



---

**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

---



**MAESTRÍA EN CIENCIAS**  
**EN**  
**INGENIERÍA METALÚRGICA**

***SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE  
HIERRO CERO VALENTE***

**PRESENTA:**

**ING. SAMUEL OROPEZA ESTRADA**

**DIRECTORES:**

**DR. CARLOS GÓMEZ YÁNEZ**

**DRA. MÓNICA DE LA LUZ COREA TÉLLEZ**



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 12:00 horas del día 7 del mes de Junio del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:  
"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO CERO VALENTE"

Presentada por el alumno:

OROPEZA  
Apellido paterno

ESTRADA  
Apellido materno

SAMUEL  
Nombre(s)

Con registro: 

A	0	9	0	2	1	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

 _____ DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ		 _____ DRA. MÓNICA DE LA LUZ COREA TÉLLEZ
 _____ DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS		 _____ DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO
 _____ DRA. MA. ELENA DE LA LUZ NAVARRO CLEMENTE	ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN	 _____ DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES		
 _____ DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO		



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México D.F. el día 10 del mes de junio del año 2011, el que suscribe Samuel Oropeza Estrada alumno del Programa de Maestría en Ingeniería Metalúrgica con número de registro A090216, adscrito a la Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE-IPN, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Carlos Gómez Yáñez y la Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez, y cede los derechos del trabajo intitulado “Síntesis Y Caracterización de Nanopartículas de Hierro Cero Valente”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección soropeza.e@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
\_\_\_\_\_  
Ing. Samuel Oropeza Estrada  
Nombre y firma

## *Agradecimientos*

*A Dios, por todas las bendiciones que me ha hecho llegar por medio de las oraciones de mis padres y seres queridos; pero sobre todo por aquellas bendiciones que se han materializado en las buenas personas que he conocido hasta ahora y que han compartido con migo un poco de sí mismos.*

*A mis padres por el apoyo y confianza incondicional que me han dado y que me ha permitido alcanzar una meta más en mi vida.*

*A la **Dra. Mónica Corea Téllez**, a la **Dra. Ma Elena Navarro Clemente** y al **Dr. Carlos Gómez Yáñez** por el apoyo y orientación que me brindaron durante la elaboración de este trabajo.*

*A la **M. en C. Lara R. Ortiz** al **M. en C. José C. Reza** y al **M. en C. Víctor Feregrino** por el apoyo y orientación que me han otorgaron desde mi ingreso a la **ESIQIE***

*Al **Laboratorio de Ingeniería Química Ambiental** donde se realizó la mayoría de la parte experimental de este trabajo.*

## *Dedicatoria*

*A mis padres **Pedro Oropeza Crus** y **Guadalupe Estrada Hernández**, por apoyarme incondicionalmente para alcanzar mis anhelos y metas, porque con su ejemplo y apoyo es como he llegado ser quien soy,*

*De mi padre he aprendido a nunca darme por vencido, a no desesperar y ser paciente ante los retos de la vida.*

*De mi madre a luchar por alcanzar mis anhelos y metas, defender mis ideales, pero sobre todo a no perder la fé.*

*A mis hermanos **Francisco, Juan Ángel, Emanuel y Luz Lorena**; a mi cuñado **Francisco Sosa**, quienes han sido todos ellos un ejemplo a seguir.*

*A mis sobrinos, **Jared, Eber, Aquetzali, Nereida, Daniela, José Manuel y Paloma***

*A mi primo **Diego Esaú** a quien considero un hermano más, por su compañía y apoyo*

*Un hermano es un amigo que te da la vida, pero un amigo es un hermano que eliges para toda tu vida.*

*A mis mejores amigos: **Luis Fernando, Laura Rocío, Adriana, Florencia, José, Judith, y Myriam y Ruben.***

# ÍNDICE

<b>I.</b>	<b>RESUMEN</b>	<b>i</b>
<b>II.</b>	<b>ABSTRACT</b>	<b>ii</b>
<b>III.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>iii</b>

## CAPÍTULO I

### GENERALIDADES

<b>1.1</b>	<b>NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA</b>	<b>2</b>
<b>1.2</b>	<b>NANOPARTÍCULAS METÁLICAS</b>	<b>2</b>
<b>1.3</b>	<b>MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS</b>	<b>4</b>
<b>1.3.1</b>	<b>MOLIENDA MECÁNICA.</b>	<b>4</b>
<b>1.3.2</b>	<b>PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN FASE GASEOSA.</b>	<b>4</b>
<b>1.3.3</b>	<b>DEPOSITO QUÍMICO DE VAPORES (CVD).</b>	<b>5</b>
<b>1.3.4</b>	<b>MÉTODOS MACROSCÓPICOS A MICROSCÓPICOS.</b>	<b>5</b>
<b>1.3.5</b>	<b>MÉTODOS QUÍMICOS.</b>	<b>5</b>
<b>1.4</b>	<b>MÉTODOS QUÍMICOS PARA PREPARAR NANOPARTÍCULAS METÁLICAS</b>	<b>6</b>
<b>1.4.1</b>	<b>PROCESO SOL-GEL</b>	<b>6</b>
<b>1.4.2</b>	<b>PROCESO DE POLIOLES</b>	<b>6</b>
<b>1.4.3</b>	<b>FORMACIÓN DE PELÍCULAS POR EVAPORACIÓN DE SOLVENTE</b>	<b>7</b>
<b>1.4.4</b>	<b>NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EN SUSPENSIÓN ACUOSA</b>	<b>7</b>
<b>1.4.5</b>	<b>SISTEMAS COLOIDALES</b>	<b>8</b>
<b>1.5</b>	<b>NANOPARTÍCULAS METÁLICAS MONODISPERSAS</b>	<b>10</b>
<b>1.6</b>	<b>SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Fe.</b>	<b>11</b>
<b>1.7</b>	<b>SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE <math>Fe^0</math> A PARTIR DEL PRECURSOR <math>Fe[N(Si Me_3)_2]_2</math>.</b>	<b>12</b>

## CAPÍTULO II

### MATERIALES Y MÉTODOS

<b>2.1</b>	<b>MATERIALES</b>	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>MÉTODOS</b>	<b>15</b>
<b>2.2.1</b>	<b>MÉTODOS DE SÍNTESIS</b>	<b>15</b>
<b>2.2.2</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>22</b>

## **CAPÍTULO III**

### **ANÁLISIS DE RