales de Ag, ZnO, y Bi₂S₃. Estos solventes ayudan a la estabilización de dispersiones como resultado de la naturaleza liofílica de estos coloides.
4. Utilizar modificadores de superficie de las nanopartículas para lograr que las dispersiones cumplan los criterios planteados en el objetivo anterior.
5. Utilizar las espectroscopías electrónicas de absorción y emisión, en la región UV-visible, como guías fundamentales de caracterización de las disoluciones coloidales, así como la microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (*HR-TEM*), la difracción de rayos-X de polvos, entre otros métodos instrumentales, para lograr caracterización mas completa.

6. Preparar películas finas hechas a base de nanopartículas, y de sus derivados, depositadas sobre sustratos sólidos de bajo costo como es el vidrio *Corning*.

7. Evaluar la actividad catalítica de al menos uno de los materiales en dispersión coloidal, en la reducción de óxido nítrico.

3.- PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Metodología General para la Síntesis de los Coloides.

Las síntesis realizadas en el presente trabajo, tienen una serie de aspectos comunes entre sí que son característicos de la aproximación coloidal para la obtención de nanopartículas, los cuales se resumen a continuación:

- La preparación de dispersiones coloidales con las características que aquí se presentan exigen una limpieza excepcional de todo el material de vidrio utilizado. Para ello los recipientes son cuidadosamente lavados con una mezcla $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:1, detergente especial *Alconox* y agua ultra pura (18 M Ω).
- Los disolventes orgánicos utilizados siempre fueron previamente burbujeados con Argón dado que éstos permiten disolver cantidades considerables de oxígeno molecular.
- Siempre que fue necesario secar un disolvente (DMSO, DMF), se utilizó zeolita 4Å, previamente activada a 500 °C durante 16 horas¹¹⁷, la cual se puso en contacto con el disolvente durante un tiempo no menor a 24 horas.
- Las dispersiones coloidales que se someten a un estudio de estabilidad en el tiempo se mantienen en un frasco ámbar herméticamente cerrado, para evitar tanto la absorción de humedad y oxígeno ambiental como para protegerlas de su interacción con la luz evitando su posible foto degradación.
- Las síntesis de las dispersiones coloidales de nanopartículas que aquí se presentan, fueron repetidas al menos tres veces, para garantizar su reproducibilidad.

3.1.1- Reactivos e Instrumentos

Todas las sustancias que se emplearon se indican a continuación:

AgNO₃ (Aldrich, 99%)

NaBH₄ (Aldrich, 98%)

Ag(ethex) (Strem Chemicals, 99%)

Citrato de plata dihidratado [AgO₂CCH₂C(OH)(CO₂Ag)CH₂CO₂Ag].2H₂O (Aldrich, 99%)

AgClO₄•H₂O (Strem Chemical, 99%)

Na₃ Cit•2H₂O (Aldrich, 99%)

DMSO (Sigma, 99.9%)

DMF (J. T. Baker, 99.9%)

Ar (Praxair Inc. 99.998%)

NaNO₂ (J.T. Baker, 99%)

H₂SO₄ (J.T. Baker, 98%)

HNO₃ (J.T. Baker, 98%)

Cu⁰ láminas (Merk, 99.7%)

NH₄NO₃ (Técnica Química, 99%)

NaOH (J.T. Baker, 98.3%)

Malla molecular zeolita 4 Å (Linde)

Zn(OOCCH₃)₂•2H₂O (J. T. Baker, 99.9%)

Zn(OOC(CH₂)₃C₆H₁₁)₂•2H₂O (Strem Chemical, 99,9%)

Bi(NO₃)₃•5H₂O (Aldrich 99.999 %)

Na₂S•nH₂O (Ultra puris, Fluka)

Kaolinita (Zettliz, Germany)

γ-Al₂O₃ (Fluka, >98%)

ZrO₂ (tetragonal)*

* El óxido de zirconio tetragonal fue proporcionado amablemente por el Dr. Enelio Torres García, investigador del Instituto Mexicano del Petróleo.

Para la medición de los espectros de absorción electrónica de las dispersiones coloidales, se utilizó un espectrofotómetro UV-visible (*Ocean Optics CHEM-2000*) de fibra óptica, cuyo porta-celda se encuentra acoplado a un control de temperatura tipo *Peltier* que permite fijar la temperatura con una precisión de ± 0.1 . El agua ultra pura ($18 \text{ M}\Omega$) fue proporcionada por un sistema desionizador (*Barnstead Easy-Pure*).

Los espectros de emisión electrónica se midieron utilizando un espectrofluorómetro *Fluoromax SPEX*, excitando la muestra a una longitud de onda de 340 nm .

La observación de las nanopartículas utilizando la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución fue realizada en un microscopio tipo *JEOL 4000EX* a un voltaje de aceleración 400 KV . Para ello, se evapora a temperatura ambiente, una gota de la dispersión coloidal sobre una rejilla de cobre, cubierta con una película de colodión, a la cual se le ha depositado carbón amorfo previamente.

Los espectros de difracción de rayos X de polvos fueron tomados en un equipo *Siemens (D5000)*, irradiando con la K_{α} del Cobre $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$.

Los perfiles de distribución de tamaño de partícula obtenidos por dispersión dinámica de luz fueron realizados utilizando un equipo, *HPPS (High Performance Particle Sizer)* de la firma *MALVERN (U.K.)*.

La carga de las partículas en dispersión coloidal fue medida utilizando un equipo *MUTEK PCD 03* (Figura 3.1).

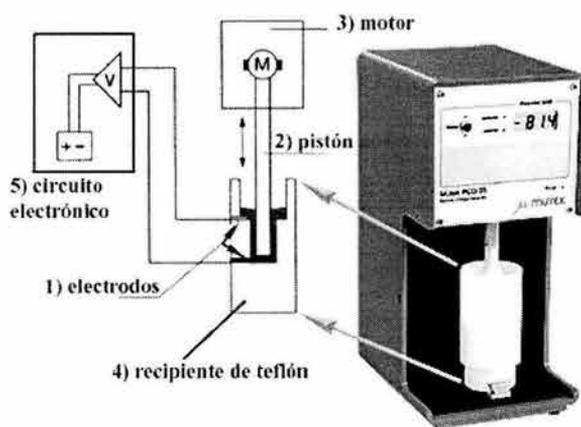


Figura (3.1). Esquema del equipo utilizado para la medición de la carga superficial de las nanopartículas en dispersión coloidal.

El principio de medición de este equipo se basa en la separación mecánica de los iones que se adsorben en la superficie de un coloide. El sistema consta de un

recipiente de teflón (4), donde se introduce la dispersión, y un pistón (2) cuyo movimiento es controlado por un motor (3). Los iones, momentáneamente separados del coloide por el desplazamiento mecánico, se les mide su carga eléctrica aplicando una diferencia de potencial alterna (1KHz) entre dos electrodos de oro (1). La corriente generada por los iones es convertida a una diferencia de potencial cuyo signo es igual al signo de la carga de los iones que se absorben en la superficie de la partícula, y su magnitud depende de su concentración. A pesar de que los resultados se expresan en forma de una diferencia de potencial, este no debe confundirse con el conocido potencial zeta (ξ) presente en la doble capa eléctrica que rodea a una partícula en la dispersión coloidal.

Los cálculos mecánico cuánticos del tipo "ab-initio" a nivel Hartree-Fock, restringido, fueron realizados partiendo de la base HF/STO3-21G(*)//HF/STO3-21G(*). Todas las moléculas calculadas fueron previamente optimizadas al mismo nivel de teoría. Para ello se utilizó el programa *PC-Spartan Plus* versión 1.5.2¹¹⁸.

Las representaciones esquemáticas de las estructuras cristalinas fueron simuladas utilizando el *software* especializado *CaRIne Crystallographic* versión 3.1, partiendo de los parámetros de red, grupo espacial y coordenadas atómicas reducidas para el sistema en cuestión.

El procesamiento de las imágenes de HR-TEM para la obtención de la transformada de Fourier, se realizó, utilizando el *software* *CRISP* versión 1.17n para *Windows*¹¹⁹.

Las mediciones del espesor de las capas de ZnO depositadas en sustratos de vidrio se efectuaron con un perfilómetro *DEKTAK IIA* con resolución de 2 nm.

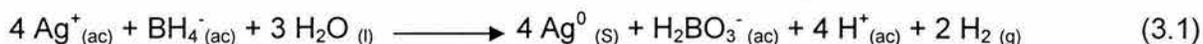
3.2- Particularidades de las síntesis de las dispersiones coloidales

3.2.1- Dispersiones coloidales de Plata

La síntesis se efectúa a partir de la disolución de 0.00125 g de la sal Ag(ethex) en 50 mL de DMSO para obtener una concentración total de 1×10^{-4} M en un recipiente de vidrio con agitación magnética, protegido de la luz. Para los experimentos de interacción de plata-NO la concentración se aumentó a 2.5×10^{-4} M.

Para lograr la estabilización de la dispersión coloidal, es necesario agregar desde un inicio $\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.00147 g) como agente estabilizante. Esta sal tiene la

desventaja de que es poco soluble en DMSO, problema que se resuelve calentando a 60°C, durante 20 min. Cuando se usó el NaBH₄ como agente reductor se utilizó la cantidad estequiométrica de esta sal de acuerdo a la siguiente reacción:



3.2.2- Dispersiones coloidales de óxido de zinc

El caso del óxido de zinc es bastante parecido al de la plata, puesto que la obtención de éste se realiza partiendo de un carboxilato de este metal. En este caso, se usaron dos carboxilatos, el ciclohexanobutirato de zinc [Zn(OOC(CH₂)₃C₆H₁₁)₂•2H₂O] y el acetato de zinc [Zn(OOCCH₃)₂•2H₂O], de los cuales para abreviar, a partir de ahora serán referidos como ZnCHB y ZnAc, respectivamente.

Las dispersiones coloidales en este caso se prepararon, tanto en DMSO como en DMF, y para ello sencillamente se disuelven (sin agitación) 0.0044 g de ZnCHB ó 0.0022 g de ZnAc en 50 mL de disolvente, que corresponden a una concentración total de la sal de 2x10⁻⁴ M.

Cuando fue necesario se le añadió a estas disoluciones un 3% en volumen de H₂O (1.5 mL) a 48.5 mL del disolvente, antes de añadir la sal de zinc, lo cual garantiza la reproducibilidad del sistema desde el punto vista de la respuesta óptica. La temperatura (50 °C) se fija mediante una parrilla de calentamiento con agitación magnética, y se mide mediante el uso de un termómetro de vidrio (+/- 2 °C).

3.2.3- Dispersiones coloidales de sulfuro de bismuto

La síntesis de las nanopartículas de Bi₂S₃ se efectuó a partir de Bi(NO₃)₃•5H₂O, preparando una disolución relativamente concentrada (0.04 M) de Na₂S•9H₂O en 25 mL de H₂O previamente tratada con argón durante 20 minutos. La cantidad necesaria de Bi(NO₃)₃•5H₂O (0.0024 gr), para obtener una concentración de 2 x10⁻⁴ M, se disolvió en 25 ml de DMSO también, burbujeando con argón la disolución. A esta última disolución se le añaden 0.2 ml de la disolución de Na₂S con agitación vigorosa. Cuando fue necesario se añadió, desde el principio citrato de sodio (1x10⁻⁴ M) a la disolución de Bi(NO₃)₃•5H₂O. La ecuación química general que representa la

reacción de síntesis de Bi_2S_3 es:



3.2.4- Síntesis del NO gaseoso

Con el objetivo de realizar la interacción de las dispersiones coloidales de plata con NO gaseoso, se procedió a realizar la síntesis de ese gas a escala de laboratorio. Para ello, se pesan las cantidades estequiométricas necesarias de NaNO_2 (2.1735 g) y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (8.7576 g) para generar 1 L de NO en las condiciones de la Cd. de México (0.771 atm y 25°C). En un matraz Kitasato, se disuelve el NaNO_2 , en la cantidad mínima de agua, mientras se preparan 25 mL de una disolución de la sal de hierro acidulando con 2.5 mL de H_2SO_4 concentrado. Ambas disoluciones se saturan previamente con Ar, durante 15 min.

Por otro lado, se coloca malla molecular de 4 Å, previamente secada en otro matraz Kitasato, el cual debe estar perfectamente sellado, y se conecta con el matraz anterior, y a su vez con una aguja a través de mangueras de látex.

Se toman 10 mL de la disolución de hierro con una jeringa, y se lava el sistema con Ar durante 15 min. Cuando está listo el sistema, se regula el flujo de Ar a 0.6 L/min, con el objeto de diluir y arrastrar el NO que se vaya generando. Véase la figura (3.1).

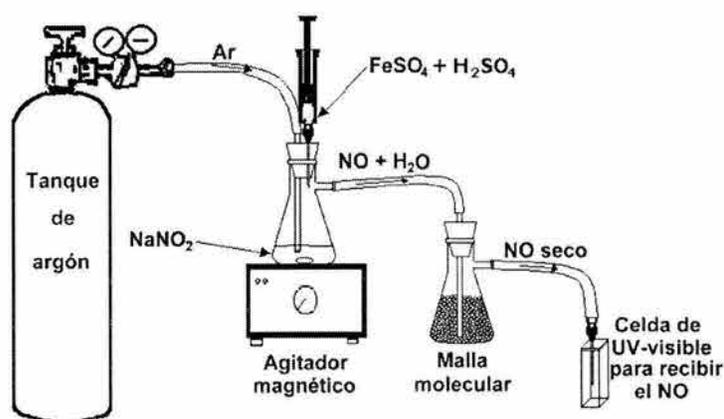


Figura (3.2). Esquema del aparato utilizado para la síntesis de NO seco.

La cantidad de NO se controla aproximadamente con adiciones de cantidades conocidas de la disolución de FeSO₄, al reaccionar con NaNO₂. La reacción que se lleva a cabo, es la siguiente¹²⁰:



El gas generado se colecta en la celda de cuarzo sellada, en la cual se encuentra la dispersión coloidal de plata. Es importante mencionar que el sistema debe estar perfectamente sellado y libre de O₂, el cual es desplazado mediante un flujo de argón. En caso contrario, el O₂ reaccionaría inmediatamente con NO, para formar NO₂, lo que contaminaría la muestra. La malla molecular ayuda a eliminar el agua que es arrastrada por el NO.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1. Dispersiones de nanopartículas de plata

4.1.1.- Caracterización óptica

En la síntesis de dispersiones coloidales de nanopartículas de plata, estuvieron dirigidos a la aplicación del bien conocido método de reducción de una sal de plata (ej. AgNO_3) con boro hidruro de sodio (NaBH_4), en este caso se utilizó como medio dispersante al DMSO. Este método, es el más utilizado en la literatura, y presupone la posibilidad de poder comparar las ventajas o desventajas de un disolvente orgánico. Los resultados de la respuesta óptica de la dispersión se muestran en la Figura (4.1)

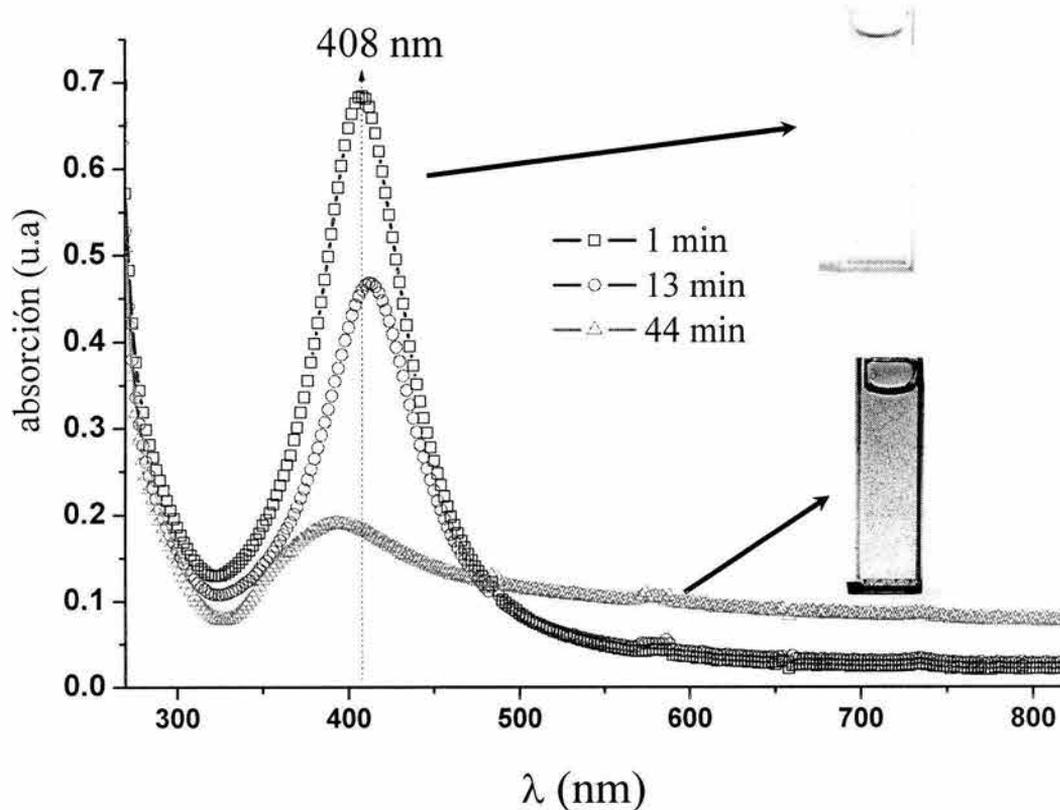


Figura (4.1). Espectros de absorción electrónica de nanopartículas de plata en DMSO, obtenidas por la reducción de AgNO_3 (1×10^{-4} M) con NaBH_4 en cantidad estequiométrica.

La disminución y el ensanchamiento de la banda de resonancia plasmónica son un indicativo de un crecimiento rápido del tamaño de partícula. En menos de una hora la plata se aglomera de manera tal que precipita, observándose la formación de un precipitado negro característico de la plata macrocristalina (ver fotografía insertada a

la derecha del gráfico). Este resultado mostró la necesidad de usar un estabilizador o modificador de superficie para evitar el crecimiento de tamaño de la partícula. El citrato de sodio es un estabilizador muy usado en las dispersiones acuosas de plata, por esta razón, en la reacción anterior fue utilizado este compuesto en relación molar 1:1, respecto a la sal de plata. En la Figura (4.2) se muestra el espectro de absorción de esta dispersión.

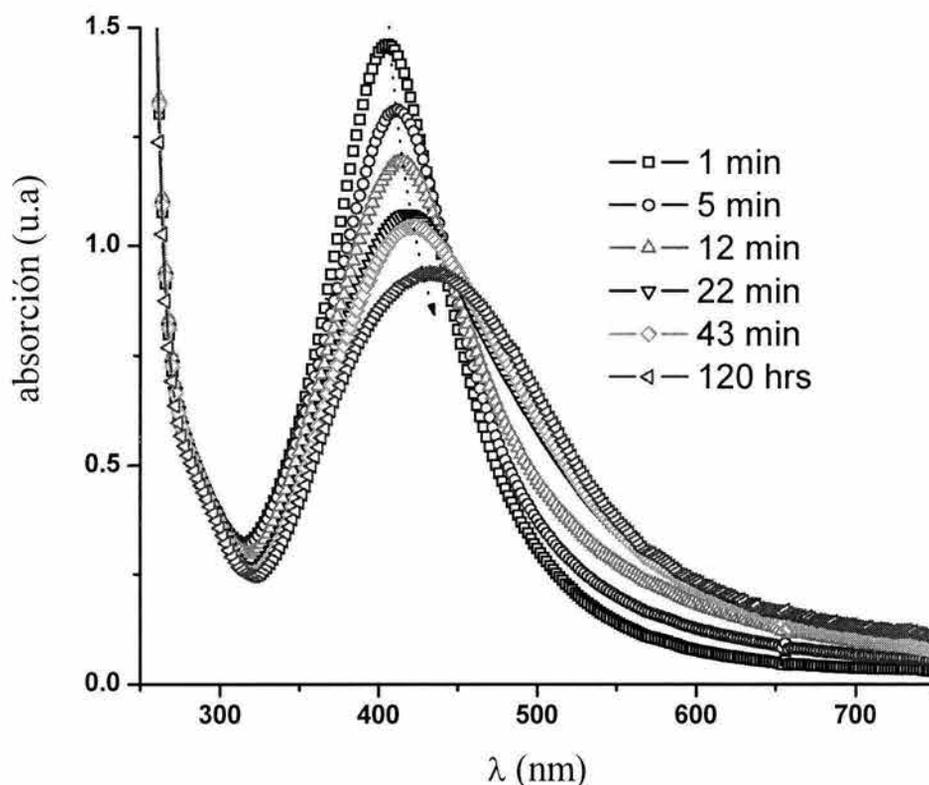


Figura (4.2). Espectros de absorción electrónica de nanopartículas de plata en DMSO, obtenidas a partir de la reducción de AgNO_3 (1×10^{-4} M) con NaBH_4 , en relación estequiométrica, en presencia de Na_3Cit (1×10^{-4} M) como estabilizador.

Como se esperaba, el citrato ejerce un efecto de estabilización de la dispersión, especialmente si se compara con el experimento anterior en que no se le utiliza. A pesar de mejorar la estabilidad en el tiempo, este resultado no representaba nada novedoso, puesto que el desplazamiento de la banda de resonancia plasmónica hacia mayores longitudes de onda, acompañado de la disminución de su intensidad y de un aumento considerable de su semiancho, son una indicación de un aumento sustancial del tamaño promedio de partícula; fenómeno que también se aprecia en

un ligero aumento de la línea base en la zona donde no se espera absorción (600-800 nm).

Durante la preparación de estas dispersiones se observaron varios inconvenientes de esta vía de síntesis; así por ejemplo, el borohidruro de sodio es muy higroscópico y no es posible realizar una pesada de éste que garantice la composición deseada. Por otro lado, este mismo fenómeno induce la hidrólisis superficial del sólido modificando su composición inicial. Todo esto provoca un grado de incertidumbre considerable en la reproducibilidad de las dispersiones. El DMSO en este caso, no representa ninguna ventaja respecto a las dispersiones coloidales acuosas de plata. Como resultado de estudios anteriores en nuestro laboratorio, ya se tenía experiencia en el uso de una sal de partida, en la que el anión ethex (2-etilhexanoato) jugaba un papel importante en la estabilización de dispersiones de nanopartículas de CdS^{121} en DMSO, por lo cual se decidió utilizar como sal de partida el 2-etilhexanoato de plata ($\text{Ag}(\text{ethex})$).

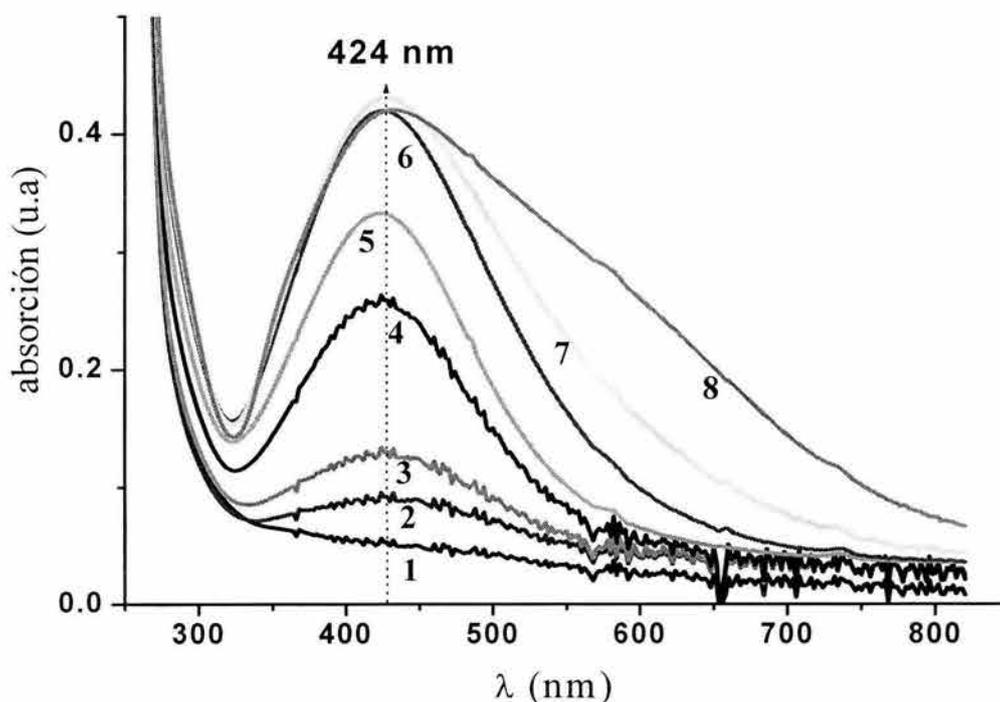


Figura (4.3). Espectros de absorción de la reducción espontánea de $\text{Ag}(\text{ethex})$ (1×10^{-4} M) en DMSO. (1) 0 min, (2) 10 min, (3) 27 min, (4) 80 min, (5) 120 min, (6) 240 min, (7) 420 min, (8) 24 hrs.

En dicho caso resultó sorprendente el hecho de que la disolución del $\text{Ag}(\text{ethex})$ en DMSO daba lugar a su reducción espontánea generando nanopartículas de plata¹⁰⁹.

La evidencia de la formación de plata se muestra en la Figura (4.3) donde puede observarse la formación de la banda de resonancia plasmónica de la plata coloidal. El descubrimiento de esta reacción resultó verdaderamente novedoso por el simple hecho de que no se necesitaba el uso de ningún agente reductor para obtener la plata metálica. Fue necesario mejorar la estabilidad de la dispersión ya que comienza a flocular en menos de 24 horas, para lo cual se recurrió al citrato de sodio. En la Figura (4.4) se muestran los espectros de absorción electrónica de nanopartículas de plata obtenidas a partir de la reducción espontánea del $\text{Ag}(\text{ethex})$ (1×10^{-4} M) en DMSO, utilizando al citrato de sodio como estabilizador de la dispersión.

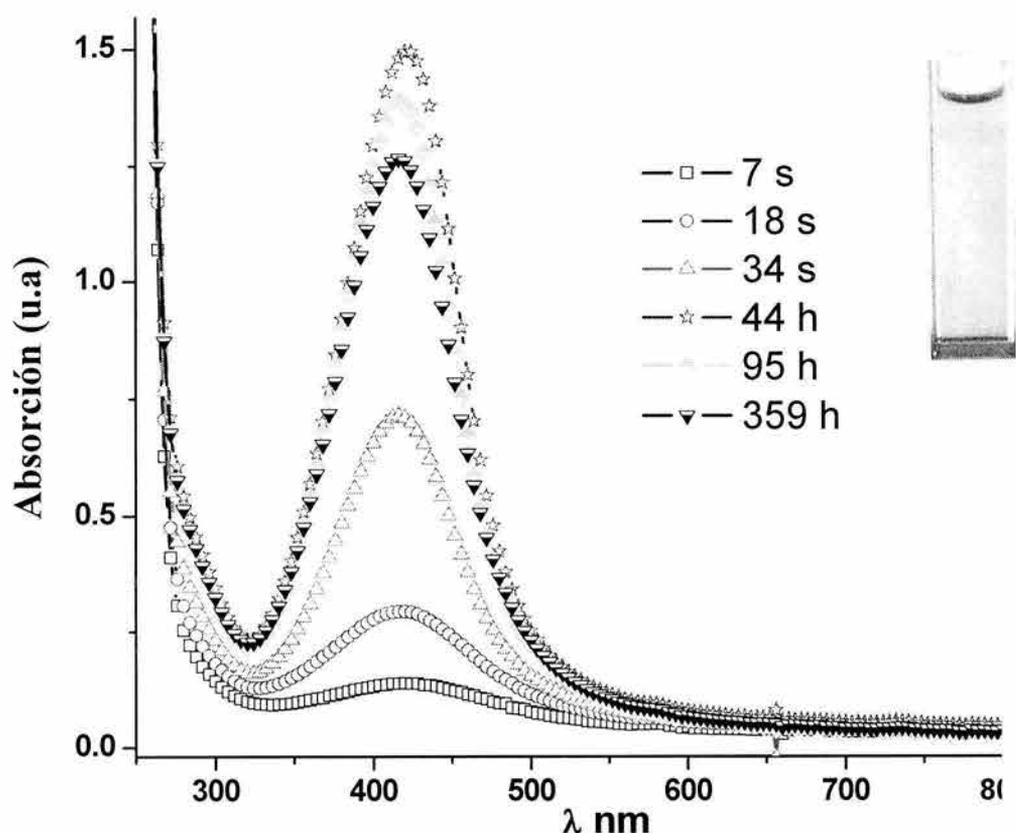


Figura (4.4). Espectros de absorción electrónica de nanopartículas de plata obtenidas a partir del $\text{Ag}(\text{ethex})$ (1×10^{-4} M) en DMSO, utilizando al citrato de sodio (1×10^{-4} M) como estabilizador de la dispersión. $T = 60^\circ\text{C}$, durante 20 min.

Como puede observarse en este caso, la banda de resonancia plasmónica es simétrica, indicando que probablemente se trate de una dispersión con distribución de tamaños bastante estrecha y la dispersión se mantiene muy estable en el tiempo (desde el punto de vista de su respuesta óptica) después de pequeñas variaciones

en la intensidad del máximo de la banda. En la Figura (4.5) se han graficado para mayor claridad, los siguientes parámetros: (a) semiancho de la banda, (b) intensidad (absorbancia) y (c) posición del máximo, "versus" tiempo.

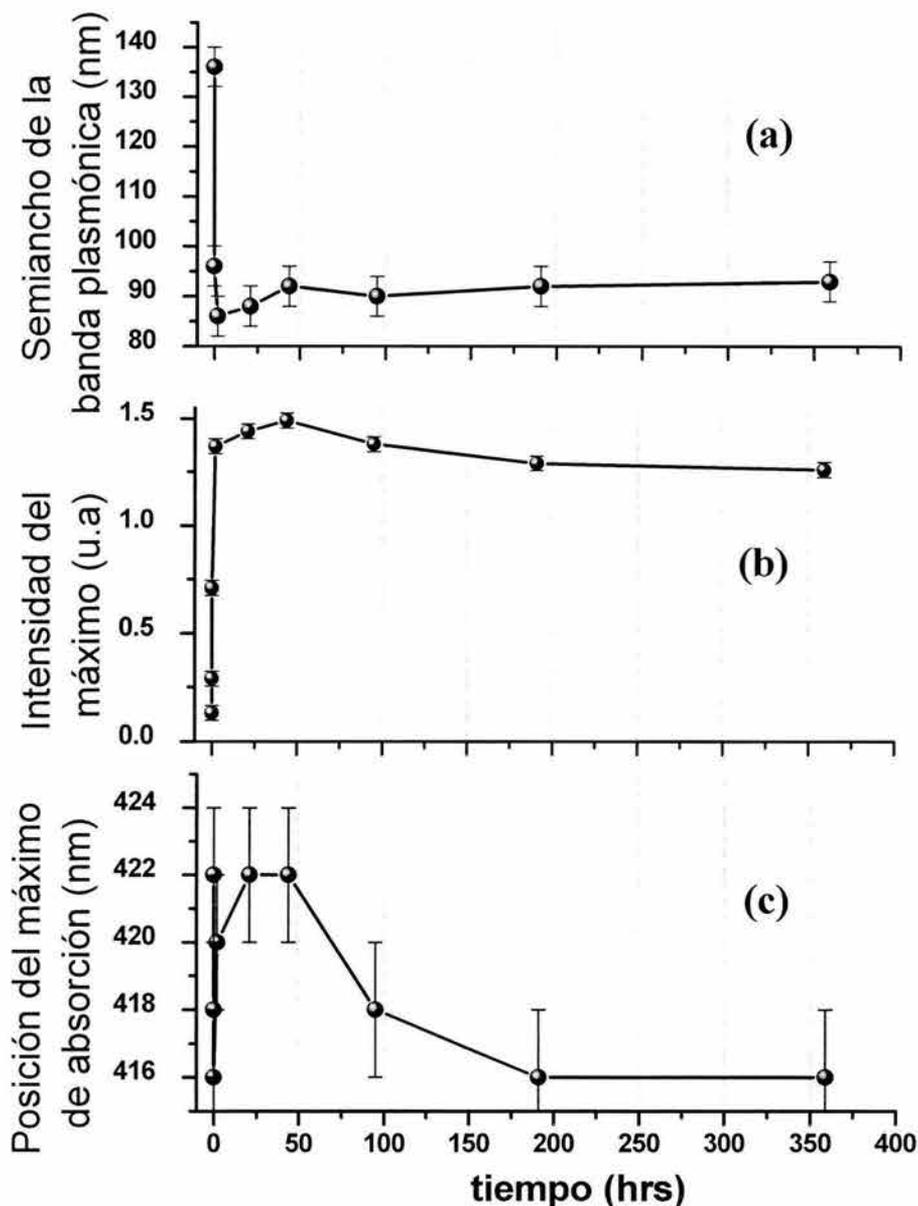


Figura (4.5) (a) Semiancho de la banda, (b) Intensidad (absorbancia) y (c) posición del máximo, "versus" tiempo. Nanopartículas de plata obtenidas a partir del $\text{Ag}(\text{ethex})$ (1×10^{-4} M) en DMSO, utilizando al citrato de sodio (1×10^{-4} M) $T = 60^\circ\text{C}$, durante 20 min (ver figura anterior).

Recordemos que el semiancho de la banda plasmónica es proporcional a la distribución de tamaños, de manera que la grafica (a) de la Figura 4.5 indica que sólo se presenta una modificación considerable del tamaño de partícula en los primeros segundos de reacción, durante los cuales se están formando los primeros núcleos de

plata, probablemente los tamaños de partícula para esos tiempos se encuentran por debajo de 2 nm. Como puede verse luego de ésta primera variación el semiancho, se mantiene constante durante meses, lo que se puede interpretar como una dispersión que presenta una distribución de tamaños que no se modifica en el tiempo, fenómeno que resulta de gran interés desde el punto de vista de cualquier posible aplicación. En la literatura son escasos los trabajos que reportan evidencias experimentales relacionadas con la estabilidad de las dispersiones coloidales.

Las variaciones de la intensidad del máximo y la posición de la banda plasmónica, en los inicios de la reacción debe estar relacionada con el aumento en número y tamaño de los núcleos de plata metálica. Las modificaciones posteriores de estos parámetros a partir de las 24 horas, muestran una disminución de un 17 % en la intensidad del máximo de la banda, acompañado de un ligero desplazamiento de su posición (6 nm) sugiriendo que posiblemente estén ocurriendo modificaciones de los equilibrios químicos, en la superficie de las nanopartículas.

Estudios realizados por Sliman y colaboradores¹²² han demostrado experimentalmente que el citrato de sodio se une a las nanopartículas de plata, enlazando simultáneamente sus tres grupos carboxilatos, encontrando que cada grupo carboxilato pueden enlazarse a uno o dos átomos de plata superficiales tal y como se muestra en la Figura (4.6). De acuerdo con los resultados experimentales se descarta la posible formación de enlaces bidentados con un solo átomo de plata.

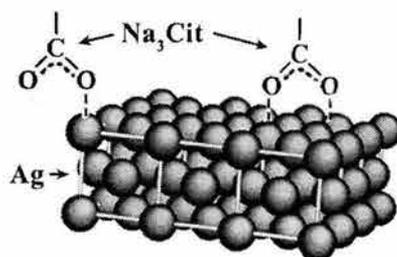
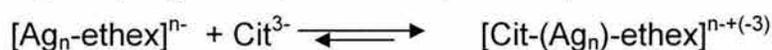


Figura (4.6). Esquema representativo de la uniones entre el citrato de sodio y las nanopartículas de plata, según Sliman y colaboradores¹²².

4.1.2.- Carga eléctrica en la superficie

La estabilización de los coloides de plata de acuerdo al método de síntesis aquí presentado, parece estar relacionada con la carga en la superficie, recordemos que este es un parámetro decisivo en la acción de las fuerzas repulsivas entre partículas. Al realizar la síntesis de nanopartículas de plata, en ausencia del citrato de sodio, el potencial eléctrico sobre la superficie del coloide metálico es de -100 mV, esto nos indica que los aniones 2-etilhexanoato se absorben de forma preferencial sobre la superficie de las nanopartículas. Al adicionar el citrato de sodio al sistema, la carga sobre la superficie de las nanopartículas de plata aumenta al doble (-200 mV) y esto explica el aumento de la estabilidad del coloide en presencia de ésta molécula (ver Figura (4.7)). Este proceso se puede representar con la siguiente ecuación:



donde Ag_n = nanopartícula de plata, n se refiere al exceso de densidad de carga negativa que aportan los carboxilatos a la carga total del nanocúmulo.

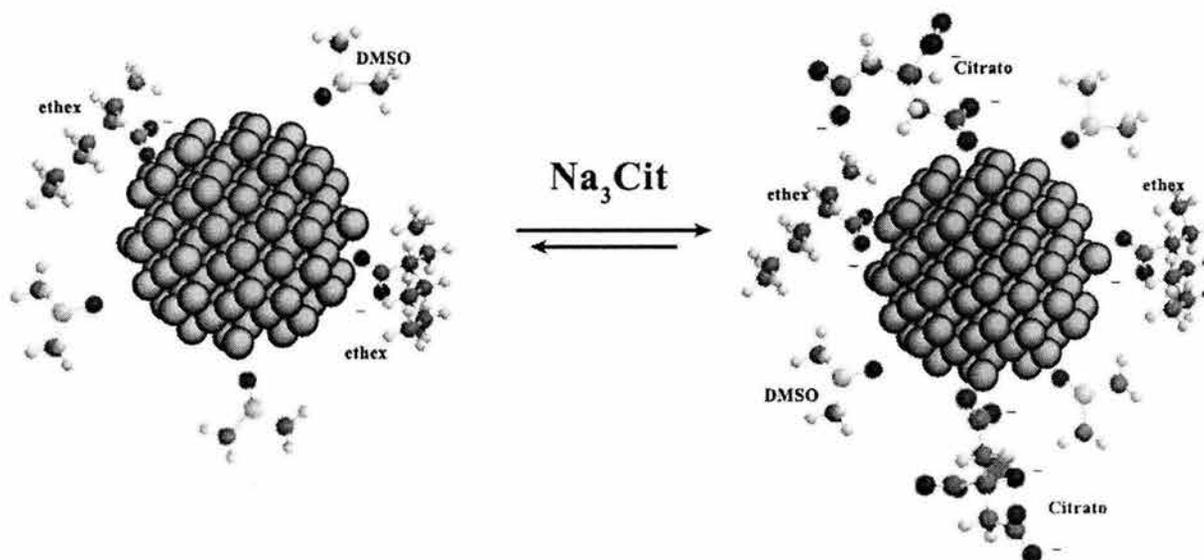


Figura (4.7). Esquema representativo de la estabilización de nanopartículas de plata por absorción en la superficie de aniones citrato de acuerdo con los resultados de la determinación del potencial de las partículas.

Este incremento de carga negativa implica que las fuerzas repulsivas que evitan la aglomeración y floculación de la plata, aumenten al doble favoreciendo la estabilidad de la dispersión coloidal.

4.1.3.- Caracterización por HR-TEM

Esta dispersión coloidal una vez estabilizada, desde el punto de vista de su respuesta óptica, se caracterizó utilizando la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). La Figura (4.8) muestra una micrografía típica de una dispersión coloidal de plata metálica en DMSO obtenida a partir de Ag(ethex) (1×10^{-4} M) en presencia de citrato de sodio (1×10^{-4} M) como estabilizante.

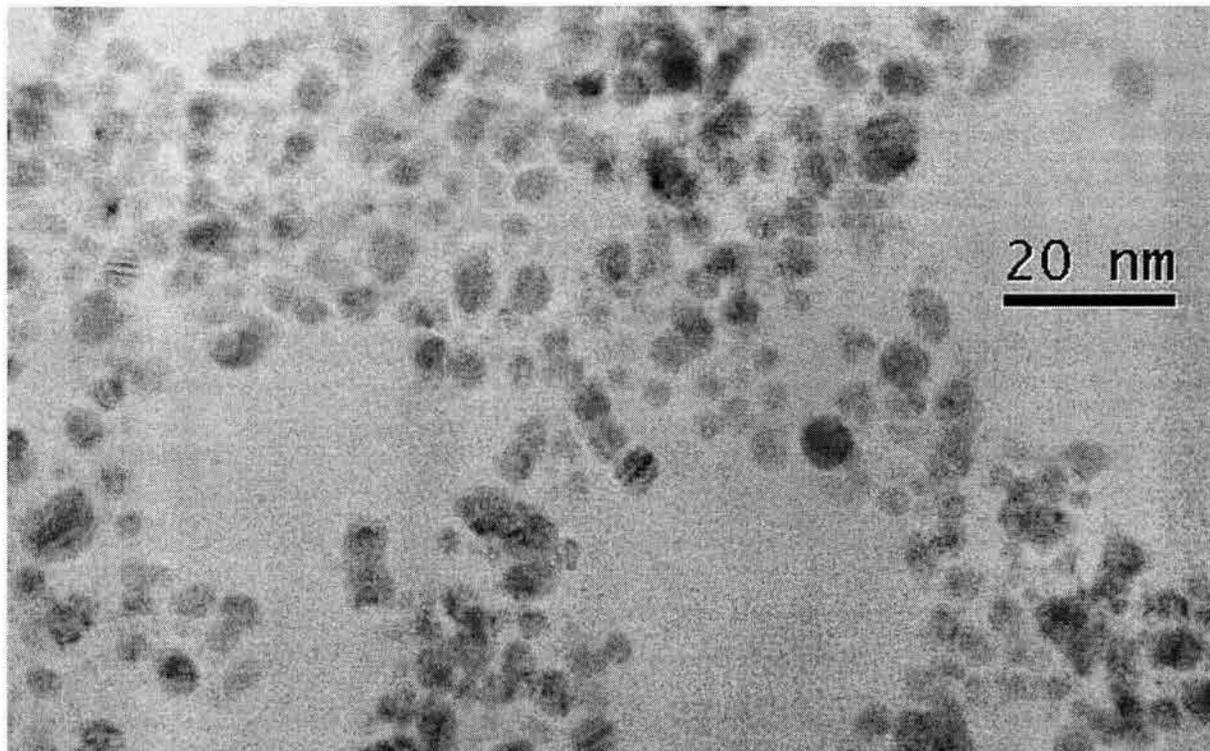


Figura (4.8) . Micrografía de HR-TEM de una dispersión coloidal de plata metálica en DMSO obtenida a partir de Ag(ethex) (1×10^{-4} M) en presencia de citrato de sodio (1×10^{-4} M), como estabilizante. Se usó una muestra que había sido sintetizada 17 días antes.

En esta imagen se observa la presencia de nanopartículas con forma aproximadamente esférica y una cantidad considerable de defectos de tipo masivo, tales como planos gemelos conocidos como "twining", y defectos de apilamiento (*steking faults*). Ejemplos específicos de cada uno de estos defectos se muestran con más detalle en las Figuras (4.9) a y b.

La existencia de estos defectos en nanopartículas de plata obtenidas por otros métodos en presencia de citrato de sodio como agente estabilizante, ha sido

informada anteriormente²⁷, y a ellos se les atribuye el ensanchamiento de la respuesta óptica de las dispersiones coloidales, que actúan como barreras de potencial internas al reducir el recorrido de los electrones durante la excitación plasmónica.

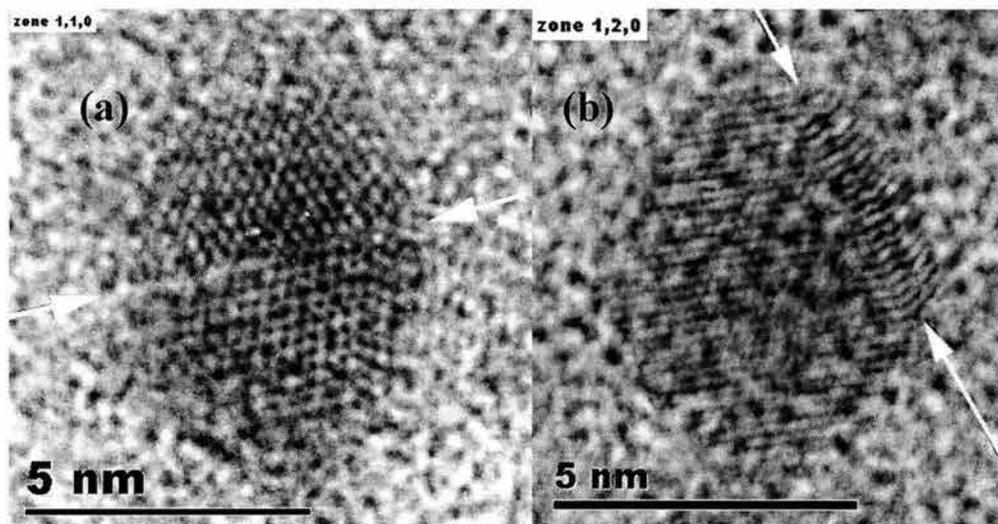


Figura (4.9). Ejemplos de defectos lineales presentes en varias nanopartículas de plata. (a) defecto *twining*, (b) falla de apilamiento (*stacking fault*).

La presencia de nanopartículas en la micrografía de la Figura (4.8) no es evidencia suficiente de la existencia de nanopartículas de plata metálica, por lo cual fue necesario tomarle su patrón de difracción electrónica en transmisión.

Los resultados del patrón de difracción electrónica, correspondiente a muchas partículas, se muestran en la Figura (4.10). En la Tabla (4.1) se resumen los valores de la medición de las distancias interplanares calculadas y las esperadas de acuerdo a lo informado para la plata metálica.

d_{hkl} calculado ± 0.05 (Å)	d_{hkl} informado (Å), {hkl}
2.35	2.354 {111}
2.04	2.038 {200}
1.44	1.4415 {202}
1.23	1.2293 {113}
1.17	1.177 {222}

Tabla (4.1). Distancia interplanares calculadas, a partir del patrón de difracción en transmisión, comparadas contra lo informado para la plata metálica (JCPDS # 870720).

El patrón de difracción corresponde a plata metálica. La medición directa del parámetro de red sobre partículas aisladas también coincide con los parámetros publicados para la plata metálica (ver figura (4.10)).

La medición del tamaño de partícula en 250 partículas aisladas (no se tomaron en cuenta los aglomerados en los que no se define claramente el borde de nanocrystal) dio como resultado una distribución de tamaños de tipo Logaritmo Normal como se muestra en la Figura (4.11). La estadística en esta distribución de tamaños arroja un diámetro promedio de 4.4 nm y una desviación estándar de ± 1.2 nm. Es importante señalar que tamaños tan pequeños con una distribución lo suficientemente estrecha como la que aquí se muestra, en dispersiones estables, no se habían informado en la literatura.

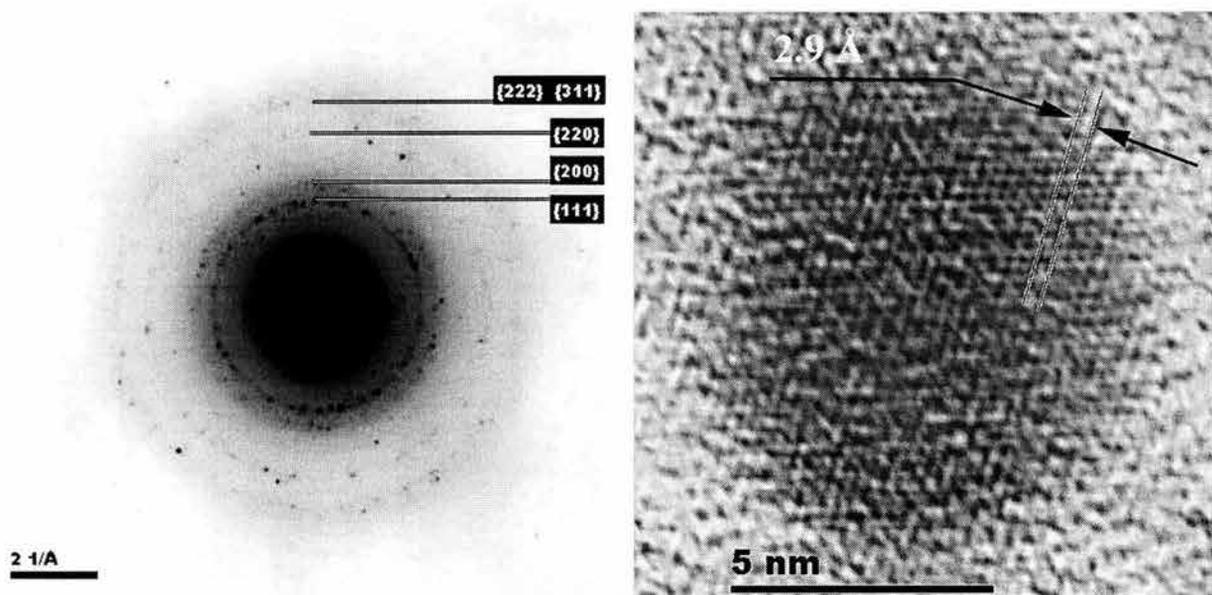


Figura (4.10). A la izquierda, se muestra el patrón de difracción electrónica en transmisión y las correspondientes familias de planos para cada reflexión. A la derecha, medición directa del parámetro de red en una nanopartícula, ambas corresponden a la dispersión coloidal de plata metálica en DMSO, obtenida a partir de $\text{Ag}(\text{ethex})$ (1×10^{-4} M) en presencia de citrato de sodio (1×10^{-4} M) como estabilizante.

Una vez conocida la distribución de tamaños en la dispersión coloidal, es posible calcular diferentes parámetros de la misma que son de gran importancia práctica. Esos parámetros se muestran en la Tabla (4.2) donde resulta muy interesante el valor alto de la relación superficie/volumen si se compara con el valor de S/V ($1.3 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$) que correspondería a un monocristal hipotético de plata (con forma esférica)

constituido por un peso de plata similar al generado en la preparación de la presente dispersión.

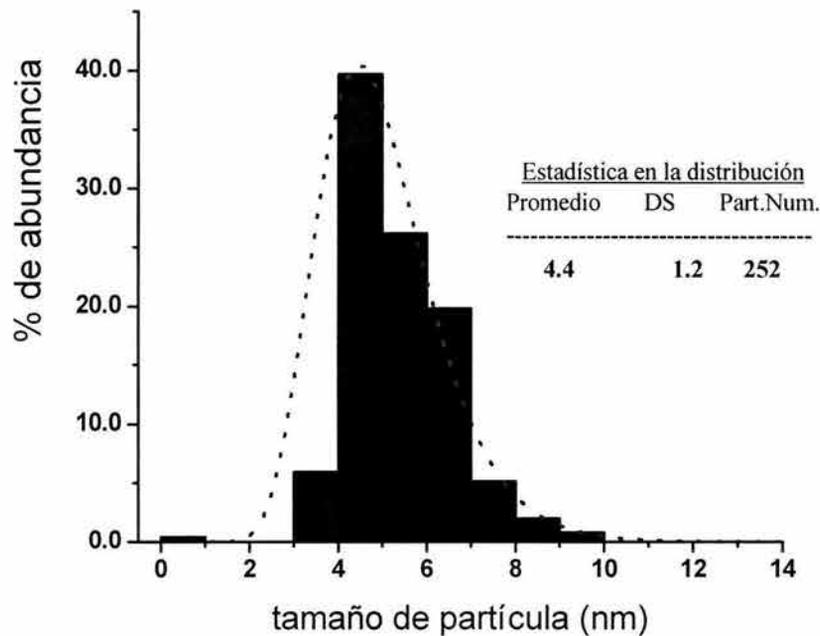


Figura (4.11). Distribución de tamaños de partícula en las dispersión coloidal de plata, obtenida a partir del conteo de 252 aisladas en la imagen de la Figura (4.8). La línea de puntos muestra el mejor ajuste de los datos a una distribución tipo logaritmo Normal.

Concentración [partículas/mL]	Superficie total [m ²]	Relación superficie/volumen [m ⁻¹]	% de átomos en la superficie
8×10^{11}	5×10^{-3}	1×10^8	24

Tabla (4.2). Datos característicos de la dispersión coloidal de nanopartículas de plata, obtenidas en DMSO a partir de Ag(ethex) (1×10^{-4} M) en presencia de citrato de sodio (1×10^{-4} M) como estabilizante.

El cálculo de estos parámetros es una estimación aproximada, asumiendo que la concentración inicial de plata es de 1×10^{-4} M y que la reacción de reducción es cuantitativa. También, se supone que las partículas son esféricas, y que cada celda unidad de la plata expone hacia la superficie un mínimo de 2 átomos por cada cara de la celda unidad (ver el anexo I).

La Figura (4.12) presenta un resumen de las características de las dispersiones informadas por otros autores, las cuales fueron preparadas por métodos similares.

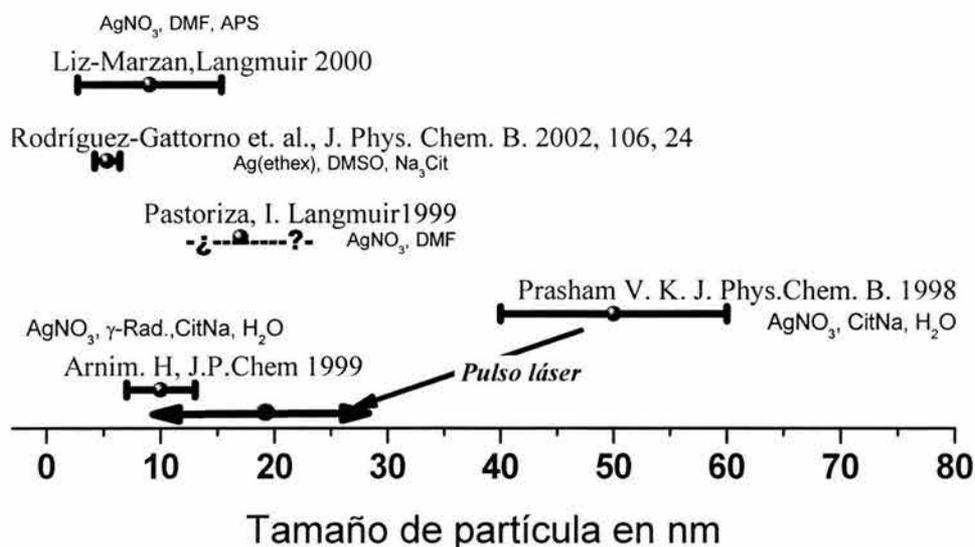


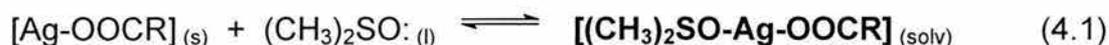
Figura (4.12). Comparación de tamaños y distribución de tamaños de nanopartículas de plata en dispersión coloidal obtenidas por otros métodos con características similares a nuestro método¹⁰⁹.

Para lograr estas características, se preparan las nanopartículas sobre los soportes que usan en los microscopios utilizando técnicas bastante complejas, poco reproducibles y en presencia de estabilizadores de superficie azufrados (por ejemplo, tioles) que interaccionan tan fuerte con la superficie del metal que tienden a pasivarla desde el punto de vista de su reactividad química.

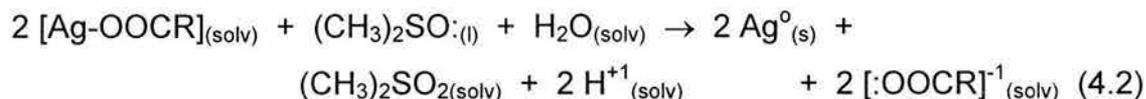
4.1.4.- Precursor en la reducción de la plata en DMSO

El fenómeno de la reducción espontánea de sales de plata por disolventes orgánicos, ya había sido informado con anterioridad en disolventes tales como alcoholes^{123,124,125} y *N, N'*- dimetilformamida (DMF)^{67,126}, con los cuales el método que aquí mostramos tiene cierta analogía que esencialmente consiste en aprovechar las propiedades reductoras del propio disolvente para obtener el material deseado sin añadir nuevos componentes. Sin embargo, algo que resulta muy interesante en nuestro método es que no cualquier sal de plata puede ser usada para llevar a cabo la obtención de nanopartículas de este metal en DMSO. Se intentó por ejemplo la síntesis partiendo de AgNO₃, o AgClO₄, en las mismas condiciones pero la reducción no ocurre, ni aún a 80°C, por más de 4 horas.

Todo esto nos lleva a deducir que el carboxilato (2-etilhexanoato) está jugando un papel importante en la reducción de la plata, esto fue corroborado con el siguiente experimento. Cuando partimos del nitrato de plata, o el perclorato y se adiciona una cantidad equivalente de 2-etilhexanoato de sodio, ocurre la reducción de la plata a temperatura ambiente, lo cual puede constatarse por la aparición de la banda de resonancia plasmónica alrededor de 418 nm (ver Figura (4.13)). El desplazamiento de los espectros hacia el rojo, acompañado de un ensanchamiento de la banda de resonancia plasmónica, sugiere que el sistema es poco estable con el tiempo. Estos resultados experimentales son evidencias que nos llevan a concluir la existencia de una especie intermediaria, como precursor de la reducción de la plata de acuerdo con la siguiente reacción:



donde R = $-(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ (ethex) y que forma parte del primer paso para la reacción total:



Por otro lado, un carboxilato como el citrato de plata $[(\text{AgOOC})_3(\text{CH}_2)_2\text{COH}]$ también se reduce en DMSO (ver Figura (4.14)), sin embargo cuando se parte de esta sal es necesario calentar a 80°C porque la reacción es considerablemente más lenta.

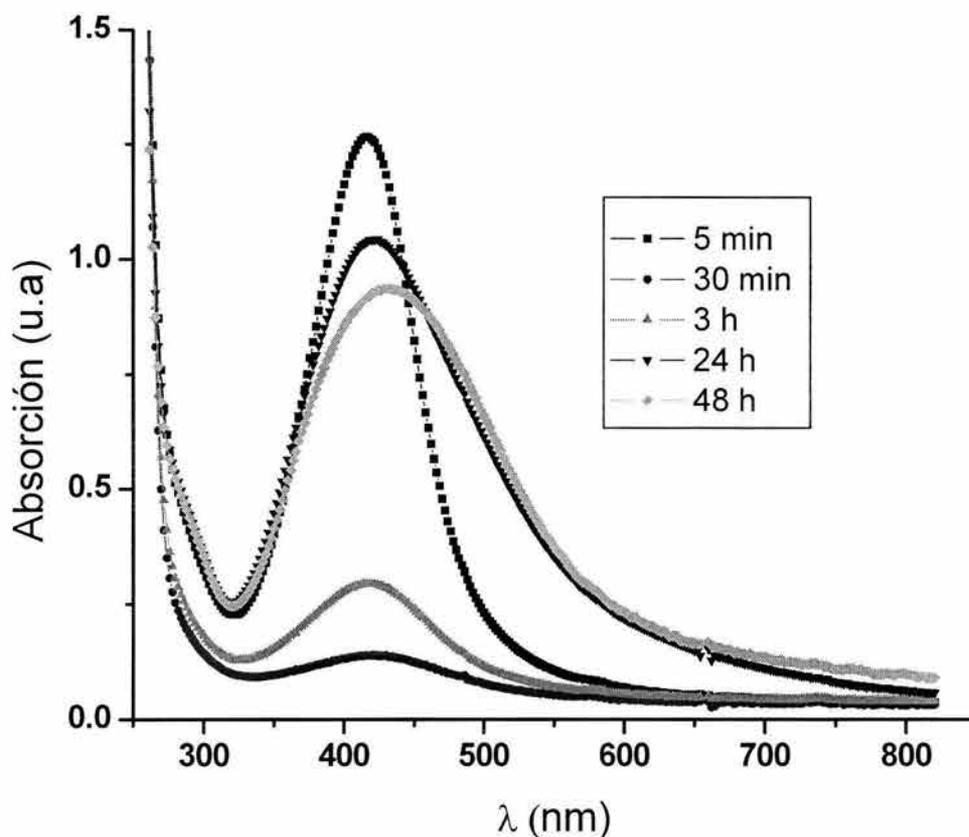


Figura (4.13). Espectro de absorción electrónica de nanopartículas de plata en DMSO a partir de la reducción del nitrato de plata (1×10^{-4} M) en presencia de 2-etilhexanoato de sodio (1×10^{-4} M).

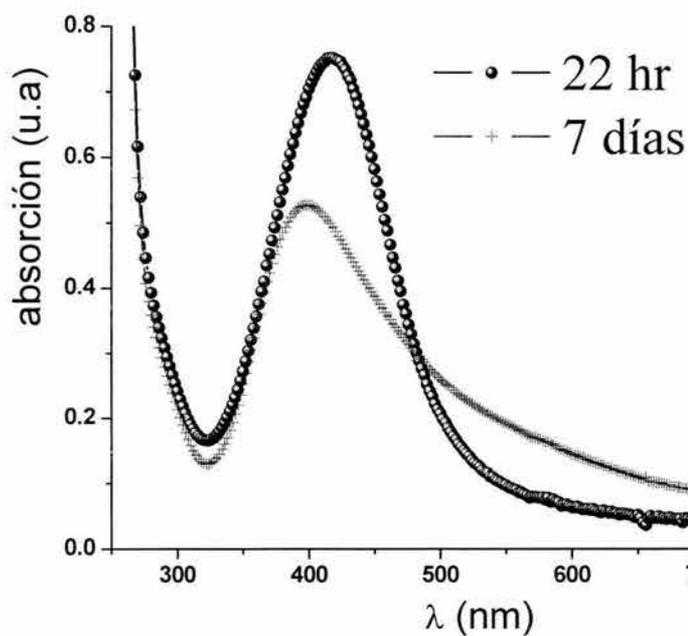


Figura (4.14). Espectro de absorción electrónica de nanopartículas de plata en DMSO, a partir de la reducción del citrato de plata $[(AgOOC)_3(CH_2)_2COH]$ (1×10^{-4} M).

El sistema parece ser poco estable en el tiempo, puesto que la banda de resonancia plasmónica muestra un ensanchamiento considerable en pocos días, indicando la aglomeración de las partículas. Este resultado, a pesar de no ser mejor que los obtenidos a partir de Ag(ethex)-Na₃Cit, sí constituye otra evidencia de que la presencia de un grupo carboxílico unido a la plata es un factor importante para que ocurra la reacción de reducción.

Con el objetivo de apoyar la hipótesis acerca de la formación de un intermediario que favorece la reducción de la plata en DMSO, se llevó a cabo el cálculo mecánico cuántico para las siguientes moléculas: [Ag(DMSO)₄]⁺¹, [Ag(DMSO)₂]⁺¹, [Ag(H₂O)(DMSO)]⁺¹, [Ag(ethex)₂]⁻¹, [Ag(ethex)(H₂O)] y [Ag(ethex)(DMSO)]. Estas moléculas fueron escogidas basándonos en los hechos experimentales mencionados anteriormente, así como en lo informado en la literatura acerca de la química de la plata en disolución. El ion de Ag⁺ exhibe una tendencia pronunciada hacia una coordinación lineal¹²⁷, aunque Ahrlund¹²⁸ ha informado que en DMSO, el ión Ag⁺, puede formar la especie tetra solvatada: [Ag(DMSO)₄]⁺. Por otro lado, de los resultados experimentales puede deducirse que el anión 2-etilhexanoato debe ser parte de la especie precursora más probable, formando la especie: [Ag(ethex)(DMSO)]. En solución acuosa la plata puede formar el [Ag(H₂O)₂]⁺, sin embargo se ha descartado para los cálculos, esa molécula, debido a que en DMSO, este complejo tiende a deshidratarse¹²⁹ formando la especie [Ag(H₂O)(DMSO)]⁺¹.

En 1933 Koopmans^{130,131,132,133} ofreció argumentos que relacionan los valores (con signo menos) calculados de las energías de los orbitales moleculares HOMO y LUMO, con las energías del primer potencial de ionización y la primera afinidad electrónica, respectivamente. Esto se le conoce como teorema de Koopmans, y su justificación se encuentra en que la diferencia entre las energías electrónicas de la molécula ionizada, y la molécula neutra, es igual a la energía del orbital molecular del que se arranca el electrón. A partir de los resultados del cálculo, es posible proponer una especie, de entre todas las anteriores moléculas propuestas, que actuaría como precursor en la reducción de la plata. Este precursor debe tener la mayor energía de LUMO.

En la Figura (4.15), se muestran de forma gráfica los valores de energía del HOMO y del LUMO calculados para cada una de las moléculas. Como puede verse la energía de LUMO más alta corresponde a la molécula de $[\text{Ag}(\text{ethex})_2]^{-1}$; sin embargo, su formación, es muy poco probable porque no hay aniones ethex^- suficientes para completar su composición.

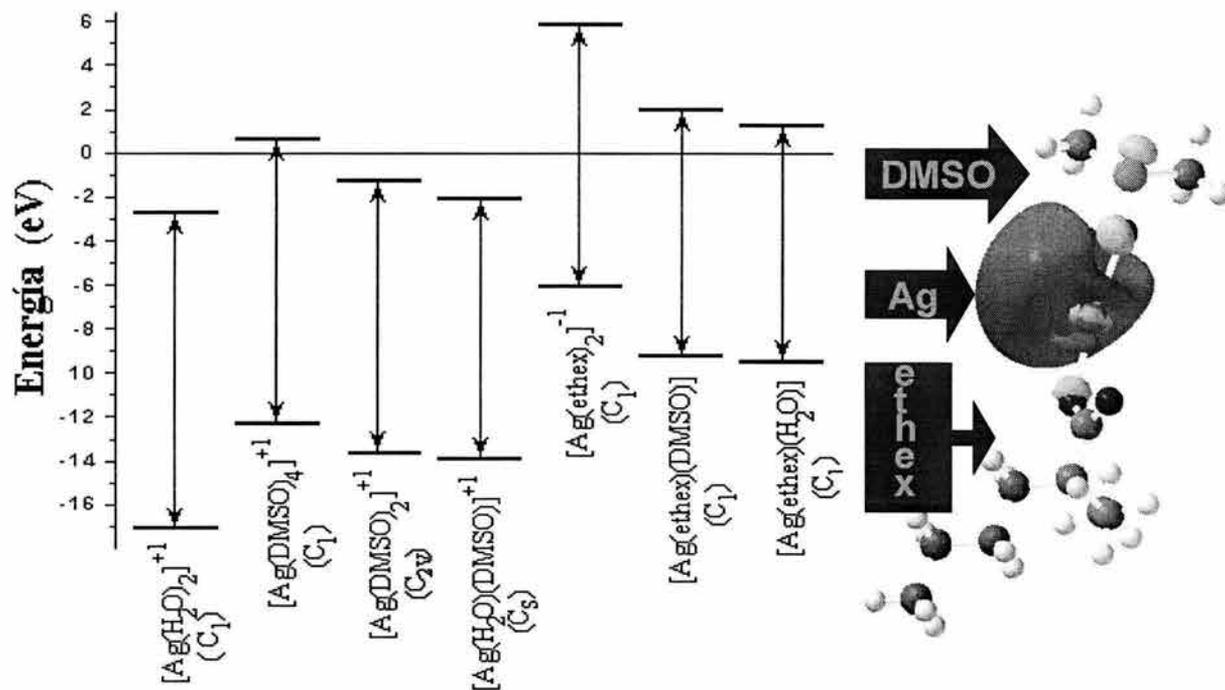


Figura (4.15). Gráfica de los valores de energías HOMO y LUMO, calculados por métodos mecánico cuánticos, para las moléculas propuestas como posibles precursores de la reducción de la plata en DMSO, a partir de $\text{Ag}(\text{ethex})$. A la derecha se muestra la isosuperficie del LUMO de la molécula $[\text{Ag}(\text{ethex})(\text{DMSO})]$. El tipo de cálculo utilizado se especifica al final de la sección 3.1.1.

La molécula $[\text{Ag}(\text{ethex})(\text{DMSO})]$ es la próxima especie con un valor adecuado de energía de LUMO y el precursor más probable para la reducción de la plata en DMSO. A la derecha del diagrama de energía, se muestra la isosuperficie del LUMO de esta molécula donde se puede observar que el sitio de mayor deficiencia de carga, se centra sobre el átomo de plata, como era de esperarse.

4.1.5- Interacción de las nanopartículas de plata con NO en dispersión coloidal

El estudio de la adsorción y reacciones de NO sobre superficies macrocristalinas de metales de transición ha recibido considerable atención^{134,135,136,137,138,139}. La presencia de un electrón desapareado en orbital molecular del NO hace su conducta mucho más complicada, y menos entendida, que la del monóxido de carbono (CO). El NO también es tecnológicamente importante en la contaminación atmosférica y como un agente oxidante fuerte. La mayoría de los sistemas modelo químicos para estudiar la interacción entre la plata metálica y NOx utilizan monocristales de plata (o el metal depositado epitaxialmente en soportes de alúmina) bajo condiciones de alto vacío y bajas temperaturas. El estudio de la interacción de NOx y dispersiones coloidales es escaso en la literatura. A. Henglein informó en 1999 de la interacción de N₂O con nanopartículas de plomo metálico, a temperatura ambiente¹⁴⁰.

Desde el punto de vista catalítico era importante el responder a la pregunta: ¿Serán lo suficientemente reactivas las dispersiones coloidales de plata para tales propósitos?. Para probar la reactividad de nuestras nanopartículas de plata en dispersión, fue necesario eliminar del medio cualquier traza de humedad presente en el sistema de reacción, es decir, la dispersión ha sido pre-tratada para este propósito. Para ello se usaron zeolitas 4Å.

Las impurezas de NO₂, generadas en la síntesis del NO, por muy bajas que sean son suficientes como para generar un medio ácido con el agua (también presente como impureza) dando lugar a la aglomeración espontánea de la plata.

En la figura (4.16) se muestran los espectros de absorción electrónicos de una dispersión coloidal de plata, en presencia de NO. En este caso, la concentración de plata fue de 2.5×10^{-4} M, permitiendo la colección de varios espectros durante las adiciones consecutivas de NO (ver condiciones experimentales en la sección 3.2.4). Las nanopartículas de plata reaccionan con el NO hasta que el metal se disuelve completamente. El área de la banda resonancia plasmónica disminuye proporcionalmente con cada una de las adiciones de NO.

Después de seis adiciones de NO, el espectro es similar al del NO disuelto en DMSO como consecuencia de un exceso de gas. (como comparación, el espectro de NO en DMSO se insertó en la parte superior de Figura (4.16)).

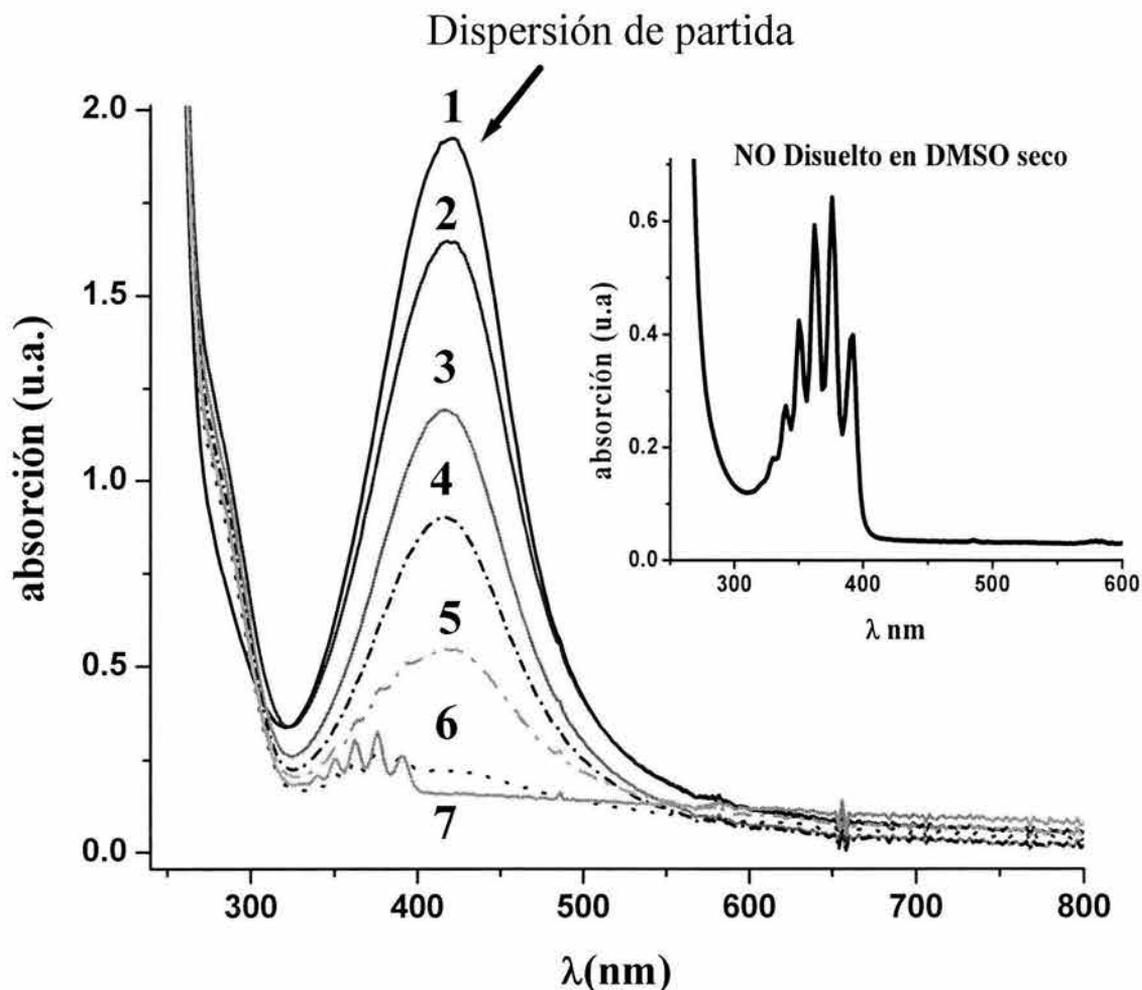


Figura (4.16). Espectro de absorción electrónica de la interacción de NO con una dispersión coloidal de plata (2×10^{-4} M) en DMSO, en presencia de citrato de sodio (2×10^{-4} M). Cada espectro corresponde a las siguientes adiciones acumulativas de NO, (1) dispersión de partida, (2) 0.063 mmol, (3) 0.126 mmol, (4) 0.189 mmol, (5) 0.252 mmol, (6) 0.378 mmol, (7) 0.441 mmol. En la parte superior derecha se muestra el espectro de NO en DMSO.

El coloide no se regenera al calentar la dispersión usada en este experimento. No fue posible determinar las proporciones estequiométricas exactas para la reacción entre el NO y la plata debido a que la concentración de NO no se conocía con precisión. Sin embargo, es posible estimar cuanto NO se genera durante cada adición, de manera que si tenemos en cuenta que la reacción es rápida y suponiendo que existe

un 100 % de conversión en cada una de las adiciones, entonces es posible calcular de manera aproximada la relación Ag^0/NO que participa en la reacción.

En la Figura (4.17) se muestra el área bajo la banda de resonancia plasmónica graficada en función de la cantidad acumulada de NO. Esta área es proporcional a la cantidad de plata que no se ha consumido en la reacción. Como puede observarse existe una dependencia lineal entre el consumo de plata y la conversión del NO. Lo más interesante es que se partió de una dispersión de plata cuya concentración es de 2.5×10^{-4} M, y como el volumen total utilizado en este experimento fue de 0.003 L, entonces la cantidad total de plata involucrada en esta reacción es de $7,5 \times 10^{-7}$ moles, lo que representa aproximadamente dos milésima de la cantidad de NO (4.4×10^{-4} moles) que se reduce. Esas proporciones implican que por cada átomo de plata, se están transformando aproximadamente 587 moléculas de NO.

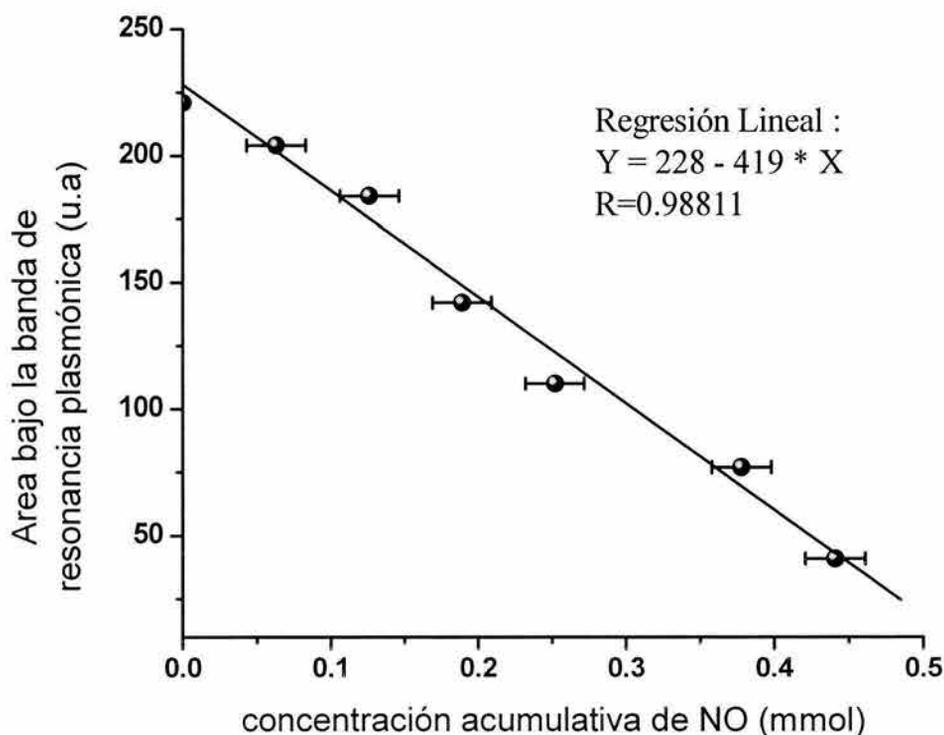


Figura (4.17). Área bajo la banda de resonancia plasmónica en función de la cantidad de NO añadido al sistema de reacción.

Esto sugiere que la reacción ocurre mediante una reacción de tipo catalítica y que la oxidación de la plata es resultado de alguna reacción colateral que desconocemos. Como conclusión de este experimento se puede señalar que ocurre una reacción

entre NO y las nanopartículas de plata, donde la oxidación de la plata coloidal y la reducción del NO tiene lugar. Por consiguiente, los productos más probables son N_2O , O_2 y N_2 , como previamente se había informado en los estudios de la disociación NO sobre plata metálica¹⁴¹. La existencia de iones de plata disueltos se comprobó al final de la reacción utilizando una gota NaCl (5×10^{-4} M) disuelto en DMSO, la cual al añadirla a la disolución de plata da lugar a un precipitado blanco de AgCl.

4.1.6- Aplicación del método de síntesis para el depósito de plata sobre soportes sólidos en polvo

Extender el método, haciendo el depósito de plata con dimensiones nanométricas, sobre sustratos sólidos que usualmente son utilizados en la conversión catalítica de NO_x tales como Al_2O_3 , ZrO_2 y kaolinita; constituyó un reto importante. Este proceso se realiza mediante impregnación del sustrato en una disolución de una sal de plata y su posterior descomposición a altas temperaturas. Bajo esas condiciones es difícil obtener el metal bien disperso sobre el sólido, así como tamaños pequeños de las partículas con distribuciones estrechas.

Para lograr la obtención de estos materiales compuestos ($Ag@Al_2O_3$, $Ag@ZrO_2$ y $Ag@Kaolinita$) se utilizó la síntesis "in situ" de los nanocúmulos de plata en presencia del sólido en cuestión, bajo las mismas condiciones en las que se preparó la dispersión coloidal sin la presencia de los sustratos sólidos. La diferencia en este caso fue que el citrato de sodio en concentración suficiente como para cubrir la superficie de estos materiales (5×10^{-6} M) se hizo interaccionar con los sustratos correspondientes antes de que ocurriera la reducción de la plata. La presencia de este agente estabilizante evita la agregación local de las nanopartículas que comienzan a nuclear sobre el sólido, garantizando una dispersión de los nanocúmulos a lo largo de la superficie del soporte. Esto funcionó excepto para el caso de la kaolinita. Cuando se aplicaba este procedimiento a la kaolinita, las nanopartículas del metal no se adherían al sustrato. Es conocido el hecho de que la superficie entre las láminas de la kaolinita está cargada negativamente¹⁴², lo que no permite la interacción con el coloide que también presenta carga negativa, resultante de la presencia de citrato. Lo anterior pudo constatarse una vez que se eliminó el uso

del citrato de sodio y se realizó la síntesis directa de reducción del Ag(ethex) sobre la kaolinita en DMSO.

Los materiales obtenidos fueron caracterizados utilizando la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la espectroscopía de absorción electrónica por reflectancia difusa de sólidos. Los resultados se encuentran resumidos en las Figuras (4.18), (4.19) y (4.20). De los espectros de absorción electrónica por reflectancia difusa, en las figuras anteriores, puede verificarse la respuesta óptica de la plata metálica presente en todos los sólidos. Por otro lado, las micrografías de TEM muestran (excepto en el caso del ZrO_2) la presencia de las nanopartículas sobre la superficie de los sólidos. De este estudio fue posible medir la distribución de tamaños de partícula (de plata) en $Ag@kaolinita$ y $Ag@Al_2O_3$, obteniéndose como resultado distribuciones con tamaño promedio de 6.4 nm (D.S.= ± 5.1 nm), y 10.2 nm (D.S.= ± 5.1 nm) respectivamente, la falta de contraste entre las partículas de ZrO_2 y Ag (ver Figura (4.20)) no permitió en este caso evaluar su distribución de tamaños. Se intentó estudiar estos polvos utilizando la difracción de rayos-X de polvos, pero no fue posible observar las reflexiones correspondientes de la plata aún a tiempos largos de exposición, lo cual puede deberse a que el contenido de plata en los materiales preparados (> 0.5 % peso) se encuentra por debajo del límite de detección de esta técnica y al tamaño pequeño de la plata nanoestructurada.

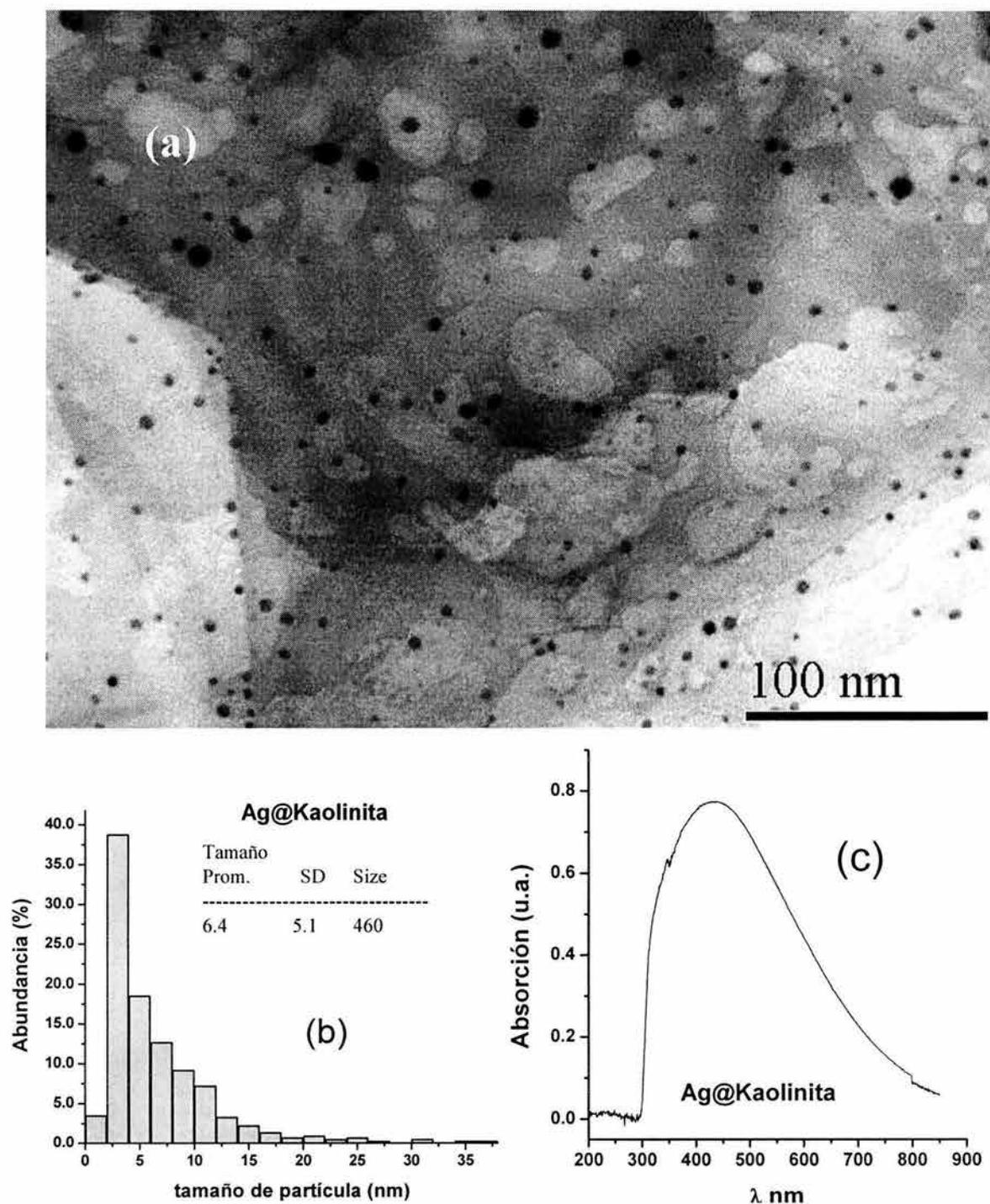


Figura (4.18). Ag@kaolinita, obtenida a partir de una disolución de Ag(ethex) 1×10^{-4} M en DMSO, calentando por 20 min a 60 °C, en presencia de Kaolinita (2mg/ml). **(a)** micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión (TEM). **(b)** distribución de tamaños de partícula obtenida a partir de la micrografía; **(c)** espectro de absorción electrónica UV-visible obtenido por reflectancia del sólido una vez separado de la dispersión.

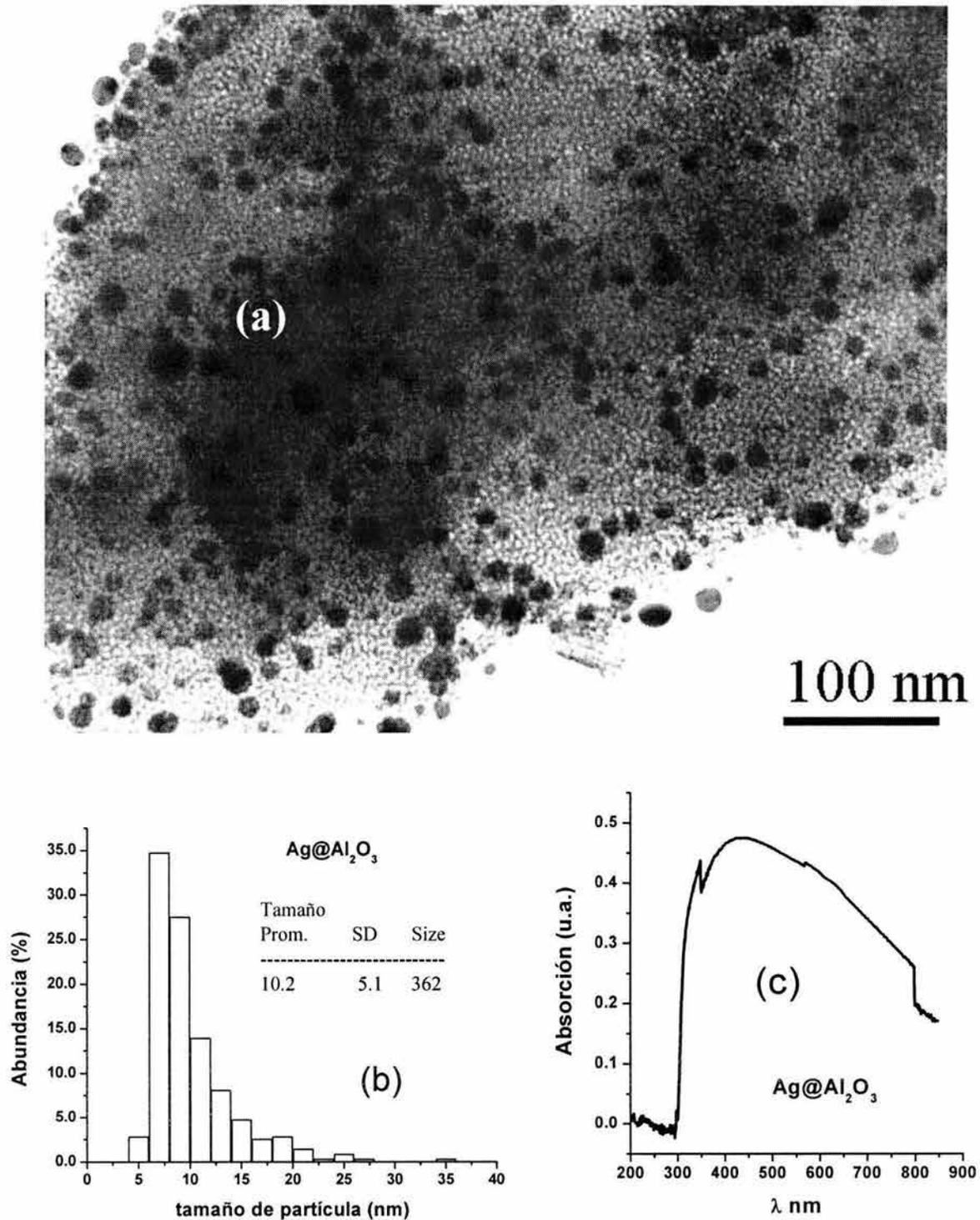


Figura (4.19). Ag@Al₂O₃, obtenida a partir de una disolución de Ag(ethex) 1x10⁻⁴ M en DMSO, calentando por 20 min a 60 °C, en presencia de Al₂O₃ (2mg/ml). (a) micrografía obtenida por microscopía electrónica de trasmisión (TEM). (b) distribución de tamaños de partícula obtenida a partir de la micrografía; (c) espectro de absorción electrónica UV-visible obtenido por reflectancia del sólido una vez separado de la dispersión.

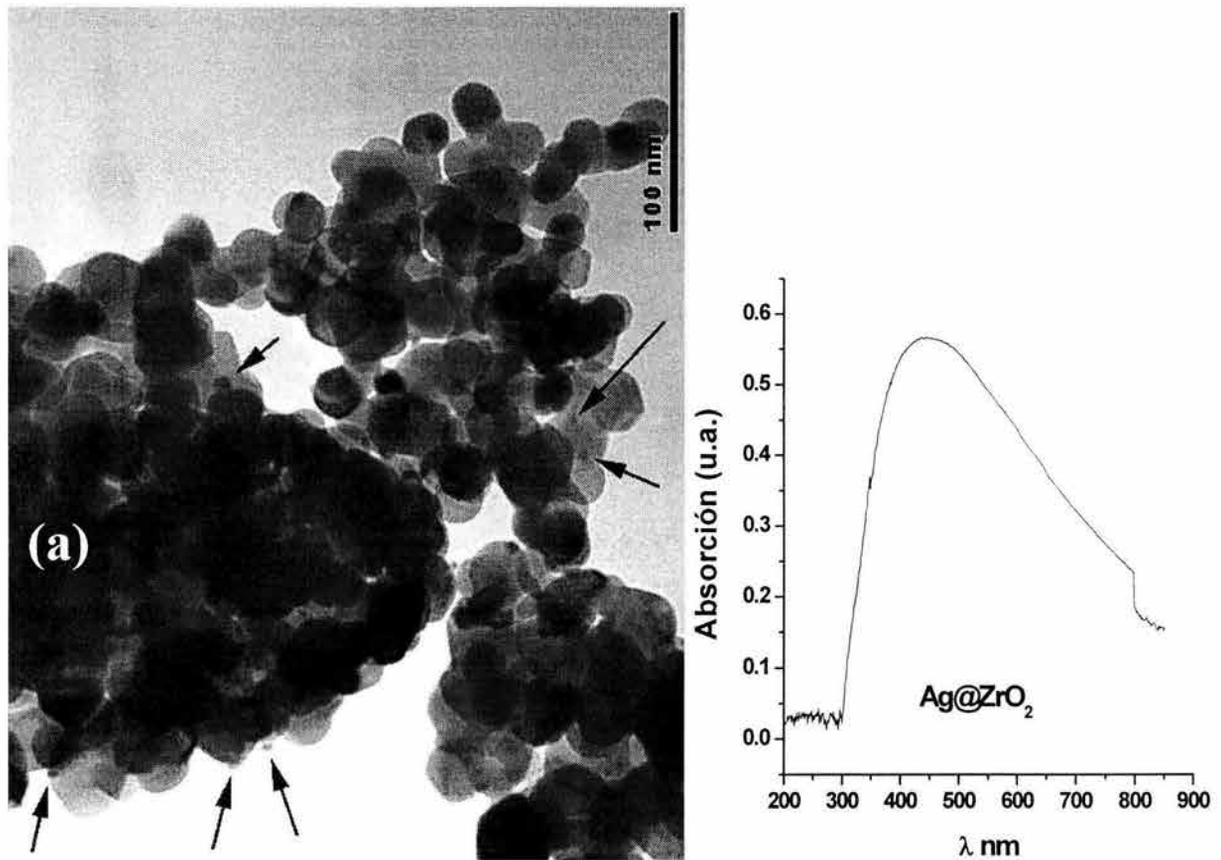


Figura (4.20). Ag@ZrO₂, obtenida a partir de una disolución de Ag(ethex) 1×10^{-4} M en DMSO, calentando por 20 min a 60 °C, en presencia de Al₂O₃ (2mg/ml). (a) micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión (TEM). (b) Espectro de absorción electrónica UV-visible obtenido por reflectancia del sólido una vez separado de la dispersión. Las flechas señalan algunas pequeñas partículas que pudieran ser de plata metálica.

4.2- Nanopartículas de óxido de Zinc

4.2.1- ZnO-DMSO. Caracterización óptica

La preparación de nanopartículas de óxido de zinc en dispersión coloidal fue iniciada utilizando un carboxilato como el ciclohexanobutirato de zinc en DMSO, añadiendo NaOH para provocar la hidrólisis de esta sal¹⁴³. Sin embargo, durante la preparación de las soluciones de partida de $\text{Zn}(\text{CHB})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CHB), en DMSO, se encontró que éstas modificaban su respuesta óptica lentamente, a temperatura ambiente¹⁴⁴.

En la Figura (4.21) se muestran las modificaciones en los espectros de absorción y emisión electrónica de una disolución (2×10^{-4} M) de $\text{Zn}(\text{CHB})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMSO.

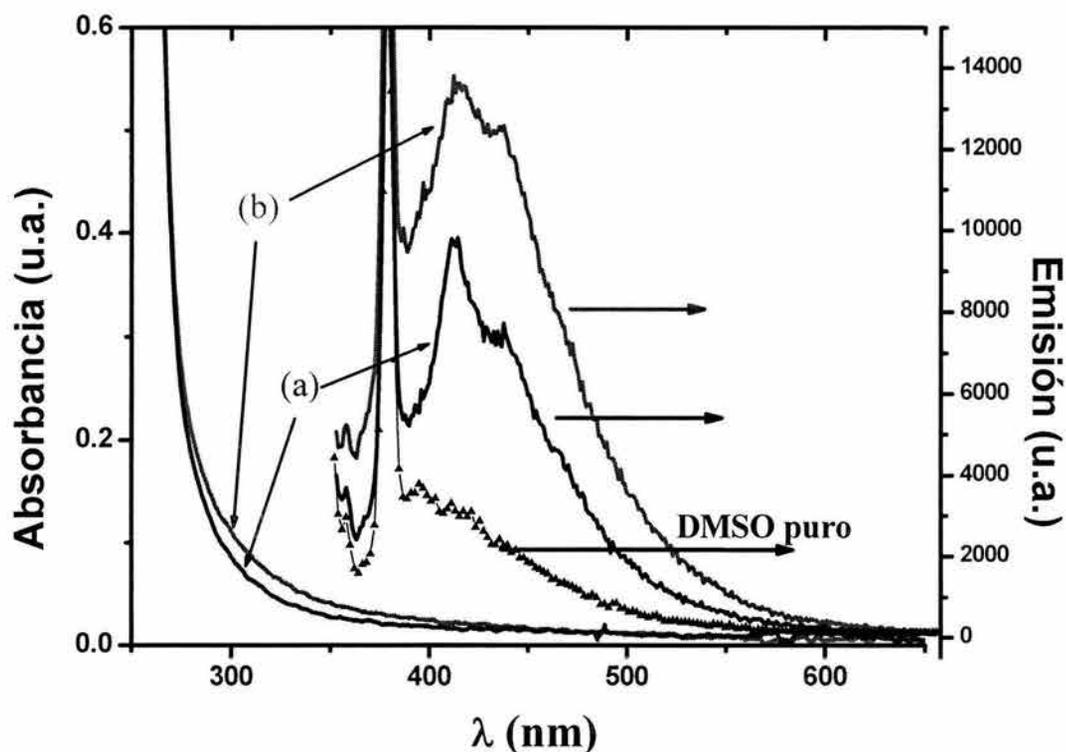


Figura (4.21). Evolución en el tiempo de los espectros UV-visibles de absorción y emisión electrónica de una disolución (2×10^{-4} M) de $\text{Zn}(\text{CHB})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMSO. (a) 5 minutos, (b) 20 minutos. De forma comparativa, se muestra también los espectros de emisión del DMSO puro.

En esta figura pueden observarse ligeras variaciones en el espectro de absorción, mientras que en los espectros de emisión se pueden observar claramente la aparición de nuevas bandas de emisión que se superponen al espectro de emisión del DMSO. Este comportamiento indica que probablemente estén ocurriendo

modificaciones químicas de la sal de partida en este disolvente. Esas modificaciones se hicieron mucho más evidentes cuando se prepararon disoluciones más concentradas (1×10^{-3} M). En la Figura (4.22) se muestran algunos espectros seleccionados, donde puede observarse la aparición de una banda de absorción en la zona del ultravioleta (350 nm) y una banda de emisión en el visible (500nm).

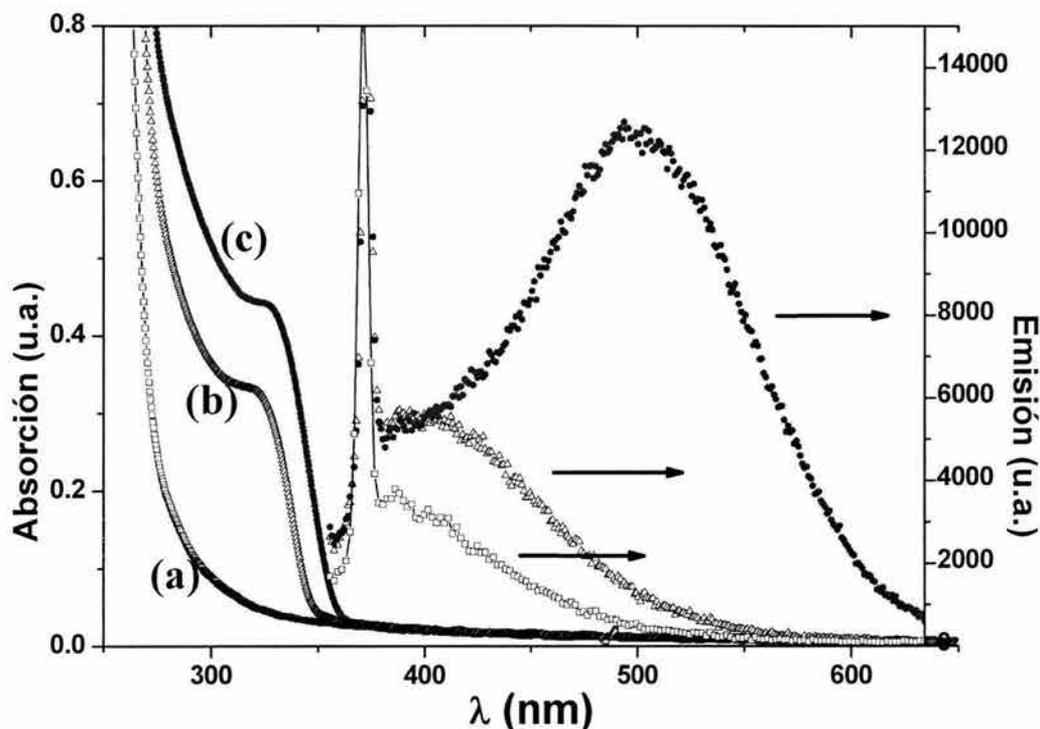


Figura (4.22). Espectros UV-visible de absorción y emisión electrónica de una disolución (1×10^{-3} M) de $\text{Zn}(\text{CHB})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMSO. (a) recién preparada (b) a los 6 minutos, (c) después de 45 minutos.

Estamos frente a una reacción espontánea que da lugar a un producto cuyo comportamiento óptico es idéntico al del ZnO en dispersión coloidal (ver Figuras (1.25 y 1.26)); entonces una vez más estamos presentando el método más simple, limpio y sencillo de obtener ZnO en dispersión coloidal.

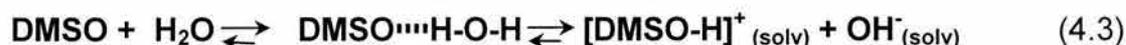
Otro carboxilato de zinc como es el acetato, también se hidroliza en DMSO. La observación de los espectros de absorción y emisión en el tiempo, hace evidente el hecho de que la velocidad de reacción depende no sólo del tipo de carboxilato de partida sino también de la concentración total de agua, así como de la temperatura. Por ejemplo, si se utiliza una concentración inicial de carboxilato de 2×10^{-4} M, a temperatura ambiente, sin la presencia de agua la reacción puede tomar días para

que sea evidente la presencia de la respuesta óptica del ZnO.

De manera que para efectos prácticos era necesario incrementar la velocidad de la reacción. Por otro lado, notamos que únicamente es posible reproducir exactamente los cambios espectrales antes observados cuando se fija la cantidad de agua del sistema. Por lo anterior fue que decidimos mantener la temperatura en 50 °C, y fijar el contenido de agua en 3% en volumen. En la Figura (4.23) se muestra la comparación entre dos muestras cuya única diferencia es que en un caso (A) se partió de la sal $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**Ac**) y en el otro (B) de $\text{Zn}(\text{CHB})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**CHB**).

Sabemos que no es posible una reacción directa entre el carboxilato de zinc y el DMSO para dar lugar al óxido de zinc; por lo tanto, debe existir una reacción colateral que sirva de fuente de iones OH^- , que permita la iniciación de la etapa de condensación como la que aquí se presenta.

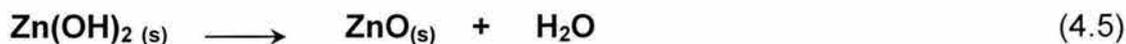
Como se explicó en el capítulo de antecedentes (las interacciones por puente de hidrógeno DMSO- H_2O son más fuertes que las propias interacciones $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, esas interacciones propician la disociación del agua, en una extensión mucho mayor que la que ocurre en agua pura, y la cual tiene lugar de acuerdo a la siguiente reacción^{43,35}:



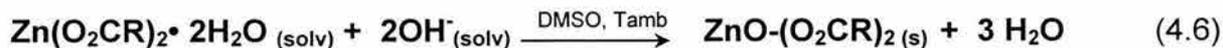
Este doble equilibrio proporciona la cantidad suficiente de iones OH^- para dar lugar al proceso de iniciación según:



que posteriormente condensa según la siguiente ecuación:



la reacción general de síntesis sería:



en donde, R= Ac ó CHB.

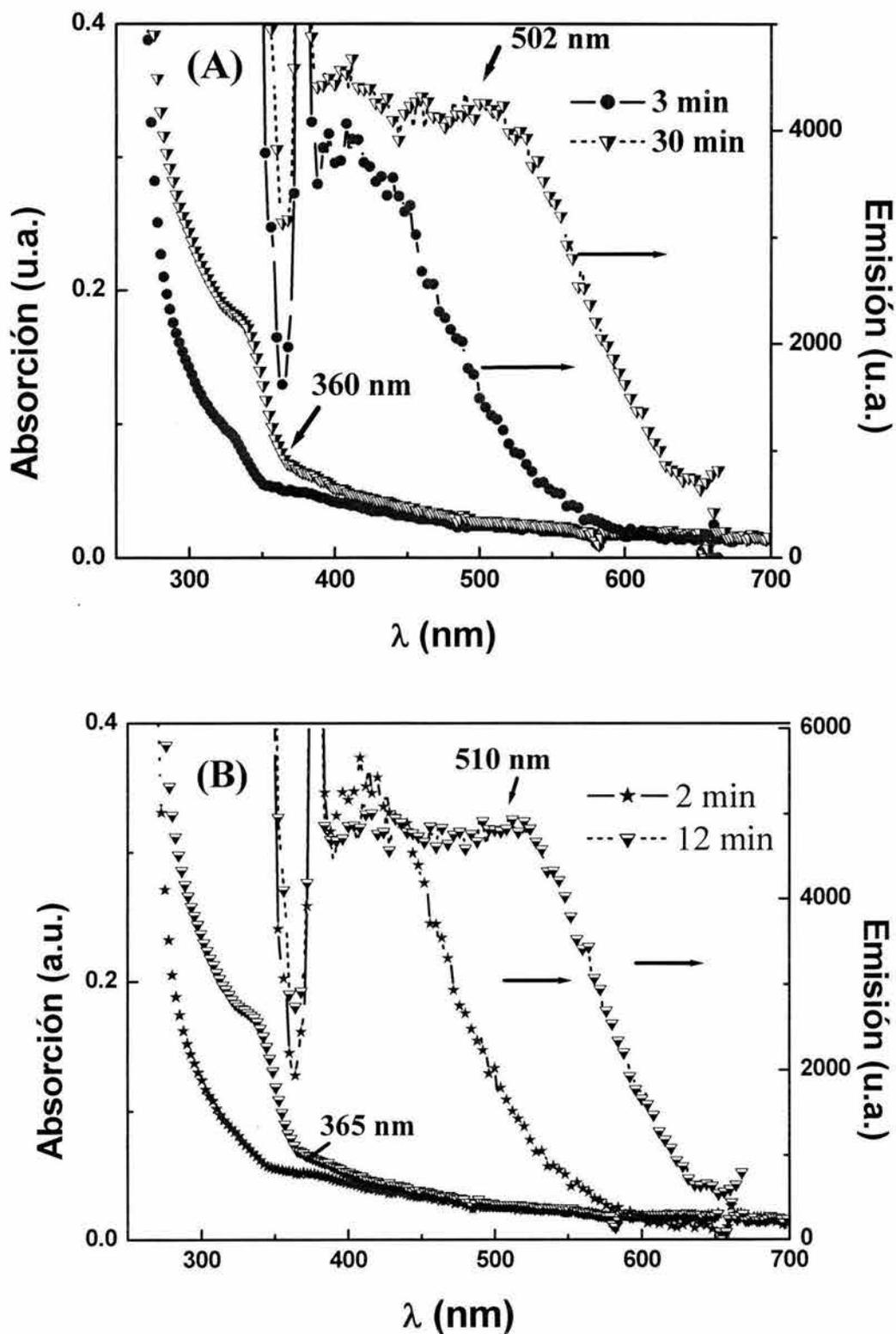


Figure (4.23). Espectros de absorción y emisión de la hidrólisis de: **(A)** ciclohexanobutirato de zinc dihidratado (2×10^{-4} M) y **(B)** acetato de zinc dihidratado (2×10^{-4} M) en DMSO, a 50°C , ambas en presencia de 3% de agua. Los espectros que se muestran corresponden al inicio y el final de la reacción.

Con la ecuación química (4.5) tratamos de representar el primer paso de reacción durante el proceso de condensación que da lugar al óxido de zinc. Estudios anteriores del proceso de condensación en los que se utiliza una base fuerte como es el NaOH, han demostrado que durante el proceso de iniciación se generan intermediarios tales como $Zn_4O(Ac)_6$ ^{145,146}. Proponer un mecanismo de reacción más detallado en el presente caso se hace imposible porque no se dispone de evidencias experimentales para ello.

El comportamiento de las dispersiones coloidales de ZnO no es igual para diferentes concentraciones. Por ejemplo, no se cumple la Ley de Lambert-Beer. Los valores de absorbancia para concentraciones de 2×10^{-4} M son del orden de 0.2 mientras que para concentraciones de 1×10^{-3} M, son de apenas 0.6 unidades. Este comportamiento pudiera ser interpretado como evidencia de una reacción incompleta. Sin embargo, resulta poco probable si se tiene en cuenta que la constante del producto de solubilidad del ZnO en agua, es considerablemente pequeña (del orden de 10^{-12})¹⁴⁷ y varios órdenes menor que el valor anterior, al cambiar a un disolvente orgánico como es el DMSO⁸⁴. Por otro lado, las constantes de estabilidad metal-ligante del zinc con carboxilatos y DMSO, no sobrepasan los valores de 10^5 , lo que no justifica termodinámicamente que se formen complejos más estables que el producto de la hidrólisis (ZnO). Lo anterior nos lleva a pensar que este comportamiento no lineal puede ser resultado del simple hecho de que para mayores concentraciones se obtienen dispersiones con un tamaño de partícula mayor, lo que implica una menor concentración de especies cromóforas (partículas) por unidad de volumen, y por lo tanto menor absorción relativa de luz.

En la Figura (4.24) se muestran los espectros de absorción y emisión de la hidrólisis en DMSO-3% H₂O de: **(A)** ciclohexanobutirato de zinc y **(B)** acetato de zinc, en ambas la concentración de la sal de partida fue de 1×10^{-3} M. Sólo se muestran algunos espectros representativos de la evolución de cada sistema en el tiempo. Debe señalarse antes de proseguir que los tiempos representados en las figuras para absorción y para la emisión no coinciden debido a que ésta última técnica, además de registrar las modificaciones de los espectros de emisión, como resultado de las variaciones del tamaño de partícula y su distribución de tamaños, también es

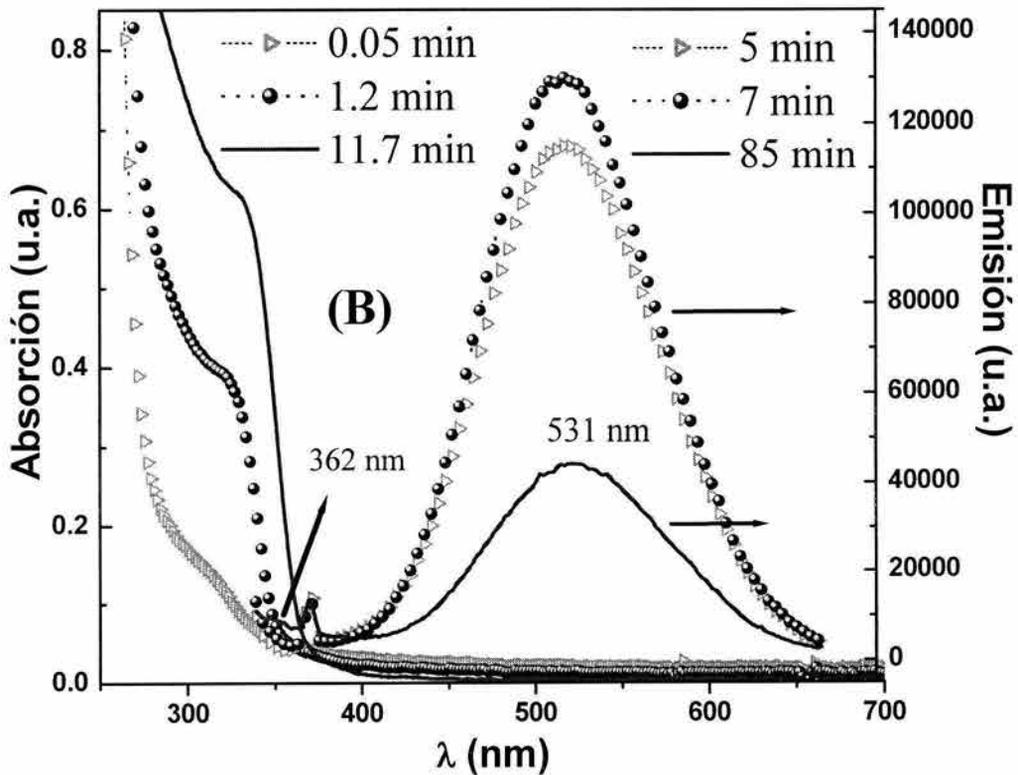
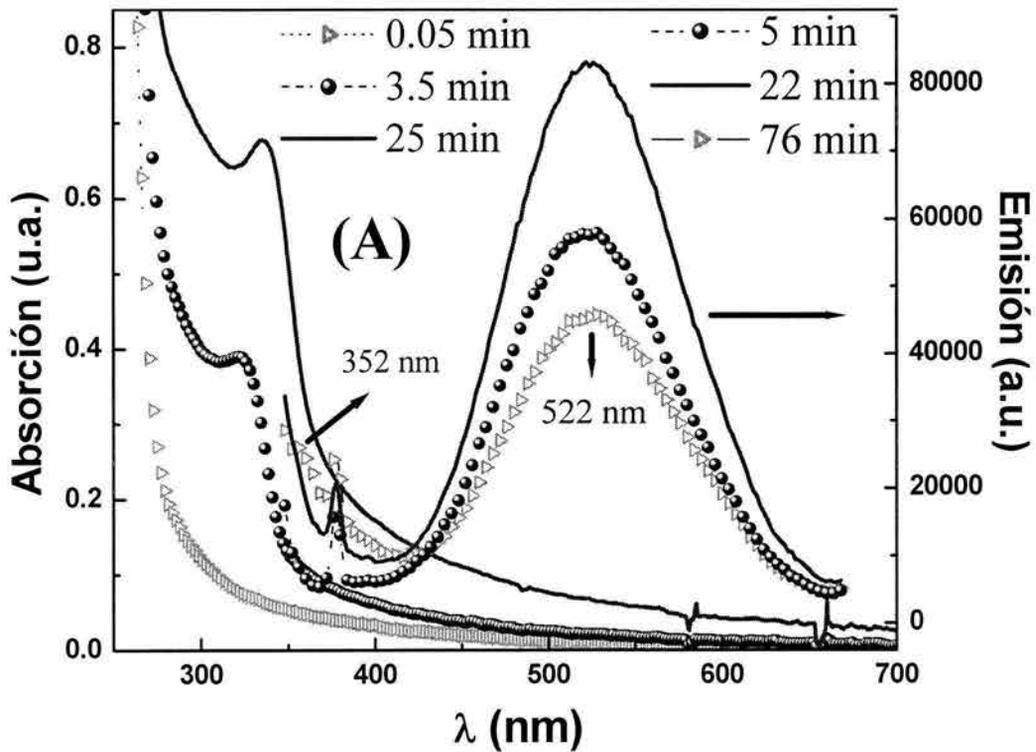


Figure (4.24). Espectros de absorción y emisión de la hidrólisis de: **(A)** ciclohexanobutirato de zinc dihidratado (2×10^{-4} M) y **(B)** acetato de zinc dihidratado (1×10^{-3} M) en DMSO, a 50°C , ambas en presencia de 3% de agua. Los espectros que se muestran corresponden al inicio y el final de la reacción.

muy sensible a modificaciones de la superficie de las nanopartículas, que a su vez modifican la intensidad de las bandas de emisión. De tal forma que, después de estabilizada la respuesta óptica en los espectros de absorción todavía se pueden observar modificaciones en los espectros de emisión.

Al igual que en los sistemas de baja concentración la velocidad de reacción en el caso de la hidrólisis del acetato es mucho mayor que cuando se parte del ciclohexanobutirato, aspecto que se abordará más adelante. Igualmente debemos resaltar el hecho de que independientemente de la concentración de la sal de partida siempre se logra el final de la reacción para un mismo tiempo (aproximadamente 12 minutos en el caso de el acetato de zinc y 30 minutos para el ciclohexanobutirato). Este comportamiento indica que la velocidad de la reacción es independiente de la concentración inicial del carboxilato de zinc; se puede aseverar que la reacción no está limitada por la disociación de la sal de zinc. En la Figura (4.25) se han graficado los valores de los máximos de absorción normalizados contra tiempo para ambas sales de zinc en DMSO, a dos concentraciones diferentes, en donde puede verse este fenómeno. Desde el punto de vista de la respuesta óptica de un semiconductor, como el ZnO, la absorbancia en el máximo representa al número de especies que absorben, mientras que el desplazamiento del borde de absorción es un indicativo del crecimiento de tamaño de esas especies. Ambos procesos (aumento del número de especies y crecimiento de su tamaño) se observan durante la evolución de los espectros de absorción en el proceso de hidrólisis de ambas sales (ver Figura (4.24) **A** y **B**), por lo tanto, estamos frente a una reacción que involucra al menos dos mecanismos simultáneos, que son la nucleación y el crecimiento de los núcleos de ZnO.

De acuerdo con las ecuaciones químicas 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 la reacción de condensación para obtener el ZnO debe tener una dependencia del contenido de H₂O en el medio de reacción. Si la velocidad de este proceso no depende de la concentración inicial de la sal de zinc, entonces al menos sí debería estar modulada por la concentración de iones OH⁻, la cual a su vez depende de la concentración de H₂O.

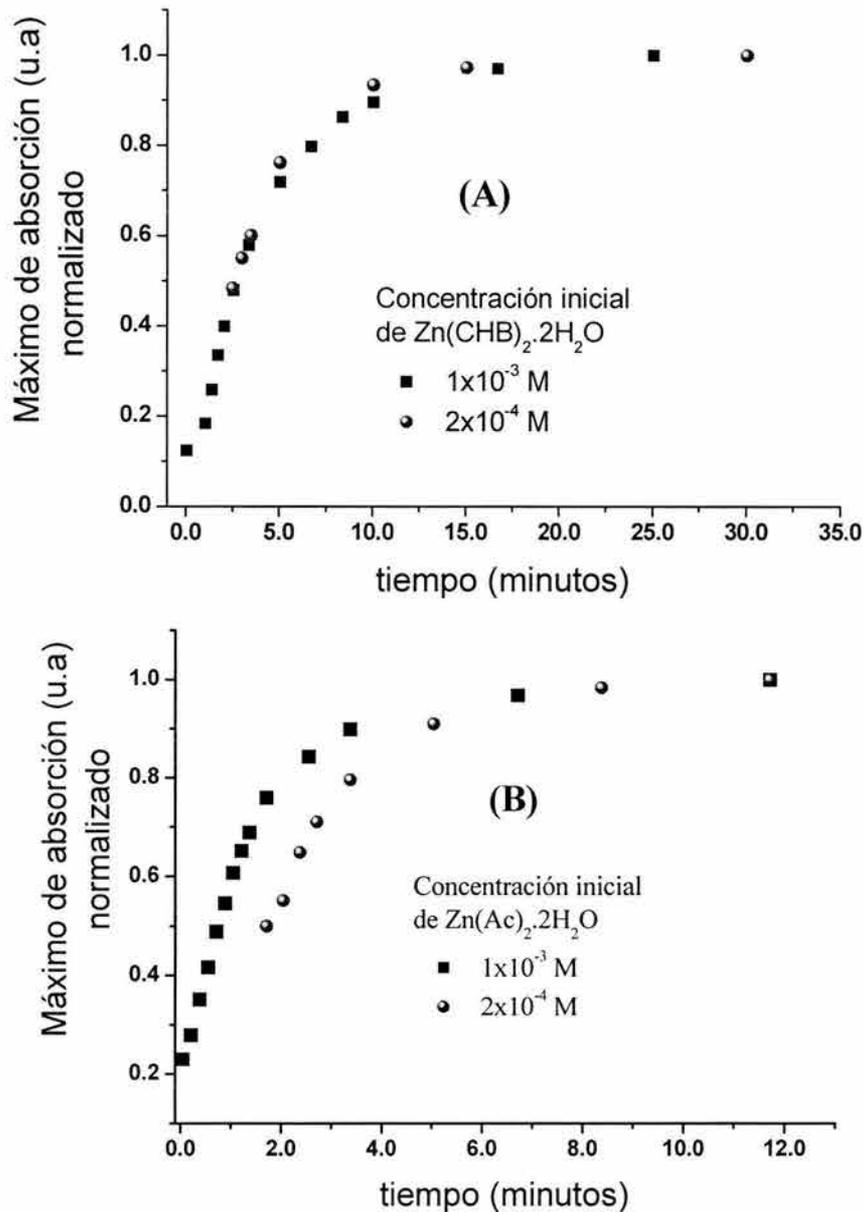


Figura (4.25) Evolución en el tiempo de los Máximos de absorción normalizados de la hidrólisis de: **(A)** ciclohexanobutirato de zinc dihidratado (2×10^{-4} M y 1×10^{-3} M) y **(B)** acetato de zinc dihidratado (2×10^{-4} M y 1×10^{-3} M) en DMSO, a 50°C , todas en presencia de 3% de agua.

En la Figura (4.26) se muestra la evolución en el tiempo del máximo de absorción de la hidrólisis de los carboxilatos de zinc, en presencia de diferentes concentraciones de H_2O .

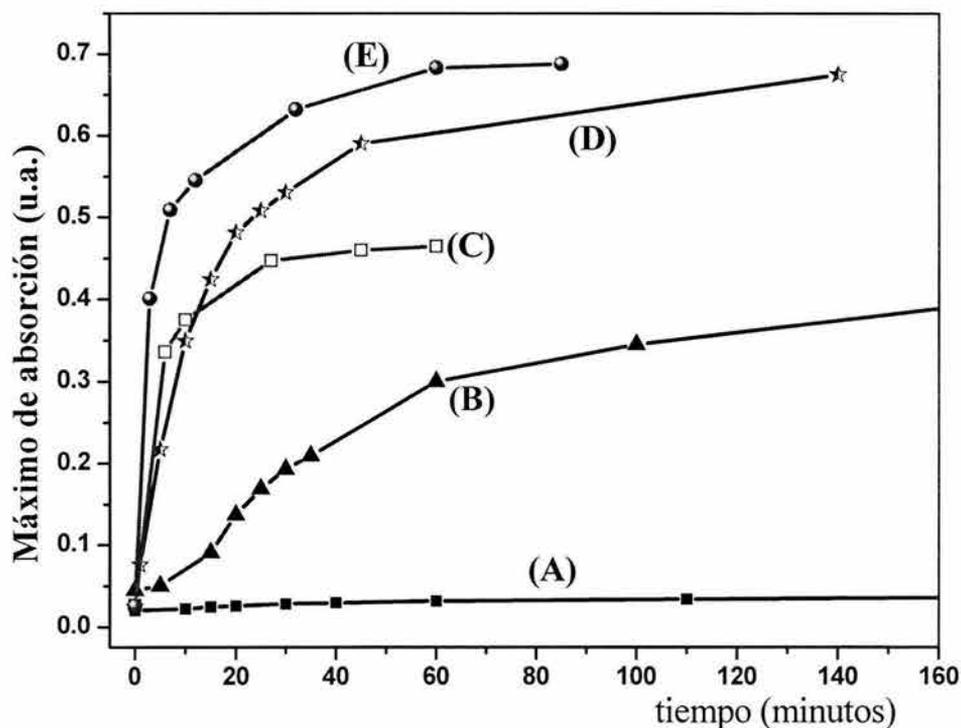


Figura (4.26). Evolución en el tiempo de los valores del máximo de absorción en los espectros medidos durante la hidrólisis de; $[Zn]_0 = 1 \times 10^{-3}$ M. **(A)** $Zn(CHB)_2 \cdot 2H_2O$ en DMSO anhidro, sistema sellado. **(B)** y **(C)** $Zn(CHB)_2 \cdot 2H_2O$ y $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, respectivamente, en DMSO anhidro sistema abierto. **(D)** y **(E)** igual que **B** y **C**, en DMSO anhidro, con 3 % de H_2O .

En el primer caso **(A)** se partió del $Zn(CHB)_2 \cdot 2H_2O$ (1×10^{-3} M), en DMSO anhidro, en sistema cerrado, mientras que en **(B)** y **(C)** se parte de $Zn(CHB)_2 \cdot 2H_2O$ y $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ (1×10^{-3} M ambos) respectivamente también en DMSO anhidro, pero en un sistema abierto. La comparación de estos sistemas permite concluir que la velocidad de formación del ZnO depende de la absorción de agua que proviene del medio ambiente que rodea al sistema cuando se parte del DMSO anhidro, lo cual es resultado de la alta higroscopía de este disolvente. En el caso de **(A)** la reacción ocurre de forma muy lenta, pues en ese caso únicamente se dispone de una pequeña cantidad de agua que acompaña a la sal di-dihidratada. En **(D)** y **(E)** se parte de las mismas condiciones que **(B)** y **(C)**, sólo que en este caso sí se fijó desde el inicio el contenido de agua (3% volumen) lo que garantiza una reacción más rápida y de acuerdo con los valores de absorbancia (mayores que en los casos anteriores) probablemente en este caso también se logra un tamaño de partícula más pequeño que en los casos anteriores.

Una comparación de la respuesta óptica de los sistemas **CHB** y **Ac** para

concentraciones de 1×10^{-3} M, plantea una interrogante como resultado de una aparente contradicción. La Figura (4.24) A y B, muestran que al final de la reacción de hidrólisis, cuando se parte del ciclohexanobutirato el borde de absorción aparece desplazado hacia el rojo, respecto al sistema en que se parte del acetato. Mientras que los espectros de emisión muestran exactamente lo contrario, o sea un desplazamiento hacia el azul, de aproximadamente 10 nm de los máximos de emisión excitónica y visible. Algo que también llama la atención en los espectros de absorción del sistema **ZnO-CHB** es que en la zona del visible (580 nm) aparece una absorción débil que se asemeja mucho a transiciones indirectas en semiconductores. En el año 1991 Jaffe y colaboradores¹⁴⁸ habían predicho mediante cálculos teóricos que este tipo de transiciones indirectas en el ZnO, se esperan cuando este óxido tiene una estructura cúbica, tipo cloruro de sodio. Posteriormente Zou y colaboradores¹⁴⁹, mostraron evidencias espectrales relacionadas con esa predicción. Sin embargo, no muestran evidencias estructurales de la existencia de esta fase en los materiales preparados por ellos. Más adelante se mostrarán evidencias estructurales de la existencia en este sistema (ZnO-CHB) de la fase cúbica de ZnO, utilizando la técnica de microscopía electrónica de transmisión, de gran resolución. Esta reacción novedosa de hidrólisis de los carboxilatos de zinc en DMSO, no ocurre en concentraciones de H₂O mayores a 30 % en volumen. En ambos casos (tanto acetato como ciclohexanobutirato de zinc) debe estar limitada por el hecho de que a esas concentraciones, la mezcla DMSO-H₂O, exhibe propiedades que se asemejan más a las del agua pura según lo informado por Catalán y colaboradores⁴⁷. Por otro lado, la condensación para obtener ZnO en soluciones acuosas, es termodinámicamente imposible ($\Delta G_f^0 \cong 0$)¹⁵⁰. Entonces, es de esperar que exista este límite de concentración para el proceso de hidrólisis. En el caso del CHB, para estas concentraciones de agua, la sal de partida es muy poco soluble en la mezcla. Por último, queremos resaltar que la reacción de hidrólisis no tiene lugar cuando se parte de sales como el cloruro de zinc, o nitrato de zinc, lo que nos indica que el carboxilato juega un papel muy importante en el mecanismo de reacción.

4.2.2.- ZnO-DMF. Caracterización óptica. DMSO vs DMF

Tomando en cuenta que las intensas interacciones con el H₂O también se presentan en otros disolventes básicos como la N,N'-dimetilformamida (CH₃)₂NCHO (DMF)^{151, 152, 153}, entonces se decidió llevar a cabo la misma reacción en este disolvente. Igualmente, se fijó la cantidad de agua, en la misma proporción que la utilizada en DMSO (3% volumen).

En general, el comportamiento óptico de las dispersiones coloidales en DMF, es igual al de las dispersiones en DMSO, por lo que resulta redundante mostrar las gráficas correspondientes a la absorción y emisión. Sólo se mostrarán aquellas diferencias más importantes que le distinguen con respecto a los mismos sistemas en DMSO.

Al cambiar de disolvente la reacción tiene lugar mucho más rápido que en DMSO. Por ejemplo, para las concentraciones de 2×10^{-4} M y 1×10^{-3} M, los tiempos de reacción son iguales para ambas y equivalen aproximadamente a la mitad de los del DMSO (en DMF el sistema acetato 6 minutos y el sistema CHB 13 minutos). Para ilustrar este comportamiento en la Figura (4.27) se muestra la evolución en el tiempo del máximo de absorción de nanopartículas de ZnO, a partir de acetato en los dos disolventes.

Wong y colaboradores⁸⁶, basados en la respuesta óptica de dispersiones de ZnO, preparadas en 2-propanol, en presencia de NaOH, así como en mediciones de HR-TEM, demostraron que la formación de este óxido ocurre mediante un proceso de nucleación y crecimiento tipo Oswald, en el que los núcleos mayores crecen a expensas de la disolución de los más pequeños; este último paso es el más lento. En esa publicación, también se demuestra que existe una dependencia inversa entre la velocidad de reacción y la viscosidad del medio, resultado al que también llegaron posteriormente Hu y colaboradores⁸⁴, al utilizar diferentes alcoholes. Ambos grupos muestran que la constante de reacción es directamente proporcional al coeficiente de difusión y éste a su vez depende inversamente de la viscosidad, de acuerdo con la relación de Stokes.

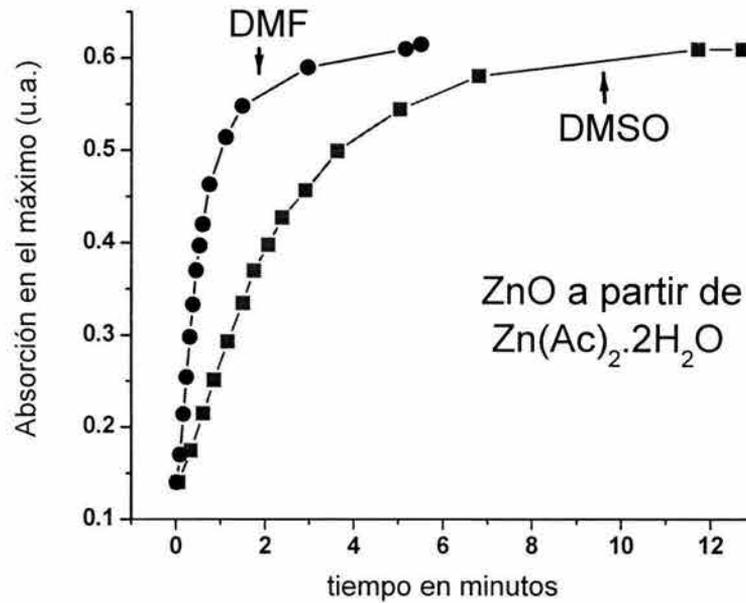


Figura (4.27). Evolución en el tiempo del máximo de absorción de nanopartículas de ZnO, generadas a partir de la hidrólisis de acetato de zinc (1×10^{-3} M), en DMSO y DMF.

Basados en estos informes, podemos proponer que (independientemente del mecanismo de reacción) existe una dependencia indirecta de la velocidad de reacción con la viscosidad. La viscosidad del DMSO es de 1.99 cp, y la de la DMF es de 0.86 cp, si suponemos que la reacción de condensación del ZnO, en ambos disolventes, ocurre por un mismo mecanismo; entonces, la relación entre las velocidades de reacción debe ser proporcional a la proporción entre los coeficientes de difusión y estos a su vez son inversamente proporcionales a la viscosidades de los disolventes, lo cual se puede expresar como:

$(v_{DMF}/v_{DMSO}) \propto (D_{DMF}/D_{DMSO}) \propto [(1/\eta_{DMF})/(1/\eta_{DMSO})]$ donde v se refiere a la velocidad de reacción en el disolvente en cuestión, D es coeficiente de difusión de las especies en cada disolvente y η la viscosidad de los respectivos disolventes. De esta forma sabemos que evaluando el último término, la relación entre los inversos de las viscosidades de ambos disolventes es igual a 2.31, lo que significa que esperaríamos que la reacción de hidrólisis en DMF debe ocurrir a una velocidad **2.31** veces mayor que en DMSO. Si comparamos los tiempos de reacción encontramos que, por ejemplo para el sistema **CHB** la reacción ocurre en 30 minutos y en DMF en 13 minutos, lo que nos da una proporción de $30/13 = 2.307 \cong 2.31$, valor que está en coincidencia óptima con el valor esperado, de acuerdo con la relación entre las

viscosidades de ambos disolventes. Para el caso del sistema en el cual se parte de acetato la relación entre los tiempos de reacción es de **2.27**, que también está en excelente concordancia con el valor estimado. A pesar de esta buena coincidencia, lo anterior implica minimizar el papel de la nucleación en la velocidad de reacción, ya que la aplicación de la dependencia entre la viscosidad del medio, la difusión y la velocidad de reacción es válida para fenómenos que involucran el aumento del tamaño de partícula. Por lo tanto, es importante disponer de evidencias adicionales que respalden esta interpretación. Así por ejemplo, existen otros fenómenos bien conocidos en reacciones que suceden en medios con momento dipolar diferente, que es también el caso. El cambio de la polaridad de un disolvente puede modificar la estabilidad (ΔG_f^\ddagger) del complejo activado, por modificación de su esfera de solvatación y en consecuencia se modifican considerablemente las velocidades de una misma reacción, al cambiar la polaridad del medio en que se lleva a cabo (ver Figura (4.28)). Este fenómeno se explica cualitativamente mediante las *Reglas de Huges y Ingold*³⁵.

Estas reglas se apoyan en un modelo simple en el que se consideran únicamente las interacciones de tipo electrostáticas, entre iones o moléculas dipolares (reaccionantes) y las moléculas del disolvente, en los estados iniciales y de transición. Entonces, se supone que la extensión de la solvatación en presencia de cargas eléctricas:

- Se incrementa, si aumenta la magnitud de la carga del complejo activado respecto a la de los reactivos.
- Disminuye, si aumenta la dispersión de la carga.
- Disminuye, si hay aniquilación de cargas.

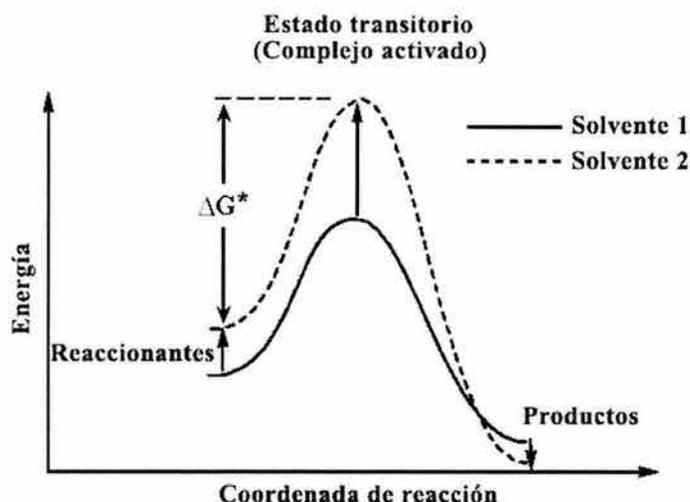


Figura (4.28). Representación esquemática del efecto del disolvente en la energía de activación de una reacción.

Partiendo de estos supuestos, se obtienen las siguientes conclusiones:

- (a) Un incremento de la polaridad del disolvente conduce a un aumento de la velocidad de reacción, sí la densidad de carga es mayor en el complejo activado que en los reaccionantes.
- (b) Un incremento de la polaridad del disolvente provocará una disminución de la velocidad de reacción, sí la densidad de carga es menor en el complejo activado que en los reaccionantes.
- (c) Un cambio en la polaridad del disolvente no modifica apreciablemente la velocidad de reacción, sí el paso de los reaccionantes hacia el complejo activado no implica cambios en la densidad de cargas.

De esta forma sí en una reacción participan dos iones de cargas iguales se espera un aumento de la velocidad de reacción al utilizar un medio de mayor polaridad, mientras que, sí participan dos iones de carga opuesta ocurriría una disminución de cargas en el complejo activado y por lo tanto, disminuiría al pasar a un medio de mayor polaridad. Al cambiar el disolvente DMSO por DMF, se modifica la polaridad (μ) del medio en una cantidad equivalente a 0.5 D ($1D = 3.336 \times 10^{-30}$ C.m). Por otro lado, los resultados experimentales muestran que al pasar del DMSO a la DMF la velocidad de reacción se incrementa al doble, lo cual es consecuente con el caso (b) de las *Reglas de Huges y Ingold*, de forma que cualquiera que sea el mecanismo de reacción que limite la formación del ZnO en estos medios, podemos proponer que

en el complejo activado existe una redistribución de cargas tal que su densidad es menor que la carga neta de los reaccionantes que participan (el carboxilato de zinc y el anión OH^-).

Laidler y colaboradores¹⁵⁴ así como, Amis¹⁵⁵, han llegado a conclusiones parecidas para reacciones de hidrólisis alcalina en medios orgánicos, mostrando expresiones que relacionan cuantitativamente las constantes de velocidad de reacciones con la polaridad y la constante dieléctrica del medio.

Otro aspecto muy importante que llama la atención de las nanopartículas preparadas en DMF a concentraciones de 1×10^{-3} M, ya sea a partir del $\text{Zn}(\text{CHB})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, o del $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, es que las dispersiones coloidales son muy poco estables y precipitan ambas en aproximadamente una hora, casi de forma simultánea. Si bien esto puede representar un inconveniente a los efectos de una posible aplicación de las dispersiones, también representa una gran ventaja desde el punto de vista de la caracterización, ya que es posible comparar dos sistemas en condiciones idénticas, mediante técnicas espectrales más accesibles, comunes y económicas como es la difracción de rayos-X. En este sentido por ejemplo es posible resolver claramente la aparente contradicción que se presenta en la respuesta óptica del ZnO cuando se prepara a partir del CHB y del Ac, ya que este fenómeno también ocurre de manera idéntica en DMF (ver Figura(4.29)), donde se muestran los espectros correspondientes de la hidrólisis, en DMF-3% de H_2O , del acetato y ciclohexanobutirato de zinc, ambas a una concentración de 1×10^{-3} M. Únicamente se muestran los espectros al final de la reacción, es decir, una vez que la respuesta óptica correspondiente ya no se modifica en el tiempo. Nótese que el sistema ZnO-CHB, en DMF, presenta una emisión en el visible mucho más intensa que cualquier otro sistema, incluyendo las muestras obtenidas en DMSO. Una vez más pareciera que también en la DMF, cuando se parte de acetato de zinc, se obtienen nanopartículas de ZnO con una distribución de tamaño menor, que cuando se parte de CHB, de acuerdo con el valor menor del borde de absorción en los espectros de estos sistemas. Al igual que en DMSO los espectros de emisión indican exactamente lo contrario.

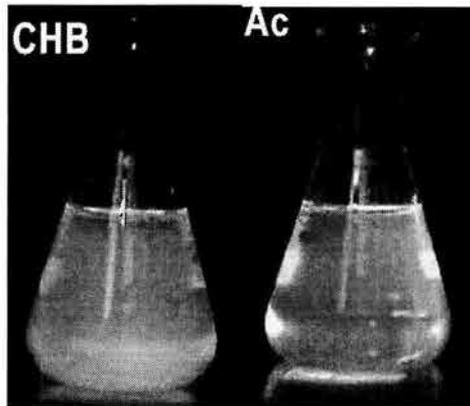
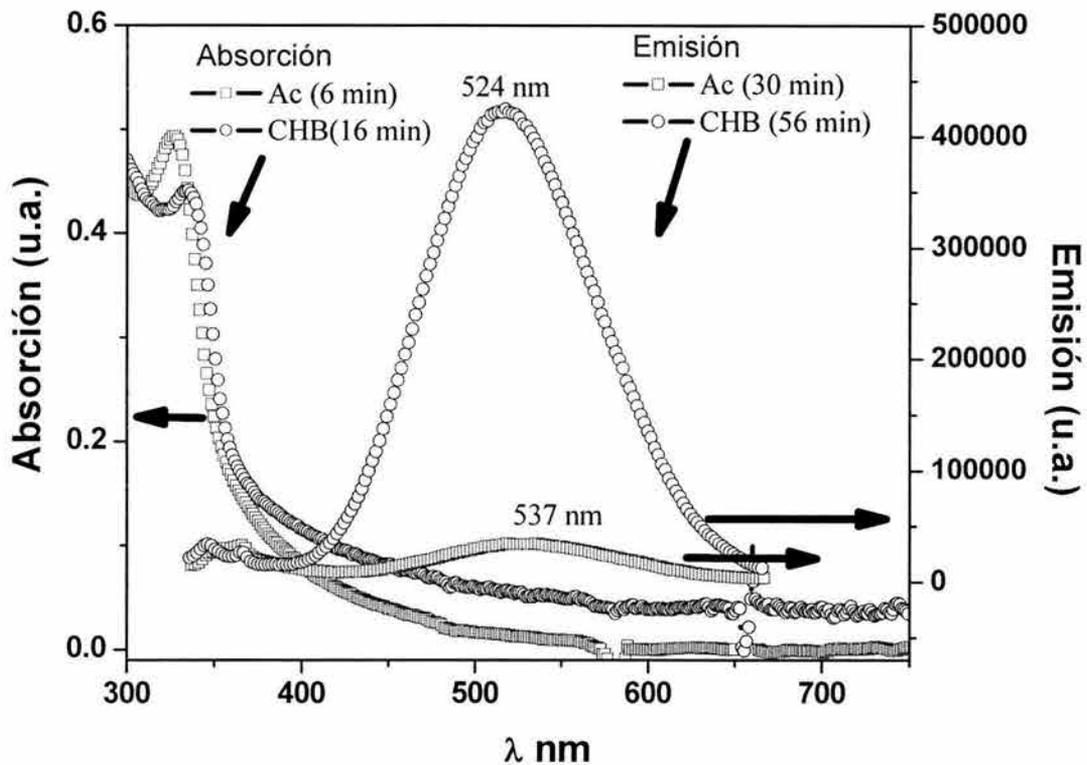


Figura (4.29). Espectros de absorción y emisión de la hidrólisis de: ciclohexanobutirato de zinc (1×10^{-3} M, en azul) y acetato de zinc (1×10^{-3} M, en rojo) en DMF, a 50°C , ambas en presencia de 3% de agua. Los espectros que se muestran corresponden al final de la reacción. En la parte de abajo se muestran fotos correspondientes a ambos sistemas tomadas en total oscuridad e iluminando las muestras con una lámpara de luz ultravioleta de 362 nm, para observar la fluorescencia del visible, típica del ZnO.

4.2.3.- Difracción de Rayos-X

Para resolver esta aparente contradicción, se procedió a separar los sólidos correspondientes a cada sistema de reacción. En la figura (4.30) se muestran los difractogramas correspondientes, del ZnO obtenido a partir de $\text{Zn}(\text{CHB})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, en DMF-3% H_2O , a 50 °C, por 16 minutos para el primero y 6 minutos para el segundo.

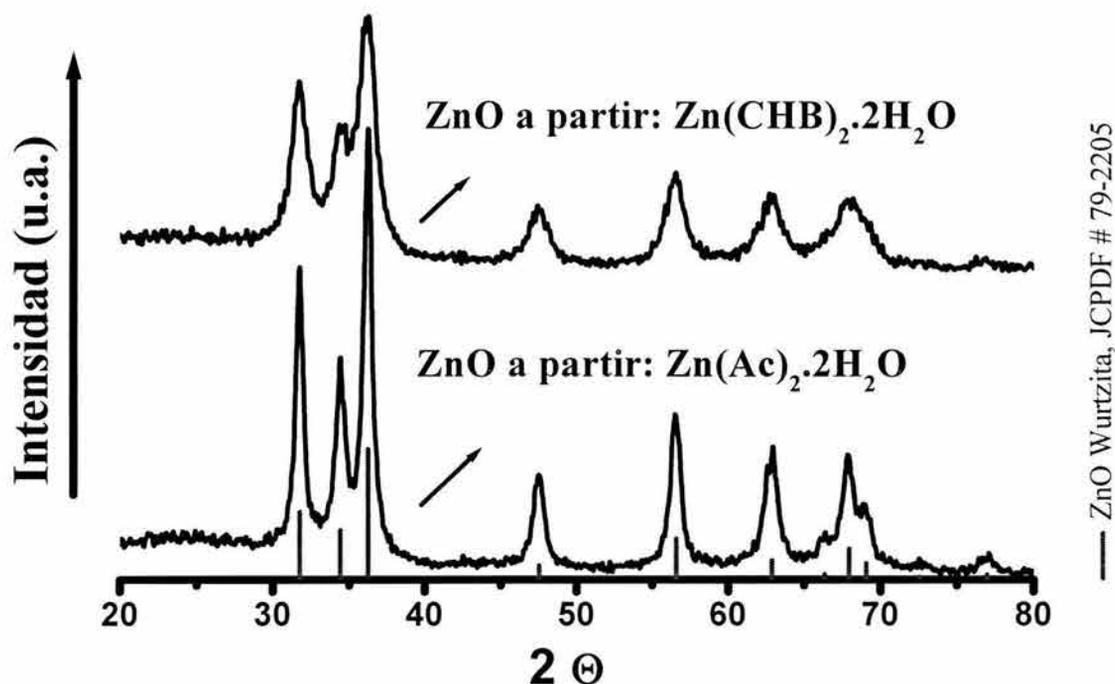


Figura (4.30). Difractogramas de nanopartículas de ZnO, obtenidas a partir de: ciclohexanobutirato de zinc dihidratado (1×10^{-3} M) y acetato de zinc dihidratado (1×10^{-3} M) en DMF-3% de agua, a 50 °C, separados de la dispersión coloidal por centrifugación. Las líneas en verde oscuro corresponden a las reflexiones esperadas para el ZnO con estructura hexagonal tipo wurtzita (JCPDF # 79-2205).

En todas las reflexiones relacionadas al ZnO preparado a partir del CHB, puede verse un ensanchamiento de éstas con respecto al ZnO obtenido a partir del acetato, en condiciones iguales. Esto se debe a que el tamaño de nanocristales en el primero (ZnO-CHB), es menor que en el segundo. Si aplicamos la ecuación de Debye-Scherrer para las reflexiones [102] y [210], las cuales no se superponen con ninguna otra reflexión, podemos estimar el tamaño promedio de nanocristal, en cada una de estas dos muestras. Los resultados arrojan los valores de 7.1 nm para ZnO-Ac y 4.8 nm para ZnO-CHB. Con este resultado se puede aseverar que los espectros de

emisión son los que dan una idea más clara del tamaño de partícula, en cada uno de los sistemas preparados, ya que al menos cualitativamente describen el mismo comportamiento derivado de las mediciones obtenidas a partir de la difracción de rayos-X. Una evidencia adicional que da respuesta a este comportamiento aparentemente contradictorio, la vamos a encontrar más adelante en la caracterización de las dispersiones, mediante la técnica de dispersión dinámica de luz láser.

4.2.4.- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las muestras que se sometieron a una caracterización por esta técnica fueron aquellas que resultaron las más estables en el tiempo, es decir, las dispersiones de nanopartículas de ZnO preparadas en DMSO a concentraciones de ambos carboxilatos (acetato y ciclohexanobutirato) de 2×10^{-4} M, ya que estas dispersiones son las que exhiben las mejores cualidades para su uso en una posible aplicación. En la Figura (4.31) se muestra una micrografía representativa de varios de los campos de observación de una muestra, de una dispersión de nanopartículas de ZnO preparadas a partir de $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMSO-3% H_2O , a 50 °C, por 12 minutos. La distribución de tamaños de partícula obtenida a partir de las micrografías de HR-TEM se muestran en la Figura (4.32), donde puede observarse que esta dispersión presenta un tamaño de partícula promedio de 3.0 nm, con una desviación estándar de ± 0.59 nm.

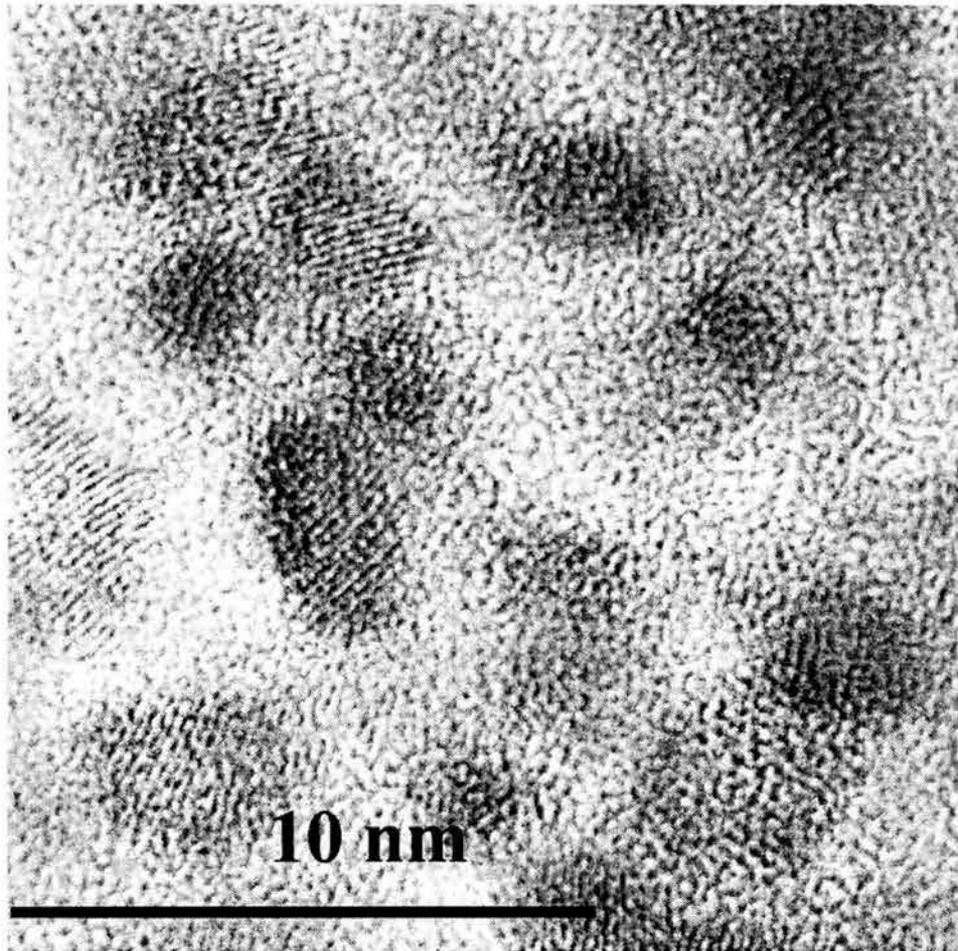


Figura (4.31). Micrografía obtenida por HR-TEM de nanopartículas de ZnO, obtenidas a partir de acetato de zinc 2×10^{-4} M en DMSO-3% H_2O , a $50^\circ C$, durante 12 minutos. Estudio realizado después de 20 días de preparadas.

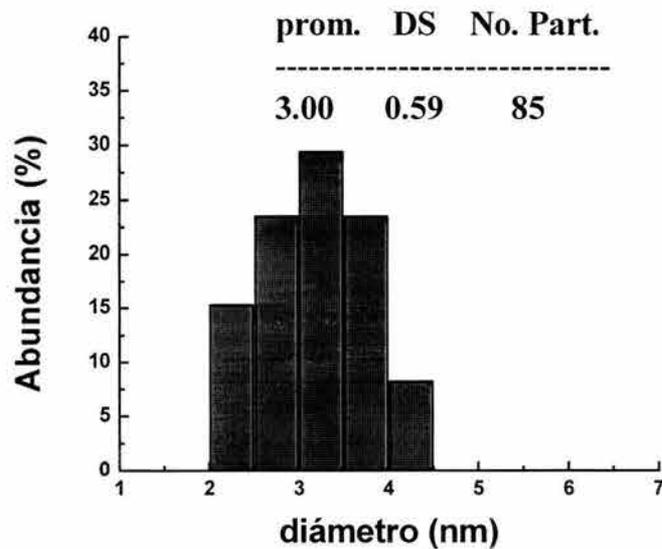


Figura (4.32). Distribución de tamaños de nanopartículas en una dispersión coloidal obtenida a partir de $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ en DMSO-3% H_2O , a $50^\circ C$, por 12 minutos. Estudio realizado después de 20 días de preparada.

En otros campos de la micrografía y a mayor magnificación puede observarse que los nanocristales de esta muestra exhiben bordes muy bien definidos (ver Figura (4.33)). La mayor parte de los nanocristalitos tienen una morfología conocida como hexagonal-dihexagonal, muy común para cristales con estructura tipo wurtzita como el ZnO¹⁵⁶ (ver esquema a la derecha de la Figura (4.33)). La medición directa de las distancias interplanares en las diferentes micrografías, así como las imágenes del patrón de difracción, obtenidas a partir de la transformada de Fourier (en la parte superior de la micrografía), corresponden sin lugar a dudas con los parámetros esperados para una estructura tipo wurtzita que es la más estable, a temperatura ambiente, para el óxido de zinc.

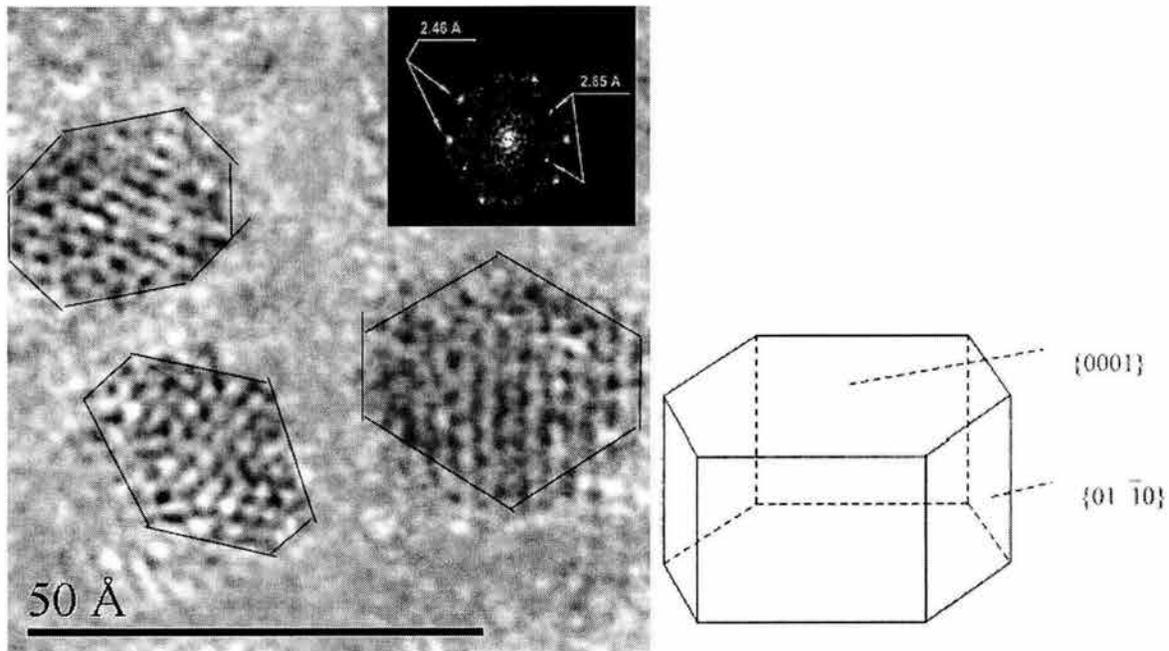


Figura (4.33). Micrografía de HRTEM de nanopartículas de ZnO, obtenidas a partir de acetato de zinc 2×10^{-4} M, en DMSO-3% H₂O, a 50 °C, durante 12 minutos. Estudio realizado después de 20 días de preparadas. Insertada sobre la parte superior de la foto se encuentra el patrón de difracción de nanocristal, obtenido aplicando la transformada de Fourier sobre la imagen. A la derecha se muestra esquema de la morfología de cristales hexagonal-dihexagonal, típicos para estructura hexagonales tipo wurtzita.

En la Figura (4.34) se muestra una micrografía representativa de una muestra de una dispersión de nanopartículas de ZnO preparadas a partir de la hidrólisis de Zn(CHB)₂•2H₂O en DMSO-3% H₂O, a 50 °C, por 30 minutos.

En esta muestra también pueden observarse nanocristales de ZnO, con morfología

hexagonal-dihexagonal, aunque en este caso se encuentran en mucha menor cantidad. Al igual que en la muestra obtenida a partir del acetato de zinc, la medición directa de distancias interplanares, muestran valores que corresponden con lo esperado para el ZnO con estructura tipo wurtzita. El cálculo de la distribución de tamaños Figura (4.35) exhibe una distribución tipo logaritmo normal con tamaños promedio de 2.16 nm y una desviación estándar de ± 0.76 nm.

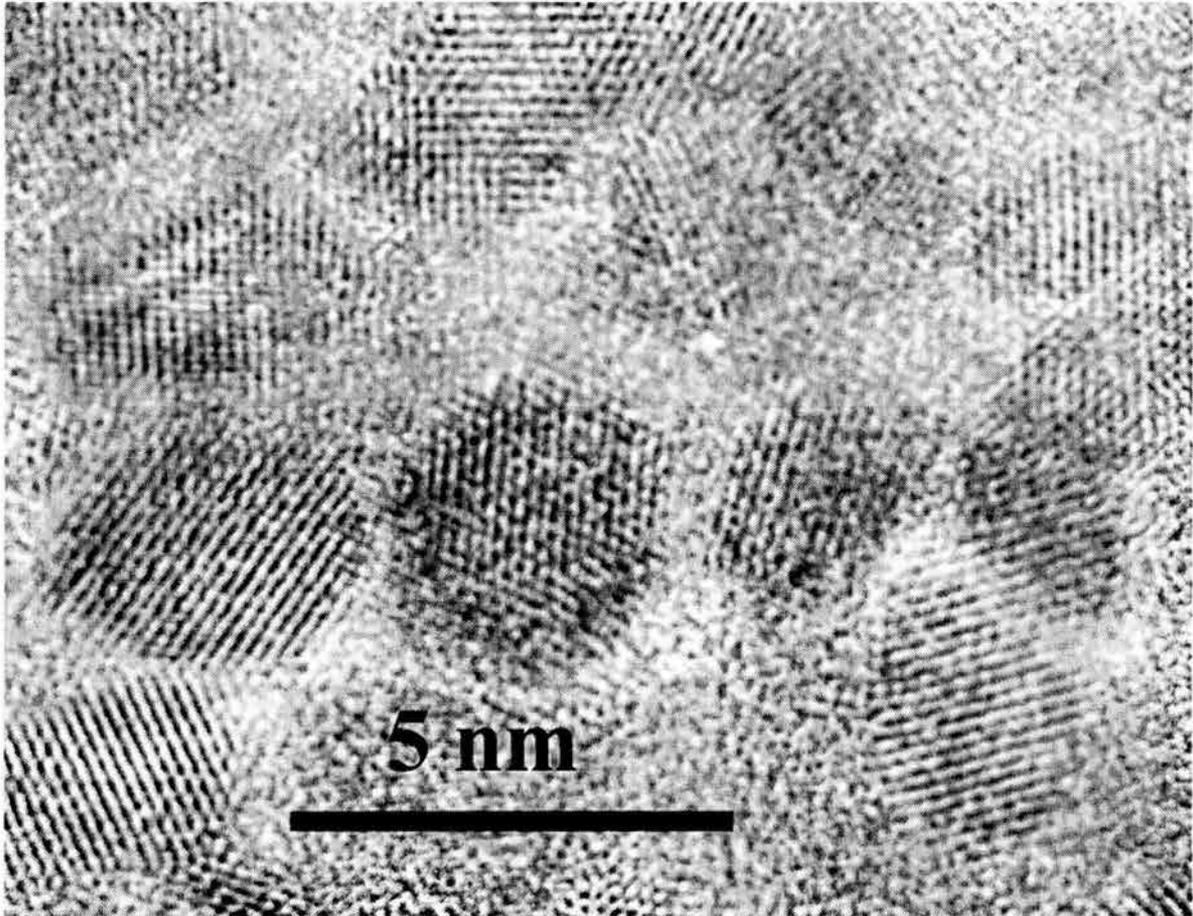


Figura (4.34). Micrografía de HR-TEM de nanopartículas de ZnO, obtenidas a partir de ciclohexanobutirato de zinc dihidratado, 2×10^{-4} M, en DMSO-3% H₂O, a 50 °C, durante 30 minutos. Estudio realizado después de 20 días.

Las muestras presentaron una gran cantidad de aglomerados de nanopartículas que no permitían definir claramente los bordes de nanocrystal, por lo que la cantidad de partículas utilizadas, en la estimación de las distribuciones de tamaños, fue reducida. Estos aglomerados se producen durante el proceso de preparación de la muestra al evaporar el disolvente.

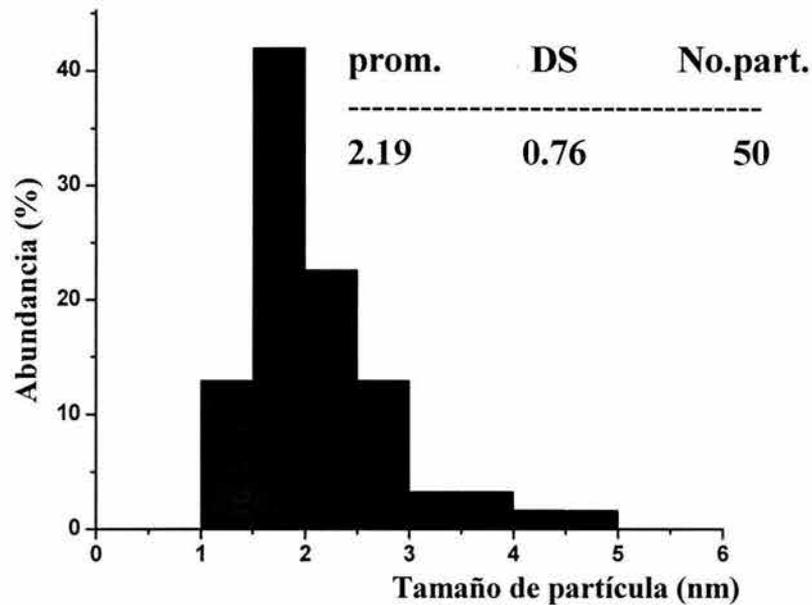


Figura (4.35). Distribución de tamaños de nanopartículas en una dispersión coloidal obtenida a partir de $\text{Zn}(\text{CHB})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMSO-3% H_2O a 50°C por 30 minutos. Después de 20 días de preparada.

Algo que resultó realmente novedoso fue que en esta muestra se encontró una cantidad apreciable (aproximadamente 5 % de partículas en los campos de observación) de nanocristales con un arreglo atómico cúbico, no esperado para el ZnO.

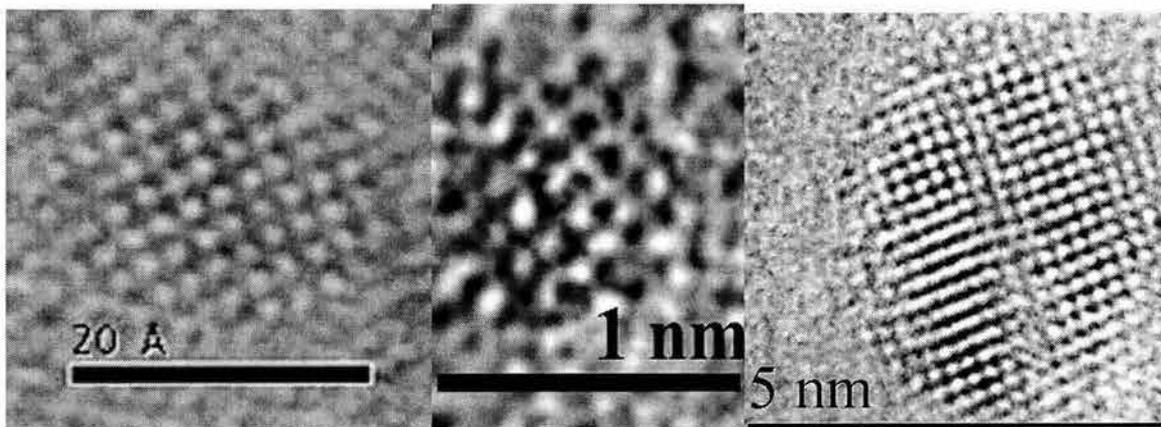


Figura (4.36). Micrografías ampliadas de algunas nanopartículas de ZnO con estructura cúbica, observadas en una muestra preparada a partir de $\text{Zn}(\text{CHB})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en DMSO-3% H_2O a 50°C por 30 minutos.

En la Figura (4.36) se muestran algunas nanopartículas con estructura cúbica. Un análisis más detallado de estas imágenes aplicándoles la transformada de Fourier, revela un patrón de difracción de nanocristal tipo cúbico con reflexiones que

presentan d_{hkl} alrededor de 2.1 Å y 1.5 Å, que sin duda, corresponden al ZnO con estructura cúbica tipo NaCl; en la Figura (4.37) se muestra una simulación de esta estructura (a la derecha aparecen los parámetros de red y las coordenadas atómicas utilizadas).

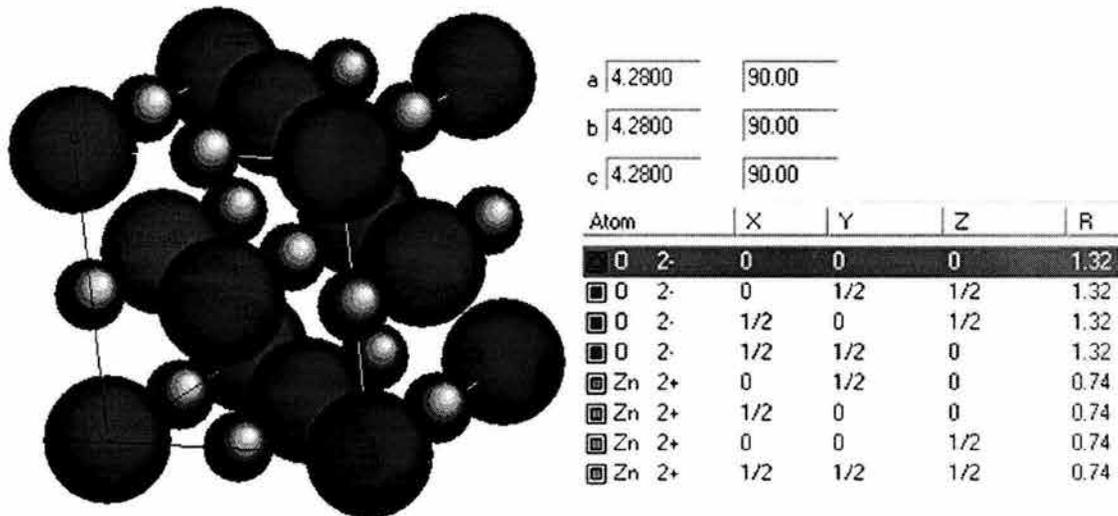


Figura (4.37). Estructura cúbica tipo NaCl del ZnO, a la derecha se muestran los parámetros de red y las coordenadas atómicas utilizadas para su modelado utilizando el programa CaRIne versión 3.1.

En las Figuras (4.38) y (4.39) se muestra un análisis comparativo de dos micrografías de nanopartículas, con distribución atómica cúbica, procesadas mediante la transformada de Fourier y las correspondientes simulaciones de los patrones de difracción, obtenidos a partir del cálculo de la red inversa de la estructura mostrada en la Figura (4.37) utilizando el programa CaRIne versión 3.1.

Puede observarse concordancia de las reflexiones estimadas por simulación y las obtenidas por el procesamiento de las micrografías. Estas evidencias, de la presencia de esta fase cúbica, tipo CCC, en las dispersiones coloidales de ZnO, constituyen un resultado no informado anteriormente en la literatura especializada en el tema. Se sabe que una de las consecuencias de reducir el tamaño en óxidos semiconductores, es la inducción de transiciones de fase, que conllevan a la coexistencia de fases cuya diferencia de energía es relativamente pequeña^{157, 158}. Como ya se ha mencionado anteriormente, el óxido de zinc puede presentar tres formas alotrópicas cuyas diferencias de energía libre de Gibbs se muestra en la Figura (4.40)¹⁵⁹.

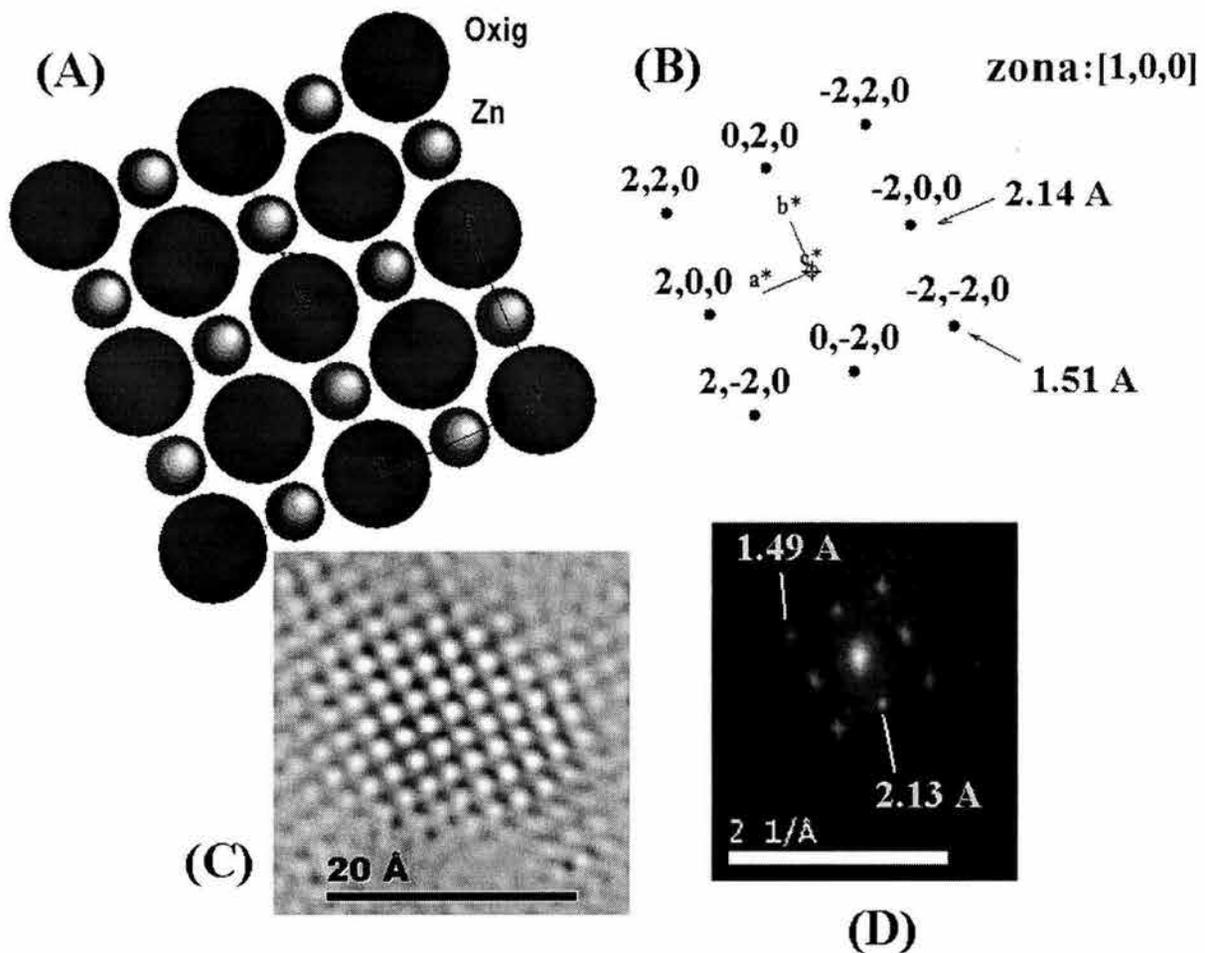


Figura (4.38). (A) proyección 1,0,0 y (B) simulación del patrón de difracción, de la estructura del ZnO, cúbico tipo NaCl; (C) micrografía de un nanocrystal de ZnO, cúbico y (D) su patrón de difracción obtenido por procesamiento de la imagen (C).

De acuerdo con estos valores de energías, se esperaría la coexistencia de las fases $\text{ZnO}_{\text{Wurtzita}}$ y $\text{ZnO}_{\text{blenda}}$, pero difícilmente se esperaría la presencia, a temperatura y presión normal, de la fase ZnO_{NaCl} , de hecho esta última se obtiene a partir de la wurtzita, aplicando presiones grandes (8.5 GPa). La transición o coexistencia wurtzita-blenda, podría inducirse probablemente por un exceso de energía libre, debida al tamaño de partícula pequeño tal y como ocurre en el CdS.

Resulta revelador que únicamente encontramos esta fase (ZnO_{NaCl}), en aquellas nanopartículas obtenidas a partir del ciclohexanobutirato de zinc.

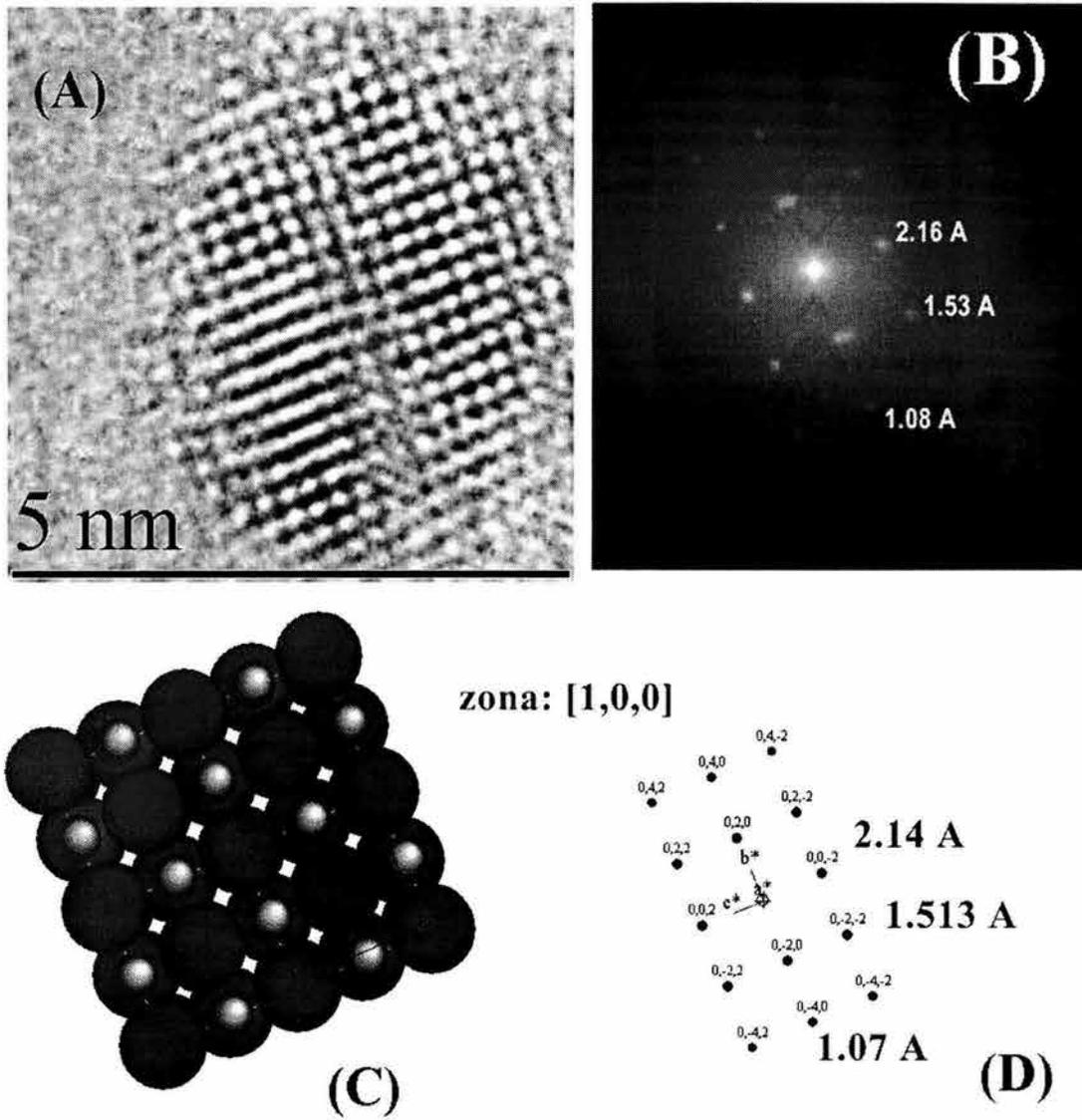


Figura (4.39) A la derecha, (A) micrografía de un nanocrystal de ZnO cúbico, y (B) su patrón de difracción obtenido por procesamiento de la imagen (A); (C) proyección 1,0,0 y (D) simulación del patrón de difracción, de la estructura del ZnO, cúbico tipo NaCl.

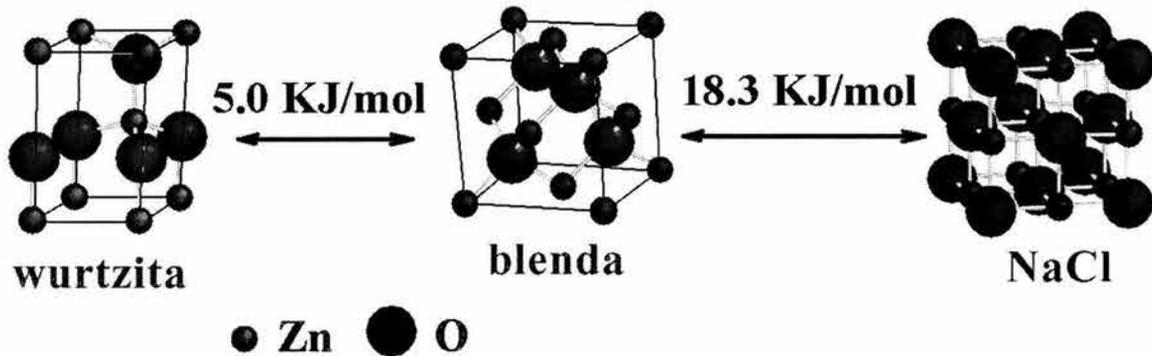


Figura (4.40). Diferencias de energías libre de Gibbs entre las diferentes formas alotrópicas del ZnO.

Murakoshi y colaboradores¹⁶⁰ han demostrado que es posible inducir una transición de fase, de hexagonal a cúbico, en nanopartículas (3 nm) de ZnS preparadas en DMF, cuando se utilizan modificadores de superficie tales como los carboxilatos. En ese caso esa transición involucra un cambio de energía libre de 13 KJ/mol. La analogía de nuestras evidencias experimentales, con los resultados de Murakoshi, nos hace pensar en la posibilidad de que además de la posible influencia del tamaño de partícula, el anión CHB también está jugando un papel decisivo en la estabilización de esta fase.

Existen otros argumentos desde el punto de vista de la química que soportan esta hipótesis. Se conoce muy bien el hecho de que la densidad de carga negativa local, sobre el oxígeno de los grupos carboxílicos, depende de la inducción de carga de la cadena hidrocarbonada, a la cual está unida. Mientras mayor sea la cadena, mayor es la inyección de carga desde los orbitales σ y por lo tanto, mayor carga local sobre el oxígeno (éste es conocido como efecto +I)¹⁶¹. Este argumento explica la acidez relativa en ácidos carboxílicos de cadena variable, de manera que al ser mayor la carga sobre el oxígeno, mayor es la fuerza de atracción sobre el átomo de hidrógeno, o catión unido a éste; en otras palabras, el enlace es más covalente y por lo tanto, la capacidad de disociarse del ácido es menor. Adicionalmente hay un cambio considerable en las constantes de disociación de los ácidos carboxílicos en disolventes polares, como el DMSO y la DMF, cuando se comparan sus constantes correspondientes en agua. Esto se le conoce como ΔpK por cambio de disolvente, y sus valores son mayores, mientras más larga es la cadena del hidrocarburo que constituye al carboxilato en cuestión^{48,162,163}. Este comportamiento está dado por la incapacidad de estos disolventes apróticos para asociarse, solvatar y estabilizar a estas moléculas mediante interacciones por puentes de hidrógeno, tal y como ocurre en agua.

Por lo anterior, es de esperarse que el ciclohexanobutirato de zinc se disocie en menor grado que el acetato y esto explica porqué la reacción de hidrólisis de este último, es mucho más rápida que la del primero. En este caso no nos referimos a que el mecanismo depende de la disociación de la sal de zinc, sino más bien, a que el ataque nucleofílico de los iones OH^- sobre el Zn (II) se encuentra más favorecido en

el caso de la sal que se disocia en mayor extensión, al quedar desprotegido de la carga negativa que le brinda el anión carboxilato. Todo esto tiene implicaciones importantes, ya que se puede extender a la interacción nanopartícula-carboxilato, de tal forma que esperaríamos que el anión CH_3COO^- interactúe mucho más intensamente que el Ac^- con la superficie del ZnO, y ésto se traduce en una mayor estabilización de tamaños más pequeños de nanopartícula, al evitarse la formación de aglomerados. Una prueba contundente de ésto la podemos encontrar en las mediciones in situ de la distribución de tamaños, utilizando la espectroscopía de dispersión dinámica de luz.

Para tener una idea de lo que representa obtener tamaños de partícula como los que aquí se informan, en dispersión coloidal, se ha incluido una gráfica (ver Figura (4.41)) en la que se han resumido los informes más importantes de tamaño y su distribución (sí es que fue determinada).

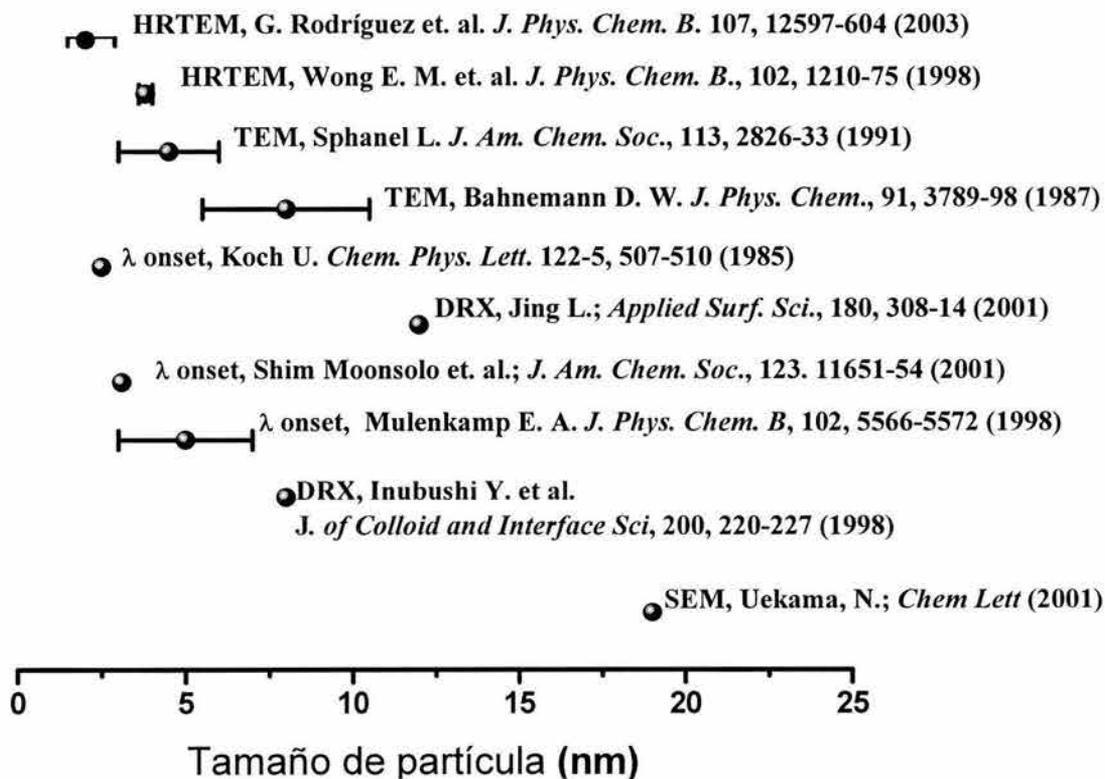


Figura (4.41). Comparación de tamaños y distribución de tamaños de nanopartículas de ZnO, en dispersión coloidal, obtenidas por otros métodos con características similares al nuestro.

Indudablemente esta gráfica nos muestra que no es común obtener dispersiones con tamaños pequeños y distribuciones de tamaños estrechas.

4.2.5.- Dispersión dinámica de luz

En la Figura (4.42) se muestra la distribución de tamaños de partículas, "in situ", en las dispersiones coloidales de nanopartículas de ZnO, obtenidas a partir de ciclohexanobutirato de zinc (2×10^{-4} M) y acetato de zinc (2×10^{-4} M) en DMSO-3% de agua, a 50 °C, por 30 y 12 minutos, respectivamente.

Las distribuciones de tamaño señaladas como **(I)** y **(II)** pertenecen a la dispersión obtenida a partir de CHB, correspondiendo a una distribución bimodal de nanopartículas aisladas con tamaño promedio de 4.8 nm (intensidad 14 %) **(I)** y la segunda 3.8 μ m (intensidad integral = 84 %) **(II)**, ésta última relacionada con grandes aglomerados de nanopartículas. Esta segunda banda es muy intensa, que no significa que la mayor parte de las nanopartículas se encuentren formando parte de estos aglomerados. La luz dispersada en esta medición es directamente proporcional a la masa molecular de estos aglomerados, y ésta a su vez es proporcional al diámetro solvodinámico de la partícula (Φ^3). Por lo tanto, la intensidad no refleja la proporción en masa de ambas distribuciones. Con el propósito de poder comparar, se ha sumado a esta gráfica, la distribución de tamaños (en forma de barras) obtenida a partir de las micrografías de HRTEM para esta misma muestra,. Resulta revelador que ambas distribuciones coinciden muy bien si se tiene en cuenta que en la técnica de HRTEM los diámetros que se miden corresponden al diámetro real del nanocristal; mientras que la dispersión de luz permite estimar las distribuciones de diámetros solvodinámicos, o la suma del tamaño real de nanocristalito, más el aporte al diámetro de las moléculas orgánicas asociadas a la superficie de la nanopartícula. El tamaño aproximado de la molécula de ciclohexanobutirato se puede estimar a partir de cálculos de optimización de geometría molecular, entonces es posible calcular el diámetro real de nanopartícula a partir de las mediciones de dispersión de luz. El tamaño estimado de la molécula de CHB, a partir de cálculos teóricos a nivel HF/STO3-21G(*), es de aproximadamente 1 nm¹¹⁸ (ver Figura (4.43)) que sumándole la distancia del enlace COO-Zn de 0.21 nm da un total de aproximadamente 1.2 nm.

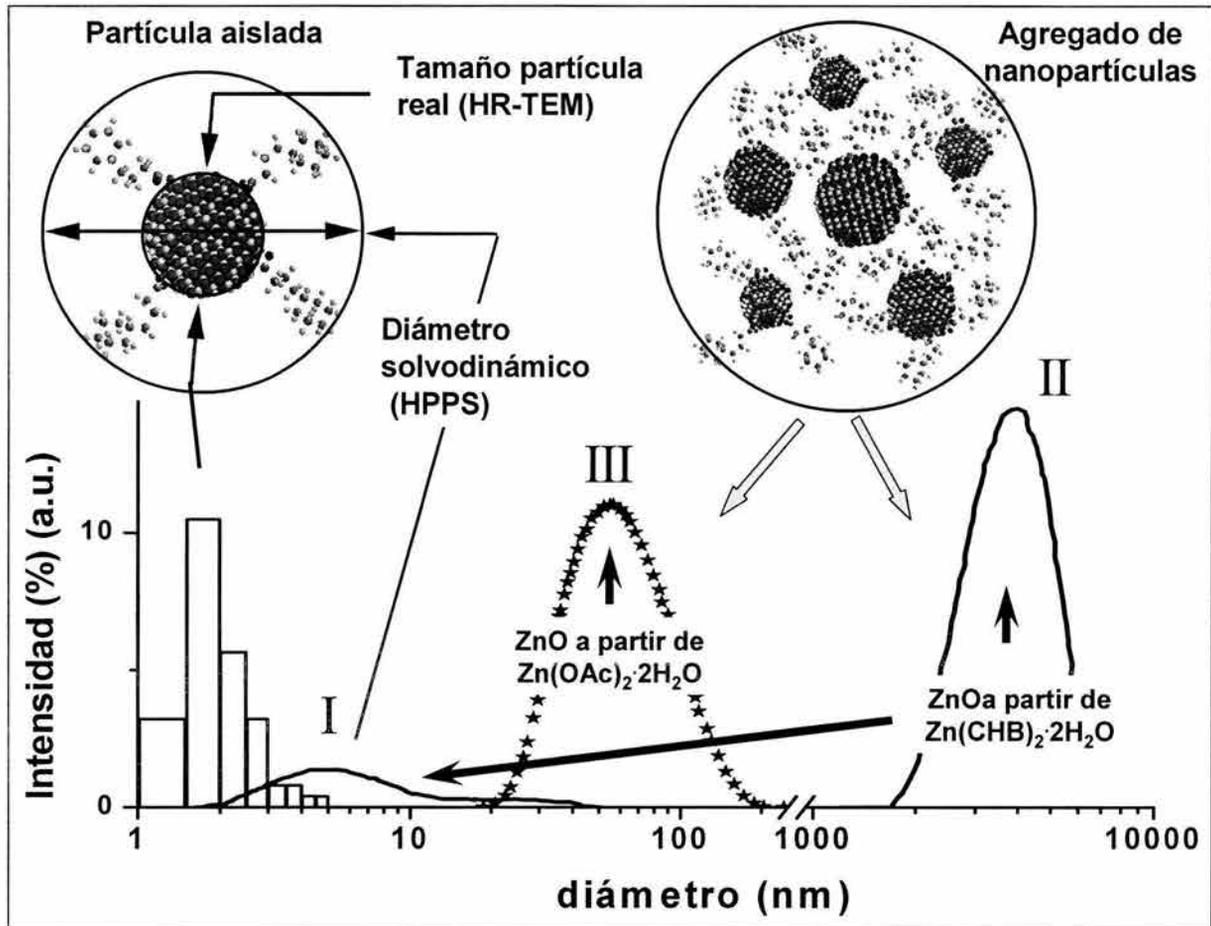


Figura (4.42) Distribución de tamaños de diámetros solvodinámicos en muestras de dispersiones coloidales de nanopartículas de ZnO obtenidas a partir de: ciclohexanobutirato de zinc (2×10^{-4} M) y acetato de zinc (2×10^{-4} M) en DMSO, a 50°C por 30 y 12 minutos, respectivamente, ambas en presencia de 3% de agua. La distribución de tamaños con barras, obtenida por HR-TEM para la muestra de ZnO-CHB, se muestra a modo comparativo. En la parte superior aparecen las representaciones esquemáticas de los diferentes casos de cómo se encuentran las nanopartículas en la dispersión.

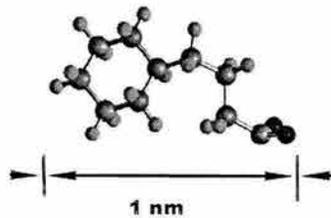


Figura (4.43) Anión ciclohexanobutirato calculado por métodos de optimización de geometría molecular, utilizando la base HF/STO3-21G(*).

Si al valor promedio de diámetro solvodinámico medido por la técnica de dispersión de luz (4.8 nm) se resta dos veces el tamaño de la molécula de CHB (si se asume que a una nanopartícula de ZnO se le adicionan varias moléculas de CHB en el

perímetro de la superficie) entonces el diámetro real esperado sería de $4.8 \text{ nm} - (2 \times 1.2 \text{ nm}) = 2.4 \text{ nm}$ que coincide bien con, el tamaño de 2.16 nm determinado por HR-TEM. De esta forma se corrobora la idea esquemática representada en la parte superior izquierda de la Figura (4.42).

En el caso de la dispersión coloidal obtenida a partir del acetato, solo se observa una distribución monomodal con tamaño promedio de aglomerados de nanocristales de 55.2 nm . Los aglomerados en este caso son del tipo de los que se muestran esquemáticamente en la parte superior derecha de la Figura (4.42).

Estos resultados experimentales ponen en evidencia la baja capacidad del anión acetato para dispersar los aglomerados de nanopartículas. En tanto que, el CHB al interactuar de manera más fuerte con la superficie del óxido, permite minimizar las atracciones entre cúmulos, logrando aislar de manera más eficiente a las nanopartículas, en el seno de la dispersión coloidal. Este es un resultado que consideramos importante, dado que pocas veces en la literatura se muestra evidencias contundentes de la función estabilizadora de los modificadores de superficie. Por otro lado, se tiene una ventaja, con respecto a otros sistemas, que es el hecho de aprovechar al propio anión de la sal de partida como estabilizador de las nanopartículas obtenidas, y evitar el uso de nuevos componentes que impurifican aún más el producto deseado.

4.2.6.- Carga eléctrica superficial

Otra evidencia adicional de la mayor eficiencia del CHB como modificador de superficie, fue la medición del potencial eléctrico sobre la superficie de las partículas, en condiciones idénticas. El potencial medido en las partículas del sistema **ZnO-Ac**, en DMSO, es de $+225 \text{ mV}$, mientras que en el caso del sistema **ZnO-CHB**, fue de $+80 \text{ mV}$. Un potencial positivo en ambos casos indica una deficiente distribución de aniones desde la superficie hacia el seno de la disolución (doble capa eléctrica). Por lo tanto, cierta cantidad de iones positivos (Zn^{2+}), debe estar en equilibrio con la superficie de las nanopartículas tal y como se representa en la Figura (4.44). En este caso, la cantidad de aniones carboxilato que aporta al sistema la sal de partida, no es suficiente para minimizar la carga total que aportan los iones Zn^{2+} .

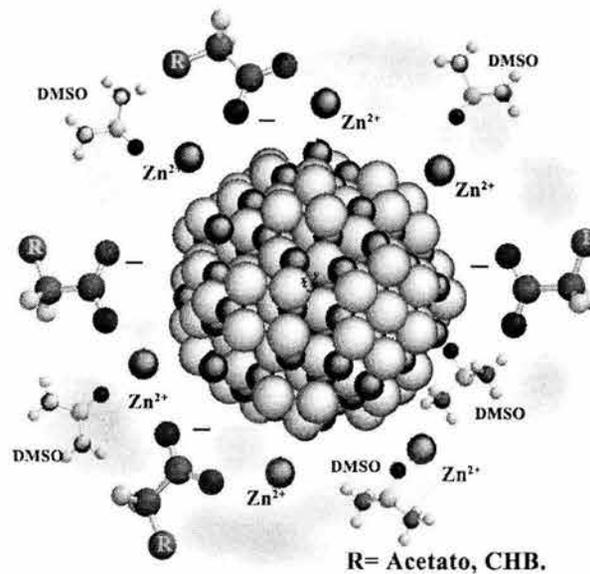


Figura (4.44). Representación esquemática de iones y moléculas en equilibrio con la superficie de nanopartículas de ZnO en DMSO.

Como era de esperarse el valor del potencial en el caso de ZnO-CHB es menor que ZnO-Ac, como resultado de una mayor adsorción del anión ciclohexanobutirato en la superficie de las partículas.

4.2.7.- Depósito de capas nanoestructuradas de ZnO

Durante el proceso de preparación de las dispersiones coloidales de nanopartículas de óxido de zinc, en DMF, se observa un fenómeno que no ocurre en DMSO. Parte de las nanopartículas que precipitan, cuando se utiliza DMF como disolvente, se adhieren a la superficie de los materiales de vidrio y celdas de cuarzo que se usaron durante la síntesis y caracterización. En Figura (4.45) se muestra un recipiente que estuvo en contacto por 2 horas con una dispersión coloidal 1×10^{-3} M de nanopartículas de ZnO, preparadas a partir del acetato de zinc, en DMF-3% H₂O; la dispersión fue retirada y se lavó el recipiente con agua destilada y luego con acetona repetidas veces para secarlo.



Figura (4.45). Recipiente de vidrio con nanopartículas de ZnO adheridas sobre su superficie.

Los primeros en hacer este tipo de observación fueron Liz-Marzan y sus colaboradores^{67,126}. Ellos observaron que cuando preparaban nanopartículas de plata metálica, a partir de AgNO_3 disuelto en DMF, parte de las nanopartículas tienden a adherirse sobre las superficies de cristal. La causa de este fenómeno es aún desconocida. Sin embargo, sus implicaciones son muy importantes para la física y el desarrollo de metodologías para la preparación de capas finas nanoestructuradas. Este resultado permite depositar materiales por el conocido método de inmersión, el cual es muy sencillo, reproducible, económico y accesible a cualquier laboratorio. Aprovechando esta característica de las dispersiones obtenidas en DMF, nos dimos a la tarea de probar su uso para el depósito de capas nanoestructuradas de ZnO, sobre vidrio Corning. Para este fin se utilizó una dispersión con las mismas características de la obtenida en la figura anterior. Dentro del recipiente que contiene el coloide, se introduce la lámina de vidrio desde el inicio del experimento y se expone a la dispersión durante diferentes tiempos. En la figura (4.46), se muestran los espectros de absorción electrónica, en modo de transmisión de una capa, de nanopartículas de ZnO depositada por inmersión, durante diferentes tiempos de exposición.

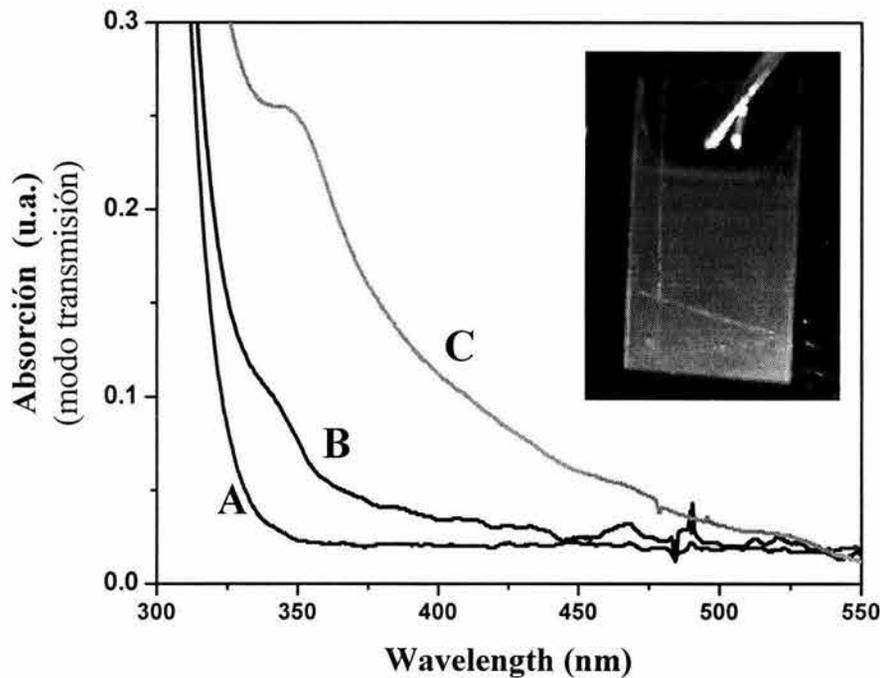


Figure (4.46). La fotografía insertada muestra una capa fina de ZnO, obtenida por inmersión, en una dispersión coloidal preparada en DMF-3% H₂O, a partir de acetato de zinc (1×10^{-3} M), T= 50 °C. Las dimensiones del sustrato de vidrio Corning son 24x30 mm. La gráfica muestra el espectro de absorción electrónica en el UV-visible (modo de transmisión) de: (A) sustrato de vidrio sin ZnO, (B) sustrato de vidrio después de 20 minutos de inmersión en el coloide, (C) sustrato de vidrio después de 1 h, dentro de la dispersión.

Después de 20 minutos, aparece la banda de absorción típica del ZnO, que en este caso tiene un borde de 360 nm, que se encuentra desplazado hacia valores menores de λ , con respecto al ZnO macrocristalino (388 nm), por lo que se puede afirmar que estamos frente a una capa de material nanoestructurado. Bajo estas condiciones, si se aumenta el tiempo de exposición a la dispersión, el grosor de la capa aumenta y crece el tamaño de partícula, obteniéndose un borde de absorción, mucho más desplazado hacia mayores longitudes de onda.

El espesor de las capas depositadas, varía entre 54 nm (para 20 minutos) y 350 nm (para 1 h), para este fin se usó un perfilómetro. En la Figura (4.47), se ilustra un ejemplo de medición del espesor de una capa depositada sobre vidrio *Corning*; el tiempo de exposición del sustrato en este caso fue de una hora.

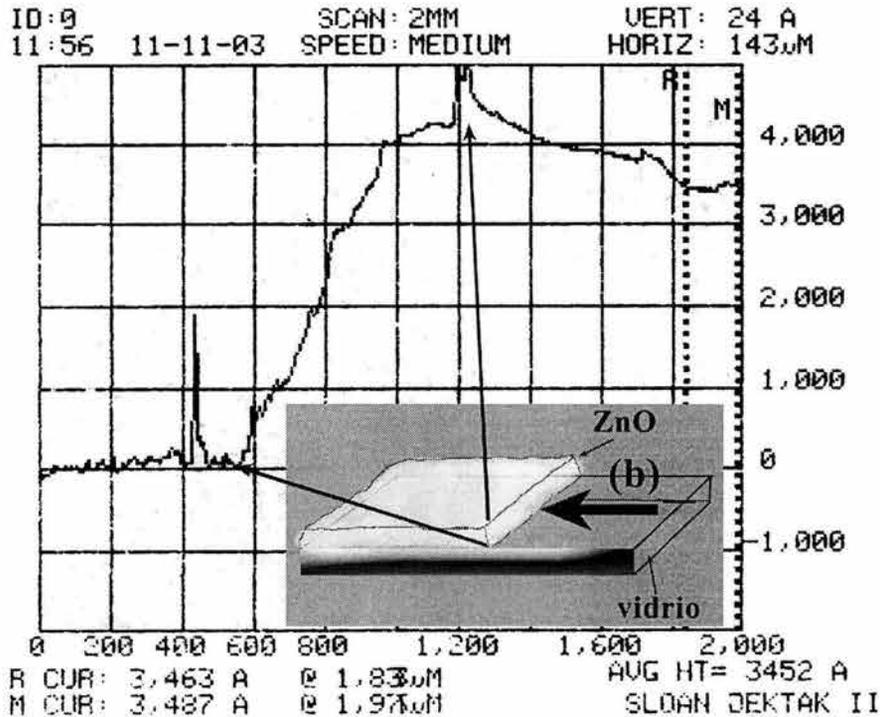


Figura (4.47). La gráfica de altura vs distancia de barrido ilustra la medición del espesor de una capa de ZnO, depositada sobre un sustrato de vidrio *Corning*, por el método de inmersión. El tiempo de exposición fue de 1 h. El esquema dentro de la gráfica ilustra el espesor a que se refiere la medición, así como el borde de capa (b).

No fue posible establecer una relación entre el tiempo de exposición y el espesor medido debido a que las capas obtenidas por esta vía son porosas y de poca adhesión. Esas características imposibilitan obtener un borde de capa muy bien definido (referido como (b) en el esquema insertado en la Figura 4.47) lo cual a su vez, no permite que la medición del espesor sea reproducible.

4.3.- Nanopartículas de sulfuro de bismuto

4.3.1.- Respuesta óptica

Después de añadir el Na_2S , la disolución incolora de nitrato de bismuto, en DMSO, se torna de color rojizo-café y en pocos segundos aparece un precipitado que evidencia la poca estabilidad del Bi_2S_3 coloidal en DMSO, de manera que se decidió utilizar una vez mas al citrato de sodio como modificador de superficie y estabilizador de la dispersión. En la Figura (4.48) se muestran los espectros de absorción de las nanopartículas de Bi_2S_3 modificadas con citrato de sodio y su evolución en el tiempo.

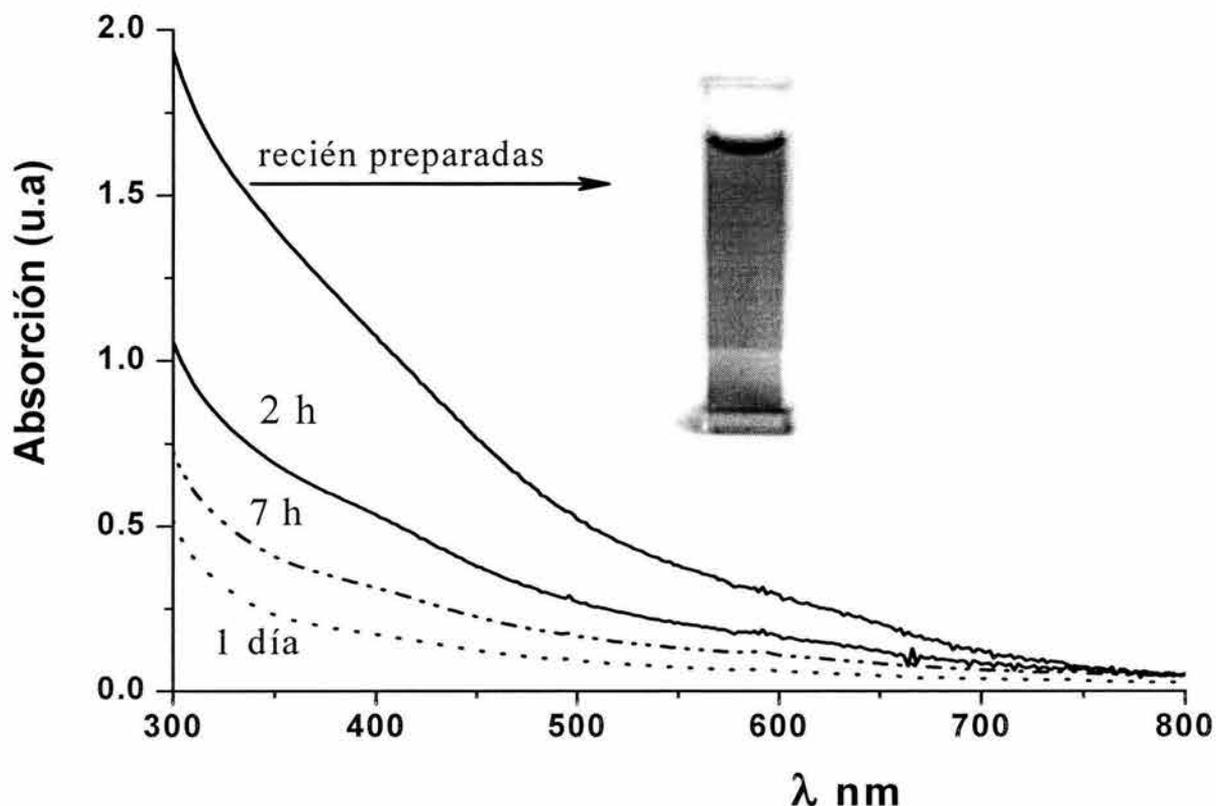


Figura (4.48).- Nanopartículas de Bi_2S_3 en DMSO, 1×10^{-4} M, evolución en el tiempo. Modificador Na_3Cit 1×10^{-4} M.

La disminución de la intensidad conforme pasa el tiempo señala una disminución progresiva de la concentración de las especies (nanopartículas de Bi_2S_3) presentes en la dispersión.

Parecería poco probable que el anión Citrato³⁻ pueda formar complejo con el Bi³⁺, ya que la K_{eq} de este par iónico¹⁶⁴ es del orden de 10^{13} , mientras que el producto de solubilidad del Bi₂S₃ es del orden de 10^{-78} (en disoluciones acuosas), de forma que termodinámicamente no se justifica la disolución del sulfuro. Sin embargo, estos valores no pueden ser extrapolados a un disolvente como el DMSO, debido a que no se pueden descartar otros equilibrios químicos tales como la formación de complejos de Bi³⁺ con DMSO. No obstante, hay una buena evidencia de ello y es que el nitrato de bismuto se hidroliza en agua para formar el oxihidróxido correspondiente de bismuto⁸⁸, proceso que no ocurre cuando se emplea DMSO como medio de dispersión.

La disolución de las nanopartículas de Bi₂S₃ está ocurriendo asistida por la luz. Cuando la síntesis se realiza protegiendo el sistema de la luz ambiental, la dispersión se mantiene estable por más de 2 meses, lo que indica que está relacionado a un fenómeno de foto-degradación, que también se ha informado anteriormente en sulfuros semiconductores como el CdS¹⁶⁵. La foto-degradación tiene se lleva a cabo mediante la formación del radical S[•], con la participación de un fotón, y en ella ocurre subsecuentemente la oxidación del anión S²⁻ a SO₄²⁻, según la siguiente ecuación¹⁶⁶:



Este fenómeno ocurre de igual forma en condiciones anaeróbicas, por lo que el agua presente en el sistema desempeña un papel importante en este proceso. Sin embargo, si se preparan nanopartículas de Bi₂S₃ en un medio acuoso, son estables, aún en presencia de luz y no se observa ningún proceso de fotodegradación.

La Figura (4.49) muestra una comparación de los espectros de absorción de nanopartículas sintetizadas en DMSO y en agua, donde puede observarse un ligero corrimiento hacia el azul en el caso de las nanopartículas obtenidas en agua, lo que habla de un tamaño de partícula promedio un poco menor que en las obtenidas en DMSO.

La presencia de nanopartículas más estables y más pequeñas en agua pareciera que hace posible descartar cualquier ventaja de las preparaciones en DMSO, no obstante, los resultados de la caracterizaciones por microscopía nos permiten ver las ventajas de este sistema.

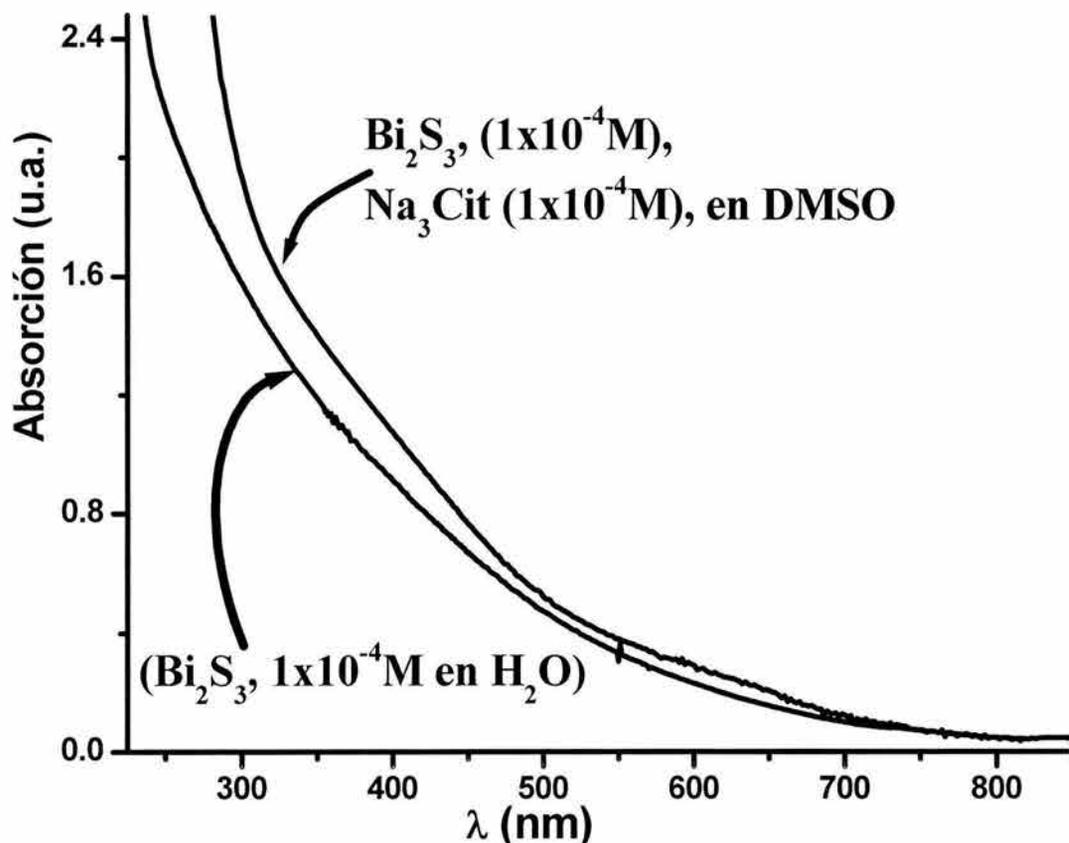


Figura (4.49).- Comparación de nanopartículas de Bi_2S_3 (1×10^{-4} M), obtenidas a partir de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{S} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ en agua y en DMSO. En el caso de DMSO, se utilizó citrato de sodio (1×10^{-4} M) como estabilizador.

4.3.2.- Microscopía electrónica de transmisión

En las Figuras (4.50) y (4.51) se muestran micrografías y las distribuciones de tamaño representativas de nanopartículas de Bi_2S_3 (1×10^{-4} M), en DMSO (en presencia de citrato de sodio, 1×10^{-4} M) y, en H_2O (sin citrato), respectivamente. Tal y como esperábamos, en concordancia con la respuesta óptica de ambos sistemas, las nanopartículas obtenidas en agua exhiben un tamaño promedio ligeramente menor (3.4 nm) que las obtenidas en DMSO (4.9 nm). La distribución de tamaños en agua es considerablemente más ancha (± 2.4 nm) con relación a la del DMSO (± 0.91 nm).

No se encontró en la literatura, informes acerca de nanopartículas de Bi_2S_3 tan pequeñas y con una distribución que tienda a ser cuasi-monodispersa, como la que aquí se presenta.

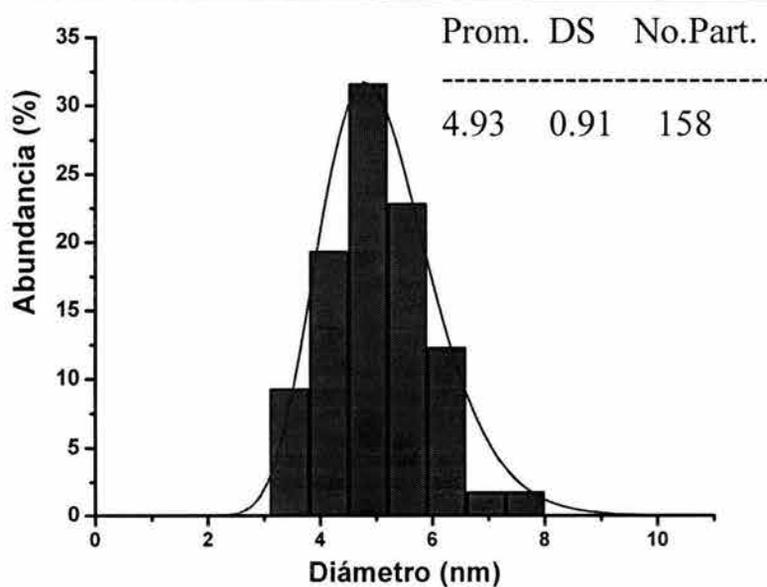
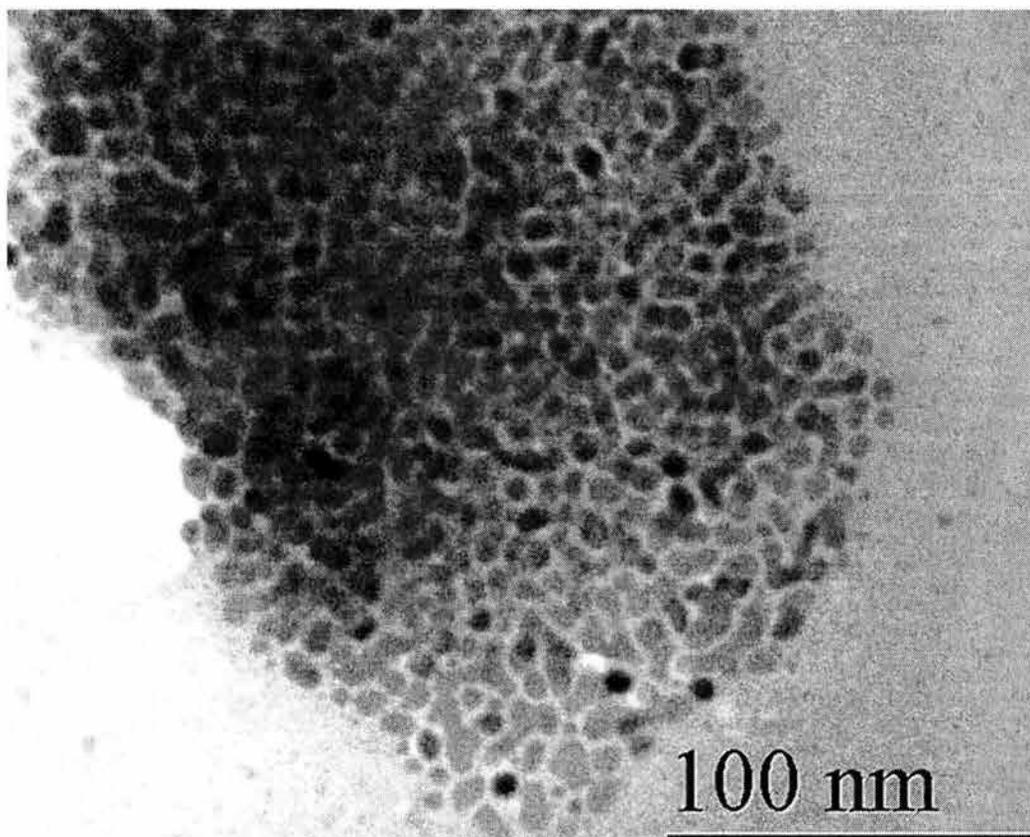


Figura (4.50). Micrografía de TEM de baja resolución, de nanopartículas de Bi_2S_3 (1×10^{-4} M), en DMSO en presencia de citrato de sodio (1×10^{-4} M), protegida de la luz. El estudio se realizó después de 8 días de preparada. En la gráfica se ilustra la distribución de tamaños de partícula en esta muestra.

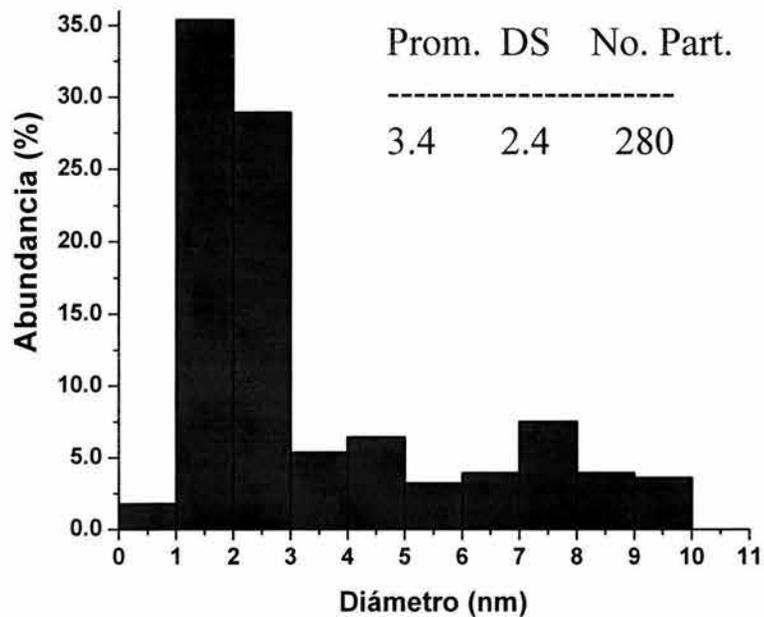
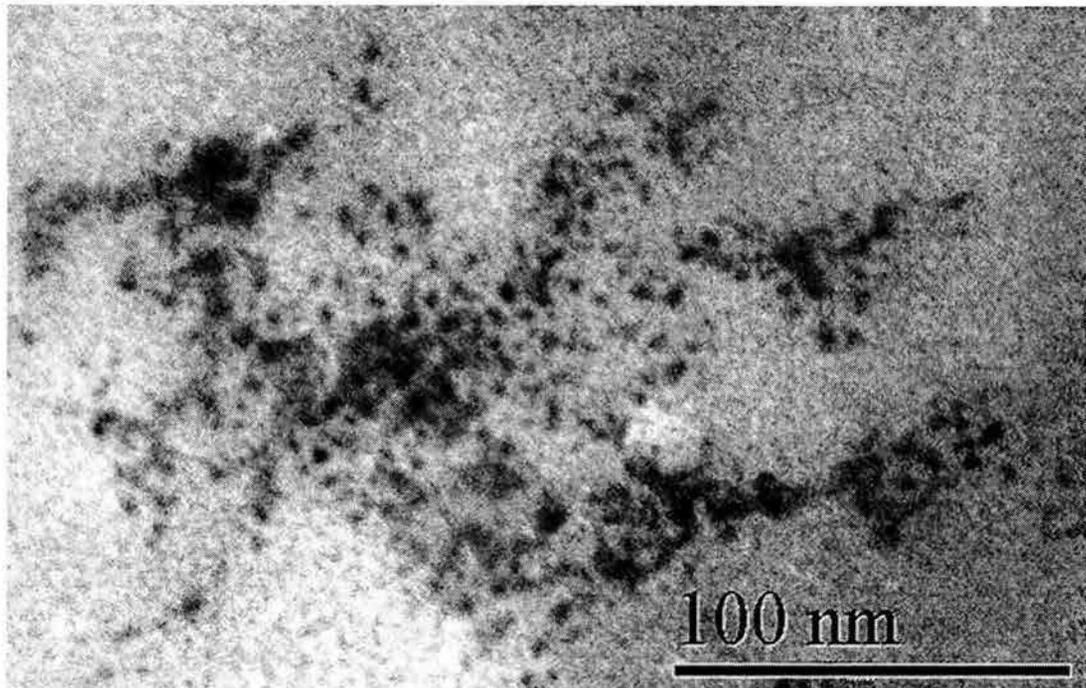


Figura (4.51). Micrografía de TEM en baja resolución, de nanopartículas de Bi_2S_3 (1×10^{-4} M), en H_2O . El estudio se realizó después de 8 días de preparada. La gráfica ilustra la distribución de tamaños de partícula en esta muestra.

Un estudio estructural, de las nanopartículas de Bi_2S_3 se efectuó utilizando la técnica de HR-TEM. En la Figura (4.52) y (4.53), se muestran micrografías representativas, de nanopartículas de Bi_2S_3 obtenidas en DMSO. Los valores de distancias interplanares, obtenidos por el procesamiento de estas imágenes, permiten

corroborar inequívocamente, la presencia de Bi_2S_3 ortorrómbico, tipo bismutinita (JCPDS # 751306).

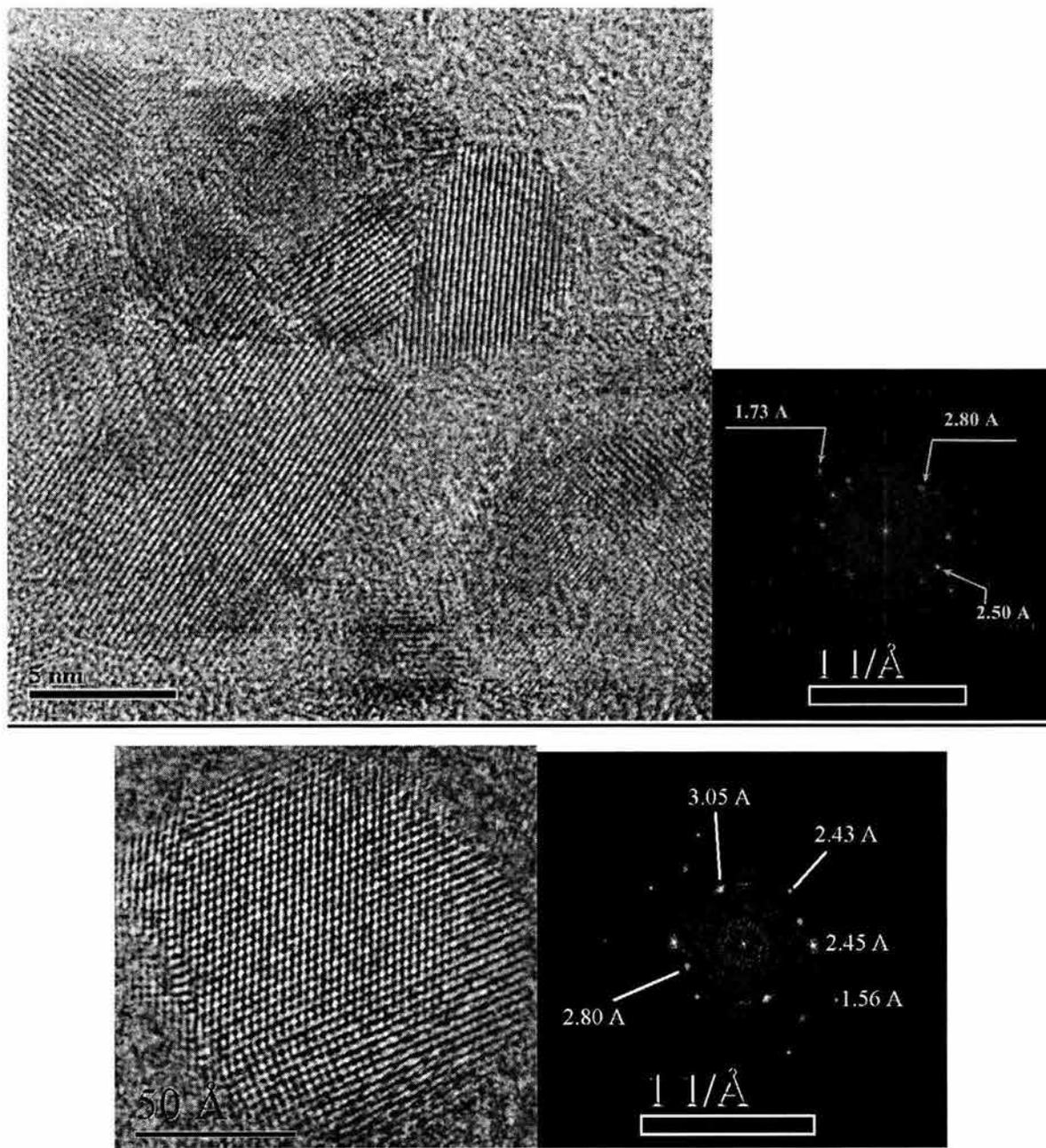


Figura (4.52) Micrografías de HR-TEM y sus correspondientes transformada de Fourier, de nanopartículas de Bi_2S_3 (1×10^{-4} M), obtenidas en DMSO, en presencia de citrato de sodio (1×10^{-4} M).

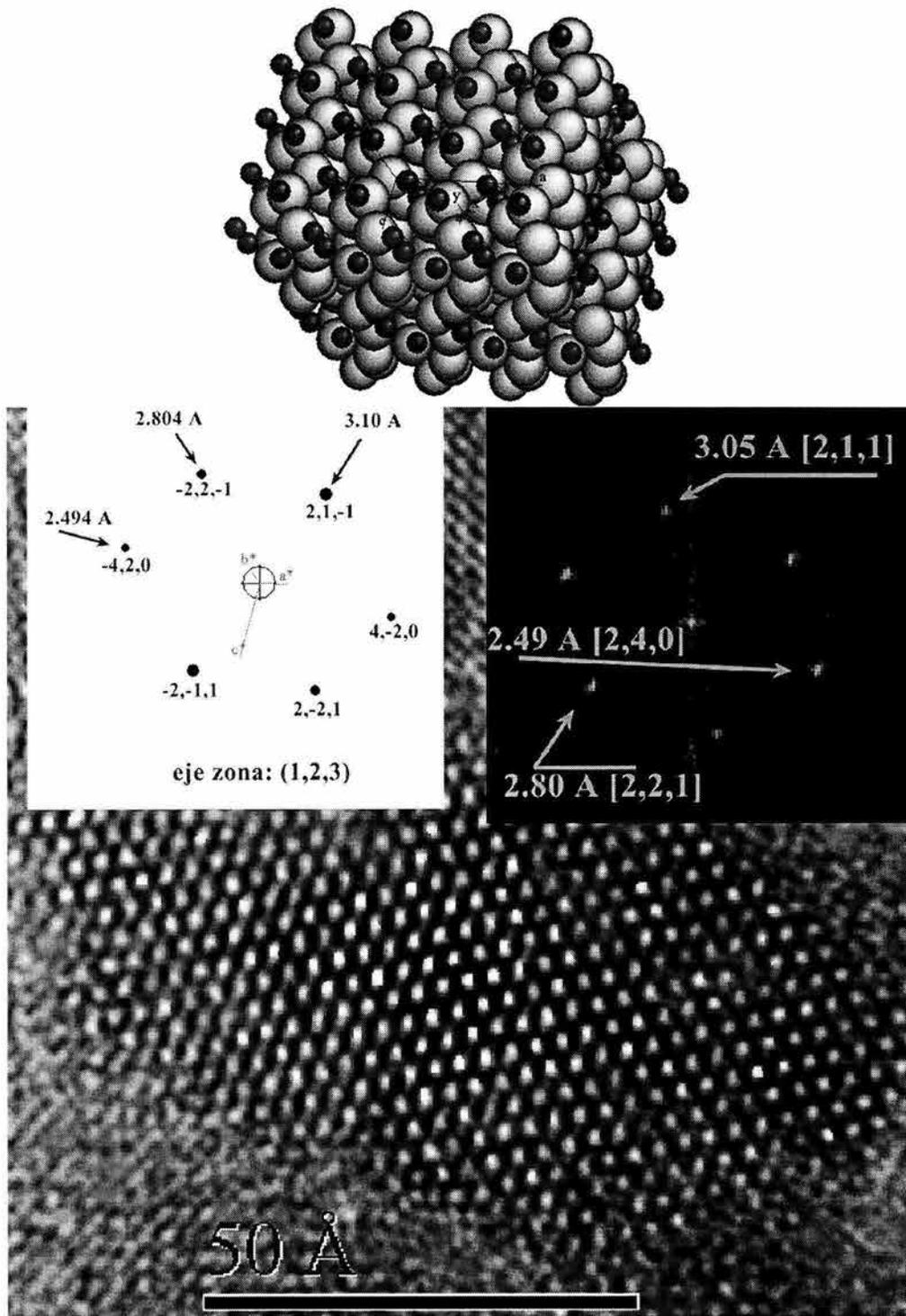


Figura (4.53). Micrografía de una nanopartícula aislada de Bi_2S_3 y su patrón de difracción electrónica (parte superior derecha). También se muestra el patrón de difracción simulado en la parte superior izquierda.

4.3.2.-Carga superficial

Los resultados de las mediciones de la carga de las nanopartículas de Bi₂S₃ tanto en agua como en DMSO se muestran en la Figura (4.54). Cuando se realiza la síntesis en DMSO en ausencia del citrato de sodio, las partículas exhiben una carga negativa de -160 mV (ver Figura (4.54 C)). Esto puede adjudicarse a la absorción de aniones tales como OH⁻ y NO₃⁻, en la superficie de las partículas. El OH⁻ proviene de la interacción DMSO-H₂O, como ya se ha mencionado anteriormente. Al añadir citrato a las nanopartículas preparadas en DMSO, la carga eléctrica negativa se incrementa considerablemente, con respecto al sistema que no lo contiene (ver Figura (4.54 B)). Este aumento de carga debe aumentar considerablemente las fuerzas repulsivas entre partículas, lo que explicaría porque el coloide es más estable en estas condiciones.

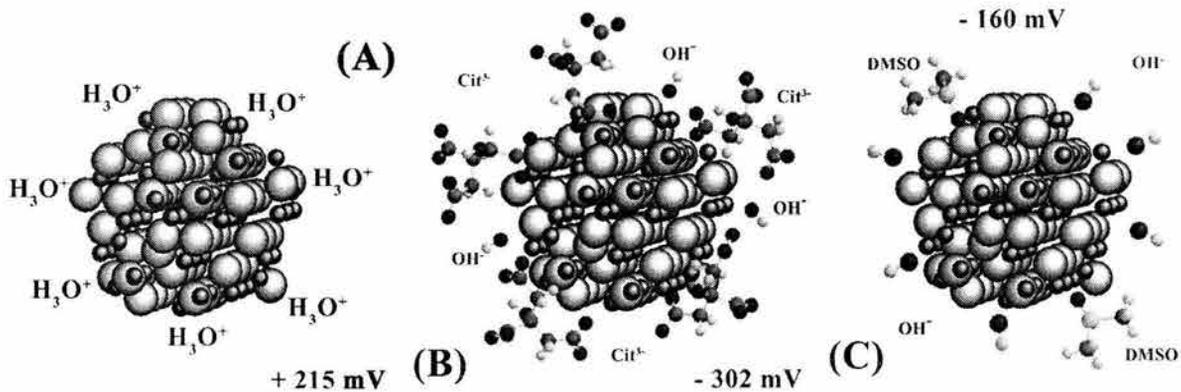
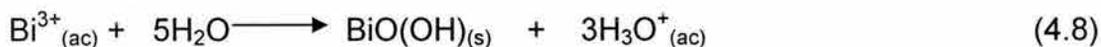


Figura (4.54). Valor del potencial superficial (carga superficial) y representación esquemática de las nanopartículas de sulfuro de bismuto, obtenidas en diferentes condiciones. **A)** Bi₂S₃ (1x10⁻⁴ M) en H₂O, **B)** Bi₂S₃ (1x10⁻⁴ M) en DMSO en presencia de citrato de sodio (1x10⁻⁴ M), **C)** Bi₂S₃ (1x10⁻⁴ M) en DMSO sin citrato de sodio.

En el caso de las nanopartículas preparadas en agua puede notarse una situación esencialmente diferente, en este caso la carga del coloide es positiva, lo cual sólo sería explicable por la absorción de iones H₃O⁺ en la superficie de las partículas. Para probar esa hipótesis se midió el pH en la dispersión coloidal preparada en agua resultando ser igual a 4.5, lo que revela la presencia de estos iones en el medio. Un pH ácido en este caso debe ser resultado de la hidrólisis de la sal de bismuto en agua según⁸⁸:



CONCLUSIONES

1. Se cuenta con una metodología general de síntesis de nanopartículas metálicas y semiconductoras en dispersión coloidal. Estas rutas de síntesis constituyen un aporte para la síntesis de coloides con tamaños de partícula menores o iguales a 4 nm y con distribuciones de tamaños estrechas dado que son vías sencillas, limpias y reproducibles. Esta es la mayor contribución de esta investigación.
2. Se encontró una vía de síntesis novedosa, sencilla y reproducible para la obtención de nanopartículas de **Ag** metálica en dispersión coloidal. El método consiste en disolver un carboxilato de plata como el Ag(ethex) en DMSO en presencia de un agente estabilizador (citrato de sodio).
3. El comportamiento óptico de las nanopartículas de plata en DMSO, muestra que las dispersiones son estables, por mas de cuatro meses.
4. Las dispersiones de nanopartículas de plata en DMSO estabilizadas con citrato de sodio, tienen una distribución promedio de tamaños de 4.4 ± 1.2 nm de acuerdo a los estudios realizados utilizando la técnica de HR-TEM.
5. La interacción de las nanopartículas de plata estabilizadas en DMSO, con óxido nítrico, indican la reducción catalítica de este contaminante atmosférico.
6. El método de síntesis propuesto se extendió al depósito de plata nanoestructurada sobre sustratos sólidos, en polvo como óxido de aluminio, óxido de zirconio y kaolinita; los compositos resultantes pueden ser usados en procesos catalíticos.
7. Se encontró una vía de síntesis novedosa, sencilla y reproducible para la obtención de nanopartículas de ZnO en dispersión coloidal. En este caso, el método se reduce a la disolución de un carboxilato de zinc (acetato o ciclohexanobutirato), en un solvente orgánico polar (DMSO o DMF). La reproducibilidad del sistema depende del contenido de agua, por lo cual su concentración se fija en 3%. El método se puede aplicar para la síntesis de nanopartículas de otros óxidos metálicos como son: CuO, Fe₃O₄, MnO₂.
8. Las dispersiones coloidales de nanopartículas de ZnO en DMSO presentan tamaño promedio de partícula de 2.19 ± 0.7 nm (cuando se parte de ciclohexanobutirato de zinc (2×10^{-4} M)) y de 3.0 ± 0.5 nm (cuando se parte de

- acetato de zinc (2×10^{-4} M)), medidos de la caracterización realizada por HR-TEM.
9. Las dispersiones coloidales de nanopartículas de ZnO (2×10^{-4} M) en DMSO, obtenidas a partir de ciclohexanobutirato de zinc y de acetato de zinc, son estables al menos durante dos meses, mientras que en DMF las nanopartículas son poco estables y tienden a precipitar en una semana.
 10. La caracterización de nanopartículas de ZnO (2×10^{-4} M) en DMSO, obtenidas a partir de ciclohexanobutirato de zinc y de acetato de zinc, utilizando técnicas como: la absorción y emisión electrónica en el UV-visible, dispersión dinámica de luz, potencial de las partículas y difracción de rayos-X indican, la mayor eficiencia del anión **CHB** respecto al **Ac**, como modificador de superficie de las nanopartículas de ZnO.
 11. Las nanopartículas de ZnO obtenidas en un disolvente como la DMF, permiten depositar ZnO nanoestructurado sobre sustratos como el vidrio *Corning*.
 12. Se obtuvieron dispersiones coloidales de nanopartículas de Bi₂S₃ en DMSO. El método consistió en hacer reaccionar una sal de Bi³⁺ (Bi(NO₃)₃·5H₂O) con Na₂S en DMSO. Las nanopartículas de Bi₂S₃ obtenidas presentan una distribución de tamaños de 4.3 ± 0.9 nm. Las dispersiones coloidales son estables durante meses, cuando se usa al citrato de sodio como estabilizante y se protegen de la luz.
 13. Las dispersiones coloidales de Bi₂S₃ en agua son estables y no exhiben fotodegradación; sin embargo, su distribución de tamaños es polidispersa en comparación con las estabilizadas con citrato de sodio en DMSO.

PERSPECTIVAS

En la presente tesis se proponen nuevas rutas de síntesis de nanopartículas en dispersión coloidal de materiales tales como plata, óxido de zinc y sulfuro de bismuto; sin embargo estos novedosos resultados han dado lugar a nuevas interrogantes, las cuales no todas han podido ser resueltas. Es por ello que se proponen las siguientes investigaciones a futuro:

- Consideramos muy importante abundar experimentalmente, con mayor profundidad, en los mecanismos de reacción relacionados con los procesos de formación de las nanopartículas de los materiales que se han obtenido. Esto permitiría tener un control mas adecuado de la nucleación y crecimiento de las partículas.

- Evaluar las propiedades catalíticas de las nanopartículas de plata depositadas sobre diferentes sustratos sólidos. Esto permitiría aproximar nuestros materiales a aplicaciones practicas en procesos industriales como la conversión catalítica de contaminantes.

- Completar el estudio de obtención y caracterización de capas nanoestructuradas de ZnO de manera que sea posible evaluar las condiciones más adecuadas para obtener capas de gran calidad con potenciales aplicaciones en dispositivos tales como sensores de gases, electrodos transparentes, y otras más.

- Estudiar la preparación de capas nanoestructuradas de Bi_2S_3 a partir de las dispersiones coloidales en DMSO para evaluar la posibilidad de su uso en dispositivos fotoconvertidores.

ANEXO I.

Cálculo de las características de la dispersión coloidal de plata (tabla 4.2)

Para realizar un cálculo más preciso de las características de la dispersión coloidal de plata, se tomó en cuenta la distribución de tamaños de partícula obtenida por HR-TEM. Teniendo en consideración que las partículas son aproximadamente esféricas y, que la superficie (S_i) y el volumen (V_i) de una esfera pueden ser calculadas en función del diámetro d_i :

$$S_i = \pi d_i^2$$

$$V_i = \pi d_i^3 / 6$$

a partir de estas expresiones se puede obtener la relación superficie/volumen para cada diámetro $(S/V)_i$, el cual está dado por: $(S_i/V_i) = (S/V)_i = 6/d_i$. La relación superficie/volumen total $(S/V)_T$ es igual a la sumatoria de cada una de las contribuciones $(S/V)_i$ multiplicada por la fracción de partículas f_i con diámetro d_i según la expresión:

$$(S/V)_T = \sum_i f_i (S/V)_i$$

donde $f_i = n_i/n_T$; siendo n_i , el número de partículas con diámetro d_i ; n_T es el número total de partículas.

El número de partículas por unidad de volumen (N_p) en una dispersión coloidal depende de la concentración y de la distribución de tamaños de partícula. Como se parte de una disolución que tiene una concentración inicial de plata de 1×10^{-4} M entonces, la masa de plata metálica (asumiendo que la reacción de reducción: $\text{Ag}^+ + 1e \rightarrow \text{Ag}^0$, es cuantitativa) en 50 mL (volumen final utilizado) es de 5.4×10^{-4} gr (el peso atómico de la plata = 107.87 gr/mol) y, dividiendo entre la densidad de la plata metálica (10.5 gr/cm^3), ocuparían un volumen total (V_{Ag}) de $5.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$. Este volumen correspondería al volumen de una esfera compacta de plata con diámetro igual a 0.046 cm.

A partir de la distribución de tamaños obtenida por HR-TEM, podemos calcular el volumen de cada partícula (V_i) con diámetro d_i , de manera que al dividir V_{Ag} entre V_i y multiplicar por la fracción correspondiente (f_i) obtenemos el número de partículas para cada diámetro. La sumatoria del número de partícula por fracción (dividida entre

el volumen de la dispersión, 50 mL) nos daría el número total de partículas N_p en la dispersión, de acuerdo con:

$$N_p[\text{part/mL}] = (1/50) \sum_i f_i (V_{Ag}/V_i)$$

Para el calcular el número de átomos en la superficie se debe partir de que la plata cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras con cuatro átomos por celda unidad y posee un parámetro de red igual a 0.408 nm. Cada cara de la celda tiene una superficie de $1.664 \times 10^{-19} \text{ m}^2$, y expone en la superficie 2 átomos por celda. Debido a que conocemos el número de átomos totales N_T (3.01×10^{18}), entonces el porcentaje de átomos superficiales (N_s) es:

$N_s = (n_s/N_T) \times 100$; donde n_s es el número de átomos en la superficie que se puede obtener a partir de la relación:

$$n_s = \sum_i [(\pi d_i^2) f_i / 1.664 \times 10^{-19}] \quad (2)$$

en esta relación el término πd_i^2 corresponde con la superficie de una esfera con diámetro d_i .

REFERENCIAS

- ¹ Comunicación Social: *México Paradigma de Riqueza y Destrucción*. Programa Nacional de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), sept. **2002**.
- ² Manahan, S. E. *Environmental Chemistry*. 4th Ed. Willard Grant Press, Boston. **1984**. Ch. 12. p. 336.
- ³ Kalyanasundaram, K.; Borgarello, E.; Duonghong, D. ; Gratzel, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 646.
- ⁴ Richard Feynman. *There is plenty of room at the bottom*. Conference at the annual meeting of the American Physical Society at the California Institute of Technology (Caltech). Dec. 29th, **1959**.
- ⁵ Véase la sección especial en: *Science*. **1991**, 254, pp. 1277, 1300, 1302, 1304, 1306, 1312,1319,1326 y 1335.
- ⁶ Drexler, K. E. *Engines of Creation*. Oxford: Oxford University Press, **1986**.
- ⁷ Efros, Al. L.; Rosen, M.. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 475.
- ⁸ Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4403.
- ⁹ Weller, H. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* **1993**, 32, 41.
- ¹⁰ Ch, Kittel. "*Introducción a la física del estado sólido*", tercera edición, editorial Reverté, **1998**, Cap 8, p. 242.
- ¹¹ Wang, Y.; Herron, N. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 525.
- ¹² Brus, L. E. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2555.
- ¹³ Everett, D. H. *Basic Principles of Colloid Science*. Royal Soc. of Chem. Paperbacks, **1998**. Cap II. pp 19.
- ¹⁴ Buffat, Ph.; Borel, J-P. *Physical Review A.* **1976**, 13, 2287.
- ¹⁵ Goldstein, A. N.; Echer, C. M.; Alivisatos, A. P. *Science*. **1992**,256, 1425.
- ¹⁶ van de Hulst, H. C. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publications, Inc. New York 1981. Part II; Chapter 9.
- ¹⁷ Penndorf, R. B. *J. Opt. Soc. Am.* **1962**, 52, 896.
- ¹⁸ Henglein, A.. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5471.
- ¹⁹ MieTab version 6.38 para *Windows*; desarrollado por August Miller **1998**.
- ²⁰ Johnson, P. B.; Christy, R. W. *Phys. Rev. B.* **1972**, 6, 4370.
- ²¹ Israeachvili, J.N. *Intermolecular and Surface Forces. With Applications to Colloidal and Biological Systems*. Academic Press, Inc; San Diego, CA 92101. **1985**. Cap. 9, p. 111.
- ²² Hunter, R. H. *Introduction to Modern Colloid Science*. Oxford University Press Inc, Oxford, OX2 6DP, **1996**. p. 262.
- ²³ La Mer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847.
- ²⁴ La Mer, V. K. *Ind. Ing. Chem.* **1952**, 44, 1270.
- ²⁵ Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 545.
- ²⁶ Wang, W.; Chen, X.; Efrima, S. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 7238.
- ²⁷ Henglein, A.; Giersig, M. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, 103, 9533.

-
- ²⁸ Toshima, N.; Wang, Y. *Lagmuir*. **1994**, *10*, 4574.
- ²⁹ Malinsky, M. D.; Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1471.
- ³⁰ Toral, T. *Fisicoquímica de Superficies y Sistemas Dispersos*. Eds. Urmo. Bilbao. **1973**, p. 127.
- ³¹ Hiemenz, C. P. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 2nd Ed. Marcel Dekker Inc. New York. **1986**.
- ³² Holey, J. Oxidation of Sulphoxides and Sulphones, In *The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides*; Patai, S.; Rappoport, Z.; Stirling, C, (Eds). Wiley. New York. **1988**, p. 969.
- ³³ Schultz, G.; Hargittai, I. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4966.
- ³⁴ Zhou, X.; Krauser, J. A.; Tate, D. R.; VanBuren, A. S.; Clark, J. A.; Moody, P. R.; Liu, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16822.
- ³⁵ Reichardt, C. *Solvents and Solvents Effects in Organic Chemistry*. VCH; New York; NY 10010-4606, USA. **1997**, p137.
- ³⁶ Ascenzi, P.; Frutero, R.; Ercolani, C.; Monacelli, F. *Analysis*. **1996**, *24*, 318.
- ³⁷ Li, H.; Liu, D-Z.; Wang, F-A. *J. Chem. Eng. Data*. **2002**, *47*, 772.
- ³⁸ Gennaro, A. R. *Remington Farmacia*. 19th Ed; Médica Panamericana. **1998**, p 366.
- ³⁹ Barton, A. F. M. *Chem. Rev.* **1975**, *75*, 731.
- ⁴⁰ Hildebrand, J. H. *Chem. Rev.* **1949**, *44*, 37.
- ⁴¹ Allen, H. C.; Gragson, D. E.; Richmond, G. L. *J. Phys. Chem. B*. **1999**, *103*, 660.
- ⁴² Mizuno K.; Imafuji, S., Ochi, T.; Ohta, T.; Maeda, S. *J. Phys. Chem. B*. **2000**, *104*, 11001.
- ⁴³ Calligaris, M.; Carugo, O. *Coordination Chemistry Reviews*. **1996**. *153*, 83.
- ⁴⁴ Garcia, B.; Alcalde, R.; Leal, J. M.; Matos, J. S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1115.
- ⁴⁵ Visser, C.; Somsen, G. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1719.
- ⁴⁶ Rajasekhar, P.; Reddy, K. S. *Thermochim. Acta* **1987**, *17*, 379.
- ⁴⁷ Catalán, J.; Díaz, C.; García-Blanco, F. *J. of Org. Chem.* **2001**, *66*, 5846.
- ⁴⁸ Bordwell, F. G. *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456.
- ⁴⁹ Jolivet, J. P.; Henry, M. *Metal Oxides Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State*. John Wiley & Sons Ltd: U.K., **2001**; p 25.
- ⁵⁰ Antelman, M. S. *Encyclopedia of Chemical Electrode Potentials*. Plenum Press, New York. **1982**, p 250.
- ⁵¹ Yu, J. Y.; Schreiner, S.; Vaska, L. *Inorg. Chim. Acta*. **1990**, *170*, 145.
- ⁵² McGarry, F. P.; Jockusch, S.; Fujiwara, Y.; Kaprinidis, A. N.; Turro, J. N. *J. Phys. Chem. A*. **1997**, *101*, 764.
- ⁵³ Ivy, L. R.; Hafez, M. A.; Abelt, J. C. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6415.
- ⁵⁴ Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*. 2nd Ed. Butterworth Heinemann, Oxford. **1997**, p. 1176.
- ⁵⁵ Sington, A. *Atlas Universal*. Círculo de Lectores. Barcelona. **2000**, p. 74.
- ⁵⁶ Wen Jen, H. *Catalysis Today*. **1998**, *42*, 37.

-
- ⁵⁷ Nie, S.; Emory, S.R. *Sciences*. **1997**, 275, 1102.
- ⁵⁸ Hill, J. *Colloidal Silver. A Literature Review. Medical Uses, Toxicology & Manufacture*. 2nd Ed. Clear Springs Press. Rainier Washington (**2000**).
- ⁵⁹ Creighton, J.; Blatchford, C.; Albrecht, M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1979**, 75, 790.
- ⁶⁰ Shirtcliffe, N.; Nickel, U.; Schneider, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 211, 122.
- ⁶¹ Enustun, B. V.; Turkevich, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3317.
- ⁶² Turkevich, J.; Stevenson, P. S.; Hillier, J. *Discussions Faraday Soc* , **1951**, 11, 58.
- ⁶³ Pecsok, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2862.
- ⁶⁴ Van Hyning, D. L.; Klemperer, W. G.; Zukoski, C. F. *Langmuir* **2001**, 17, 3120.
- ⁶⁵ Earl Davis, R.; Bromels, E.; Kibby, C. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 885.
- ⁶⁶ Kamat, P. V.; Flumiani, M.; Hartland, G. V. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 3123.
- ⁶⁷ Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M. *Langmuir* **1999**, 15, 948.
- ⁶⁸ Vasan, H. N.; Rao, C. N. R. *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1755.
- ⁶⁹ Ayyappan, S.; Srinivasan Gopalan, R.; Subbana, G. N.; Rao, C. N. R. *J. Mater. Res.* **1997**, 12, 2, 398.
- ⁷⁰ Chand, R. Química. 4^{ta} Edición, McGRAW-HILL Interam. México, SA de C. **1992**. Cp 20, p. 251
- ⁷¹ Fuente: INEGI, Estadísticas de la Industria Minero-Metalúrgica, 2002.
- ⁷² (P-1) Tamatani, M.; Koike, H.; Okumura, M.; Albessard, K.; Matsuda, N. *United States Patent N^o- 5,893,999*, **1999**. (P-2) Shouji, M.; Katono, H.; Ogihara, T.; Sakagami, T.; Tanegashima, O. *United States Patent N^o- 6,180,224*, **2001**. (P-3) Pradhan, A.; Ramchandra, V.; Nagabhatla, S.; Surendranath, R.; Nirmalya, S.; Uma, R.; Turaga, S.; Rama, P. *United States Patent N^o- 6,177,374*, **2001**. (P-4) Addiego; W. P. *United States Patent N^o- 6,109,095*, **2000**. (P-5) Akinmade, A. O. *United States Patent N^o- 6,017,982*, **2000**. (P-6) Tamatani, M.; Koike, H.; Okumura, M.; Albessard, K.; Matsuda, N. *United States Patent N^o- 5,893,999*, **1999**.
- ⁷³ Hu, Z.; Chen, S.; Peng, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 182, 457.
- ⁷⁴ Sang, B.; Konagai, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, 602.
- ⁷⁵ Villasenor, J.; Mansilla, H. D. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, 93, 205
- ⁷⁶ Spanhel, L.; Anderson, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2833.
- ⁷⁷ Monticone, S.; Tufeu, R.; Kanaev, A. V. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 2854.
- ⁷⁸ Bahnemann, D. W.; Kormann, C.; Hoffmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3789.
- ⁷⁹ Ortiz, A.; Falcony, C.; Hernandez A., J.; García, M.; Alonso, J.C. *Thin Solid Films.* **1997**, 293, 103.
- ⁸⁰ Audebrand, N.; Auffrédic, J-P.; Louër, D. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2450.
- ⁸¹ Kobayashi, K.; Matsubara, T.; Matsushima, S.; Shirakata, S.; Isomura, S.; Okada, G. *Thin Solid Films.* **1995**, 266, 106.
- ⁸² Carnes, C. L.; Klabunde, K. J. *Langmuir* **2000**, 16, 3764.
- ⁸³ Meulenkamp, E. A. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 5566.
- ⁸⁴ Hu, Z.; Oskam, G.; Searson, P.C. *Journal of Colloid and Interface Science.* **2003**, 263, 454.

-
- ⁸⁵ Pesika, N. S.; Hu, Z.; Stebe, K. J.; Searson, P. C. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 6985.
- ⁸⁶ Wong, E. M.; Hoertz, P. G.; Liang, C. J.; Shi, B.-M.; Meyer, G. J.; Searson, P. C. *Langmuir.* **2001**, *17*, 8362.
- ⁸⁷ Bismuth Institute, <http://www.bismuth.be>
- ⁸⁸ Briand, G. G.; Burford, N. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2601.
- ⁸⁹ Krebs, H. *Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry*; McGraw-Hill: London, **1968**.
- ⁹⁰ Cantarero, A.; Martinez-Pastor, J.; Segura, A.; Chevy, A.. *Phys. Rev. B.* **1987**, *35*, 9586.
- ⁹¹ Mane, R.S.; Sankapal, B. R.; Lokhande, C.D. *Mat. Res. Bull.* **2000**, *35*, 587.
- ⁹² Informe de la Secretaria de Economía. Instituto Nacional de Estadística Geografía e Informática (INEGI). México **2001**.
- ⁹³ Suarez, R.; Nair, P. K.; Kamat, P. V. *Langmuir* **1998**, *14*, 3236.
- ⁹⁴ Variano, B. F.; Hwang, D. M.; Sandroff, C. J.; Wiltzius, P.; Jing, T. W.; Ong, N. P. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6455.
- ⁹⁵ Monteiro, O. C.; Nogueira, H. I. S.; Trindade, T.; Motevalli, M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2103.
- ⁹⁶ Peter, L. M. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *98*, 49.
- ⁹⁷ Bhattacharya, R. N.; Pramanik, P. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, *129*, 332.
- ⁹⁸ Biswas, S.; Mandal, A.; Mukherjee, D.; Pramanik, P. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 49.
- ⁹⁹ Nair, M. T. S.; Alvarez-Garcia, G.; Estrada-Gasca, C. A.; Nair, P. K. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 212.
- ¹⁰⁰ Grzybek, T.; Papp, H., *Appl. Catal. B: Environmental.* **1992**, *1*, 271.
- ¹⁰¹ Chang, R. *Química*. 6^o Ed. Mc Graw Hill. México. **1999**, p. 352.
- ¹⁰² International Forum on Regional Haze. Central Regional Air Planning Association. El Paso TX, Marzo 4-5, **2003**.
- ¹⁰³ Rayner, C. G. *Química Inorgánica Descriptiva*. 2^o Ed. Prentice Hall, New York. **2000**. Cap. 14. pp 312.
- ¹⁰⁴ Bailar, J. C.; Emeléus, H. J.; Nyholm, R.; Trotman, A. F. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon-Press, New York. **1973**, Cp. 28. p. 316.
- ¹⁰⁵ Jen, Hung-Wen. *Catalysis Today.* **1998**, *42*, 37.
- ¹⁰⁶ Rodríguez, J. A. *Surf. Sci.* **1990**, *226*, 104.
- ¹⁰⁷ Citra, A. ; Andrews, L. *J. Phys. Chem. A.* **2001**, *105*, 3042.
- ¹⁰⁸ Carley, A. F.; Davies, P. R.; Roberts, M. W.; Santra, A. K.; Thomas K. K. *Surf. Sci. Lett.* **1998**, *406*, L58.
- ¹⁰⁹ Rodríguez-Gattorno, G.; Díaz, D.; Rendón, L.; Hernández-Segura, G. O. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 2482.
- ¹¹⁰ Kamat, P.V.; Dimitrijevic, N.M. *Solar Energy.* **1990**, *44*, 83.
- ¹¹¹ Hagfeldt, A.; Gratzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- ¹¹² Gratzel, M. in *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactors. Fundamentals and Developments*. Schiavello M. (Ed.) NATO ASI Series. Vol.146. D. Reidel Publishing Company Dordrecht, The Netherlands. (**1985**), 217.

- ¹¹³ Weller, H. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 88.
- ¹¹⁴ Hoffmann, M.R. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- ¹¹⁵ Bethke, K.A.; Kung, H. H. *J. of Catalysis.* **1997**, *172*, 93.
- ¹¹⁶ Zhang, J. Z. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 423.
- ¹¹⁷ Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker Inc. **1984**; p. 377.
- ¹¹⁸ PC-Spartan Plus, version 1.5.2, Wavefunction Inc., Irvine, California, **1998**.
- ¹¹⁹ Hovmöffer, S. *Ultramicroscopy.* **1992**, *41*, 121
- ¹²⁰ King, R. B. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Wiley, New York. **1994**, *5*; p. 2533.
- ¹²¹ Díaz, D.; Rivera, M.; Tong, Ni; Rodríguez, J. C.; Castillo-Blum, S. E.; Nagesha, D.; Robles, J.; Alvarez-Fregoso, O. J; Kotov, N. A. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 9854.
- ¹²² Sliman, O.; Bumm, L. A.; Callaghan, R.; Blatchford, C. O.; Kerker, M. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1014.
- ¹²³ Toshima, N.; Harada, M.; Yonezawa, T.; Kushihashi, K.; Asakura, K. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7448.
- ¹²⁴ Toshima, N.; Harada, M.; Yamazaki, Y.; Asakura, K. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9927.
- ¹²⁵ Toshima, N.; Yonezawa, T.; Kushihashi, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*, 2537.
- ¹²⁶ Pastoriza-Santos, I.; Serra-Rodríguez, C.; Liz-Marzán; L. M. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *221*, 236.
- ¹²⁷ Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advance Inorganic Chemistry*. 4th Ed. Wiley, New York. **1980**; p. 968.
- ¹²⁸ Elding, L. I. A Celebration of Inorganic Lives: *An Interview with Stern Ahrlund* (Lund University, Sweden). *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 1.
- ¹²⁹ Sreekumar, T. K.; Janardhanan, S.; Kalidas, C. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9.
- ¹³⁰ Koopmans, T. *Physica.* **1934**, *1*, 104.
- ¹³¹ Jensen, W.B. *The Lewis Acid-Base Concepts. An overview*. Wiley, New York, **1980**; p.214.
- ¹³² Levine, I. N. *Química Cuántica*. 5^{ta} Ed. Pearson Educación S. A., Madrid, **2001**, p. 490.
- ¹³³ Atkins, P.W. *Quanta. A Handbook of Concepts*. Claredon Press. Oxford, U.K. **1974**; p.186.
- ¹³⁴ Lee, J.-H.; Kim, J.-G.; Lee, J.-K.; Kim, J.-H. *Catalysis Today.* **2003** *87*, 35.
- ¹³⁵ Jen, H.-W. *Catalysis Today.* **1998**, *42*, 37.
- ¹³⁶ Anpo, M.; Matsuoka, M.; Yamashita, H. *Catalysis Today.* **1997**, *35*, 177.
- ¹³⁷ Müslehiddinoglu, J.; Vannice, M. A. *J. of Catalysis.* **2003**, *217*, 442.
- ¹³⁸ Bethke, K. A.; Kung, H. H. *J. of Catalysis.* **1997** *172*, 93.
- ¹³⁹ Zemlyanov, D. Y.; Hornung, A.; Weinberg, G.; Wild, U.; Schlogl, R.; *Langmuir.* **1998**; *14*, 3242.
- ¹⁴⁰ Henglein, A. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 9302.
- ¹⁴¹ Carley, A. F.; Davies, P. R.; Roberts, M. W.; Santra, A. K.; Thomas, K. K. *Surf. Sci.* **1998**, *406*, L587.
- ¹⁴² Ganor, J.; Cama, J.; Metz, V. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *264*, 67.

-
- ¹⁴³ Németh, J.; Rodríguez-Gattorno, G.; Rendón-Vázquez, L.; Díaz, D., Dékány I. *Colloidal Dispersions of ZnO Nanoparticles and Layered Silicates in DMSO Medium*. Aceptado en *Lagmuir* **2004**.
- ¹⁴⁴ Rodríguez-Gattorno, G.; Santiago-Jacinto, P.; Rendon-Vázquez, L.; Németh, J.; Dékány, I.; Díaz, D. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, *107*, 12597.
- ¹⁴⁵ Inubushi, Y.; Takami, R.; Iwasaki, M.; Tada, H.; Ito, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *200*, 220.
- ¹⁴⁶ Tokumoto, M.S.; Briois, V.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H. *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2003**, *26*, 547.
- ¹⁴⁷ H. Remy, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1925**, *31*, 88.
- ¹⁴⁸ Jaffe, J. E.; Pandey, Ravindra; Kunz, A. B. *Phys. Rev. B*, **1991**, *43*, 14030.
- ¹⁴⁹ Zou, B. S.; Volkov, V. V.; Wang, Z. L. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3037.
- ¹⁵⁰ Weast, R. C.; Astle, M. J.; Beyer, W. H., Eds. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press: Boca Raton, FL, **1985**; *66*, p. D-92
- ¹⁵¹ Garcia, B.; Alcalde, R.; Leal, J. M.; Matos, J. S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 1115.
- ¹⁵² Visser, C.; Somsen, G.. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1719.
- ¹⁵³ Rajasekhar, P.; Reddy, K. S. *Thermochim. Acta* **1987**, *17*, 379.
- ¹⁵⁴ Laidler, K. J.; Landskroener, P. A. *Trans. Faraday Soc.* **1956**, *52*, 200.
- ¹⁵⁵ Amis, E. S. *J. Chem. Educ.* **1952**, *29*, 337.
- ¹⁵⁶ Li, W. J. *Journal of Cristal Growth*. **1999**, *203*, 186.
- ¹⁵⁷ Dua, Y.L; Zhanga, M.S.; Chena, Q.; Yuana, Z.R.; Yina, Z.; Zhangb, Q.A. *Solid State Commun.* **2002**, *124*, 113.
- ¹⁵⁸ Bandaranayake, R.; Wen, G.; Lin, J.; Jiang, H.; Sorensen, C. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 831.
- ¹⁵⁹ Jaffe, J. E.; Hess, A. C. *Physical Review B*. **1993**, *48*, 7903.
- ¹⁶⁰ Murakoshi, K.; Hosokawa, H.; Tanaka, N.; Saito, M.; Wada, Y.; Sakata, T.; Mori, H.; Yanagida, S. *Chem. Commun.*, **1998**. 321.
- ¹⁶¹ Wingrove, A. S.; Caret, R. L. *Organic Chemistry*. Ed. Harper & Row: New York, **1981**.
- ¹⁶² Bordwell, F. G.; Branca, J. C.; Hughes, D. L.; Olmstead, W. N. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3305.
- ¹⁶³ Mukerjee, P.; Ostrow, J. D. *Tetrahedron Letters*, **1998**, *39*, 423.
- ¹⁶⁴ Szczepaniak, W.; Ren, M. *Talanta* **1986**, *33*, 371.
- ¹⁶⁵ Awatani, T.; McQuillan, J. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4110.
- ¹⁶⁶ Pileni, M. P.; Motte, L.; Petit, C. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 338.

Los resultados plasmados en la presente tesis han sido difundidos en las siguientes publicaciones, congresos y conferencias:

Publicaciones:

- **Geonel Rodríguez-Gattorno**, D. Díaz, L. Rendón, G. O. Hernández-Segura. *Metallic Nanoparticles from Spontaneous Reduction of Silver(I) in DMSO. Interaction between Nitric Oxide and Silver Nanoparticles.* *J. Phys. Chem. B.* (2002), 106, 2482-2487.

citado 5 veces hasta fecha en las siguientes publicaciones:

- Shchukin, DG; Radtchenko, IL; Sukhorukov, GB. *Photoinduced reduction of silver inside microscale polyelectrolyte capsules.* *CHEMPHYSICHEM*, 4 (10): 1101-1103 OCT 17 2003.
- Xie Z, Wang ZY, Ke YX, Zha ZG, Jiang C. *Nanosilver fabrication under the control of ligands containing pyridyl group in solution phase with photoreduction method.* *CHEM LETT*, 32 (8): 686-687 AUG 5 2003.
- Geddes, CD; Parfenov, A; Lakowicz, JR. *Photodeposition of silver can result in metal-enhanced fluorescence.* *APPL SPECTROSC*, 57 (5): 526-531 MAY 2003.
- Chen, DH; Huang, YW *Spontaneous formation of Ag nanoparticles in dimethylacetamide solution of poly(ethylene glycol).* *J COLLOID INTERF SCI*, 255 (2): 299-302 NOV 15 2002.
- Kamat, PV *Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles.* *J PHYS CHEM B*, 106 (32): 7729-7744 AUG 15 2002.

- **Geonel Rodríguez-Gattorno**, P. Santiago-Jacinto, L. Rendon-Vázquez, József Németh, Imre Dékány, David Díaz. “*Novel Synthesis Pathway of ZnO Nanoparticles from the Spontaneous Hydrolysis of Zinc Carboxylate Salts*” *J. Phys. Chem. B* (2003), 107, 12597-12604.
- József Németh, **Geonel Rodríguez-Gattorno**, David Díaz, Imre Dékány. *Synthesis of ZnO Nanoparticles on Clay Mineral Surface in Dimethyl Sulfoxide Medium.* Aceptado en *Lagmuir* (2004).

Eventos científicos Internacionales:

- *Silver Nanoparticles from Spontaneous Reduction of Silver 2-ethylhexanoate in DMSO. Reaction with Nitric Oxide.* International Congress on Molecular and Applied Physics ASTHAPHYS-2001, Nano-science: Section 5. Cancún, México, 2001.
- *Metallic nanoparticles from spontaneous reduction of silver(I) in DMSO.* 224th ACS National Meeting, Boston, MA, USA, 2002. también presentado en: 8th Conference on Colloid Chemistry, Keszthely, Hungary 2002.

-
- *Synthesis of ZnO Nanoparticles from Spontaneous Alkaline Hydrolysis of Zinc Carboxylate Salts in Polar Organic Media.* 8th Conference on Colloid Chemistry, Keszthely, Hungary 2002.
 - *Preparation of ZnO and TiO₂ Nanoparticles in Suspension of Clay Mineral Supports in Dimethyl Sulfoxide.* 8th Conference on Colloid Chemistry, Keszthely, Hungary 2002.
 - *One step synthesis of ZnO colloidal nanoparticles.* 11th International Conference on Surface and Colloid Science. Iguazú, Brasil 2003.

Conferencias Impartidas:

- *Synthesis and Characterization of silver Nanoparticles in Dimethyl Sulfoxide.* Szeged University, Szeged, Hungary 2002.
- *Síntesis, caracterización y aplicaciones de nanopartículas metálicas y semiconductoras, obtenidas a partir de dispersiones coloidales.* Facultad de Química, UNAM, México DF 2003.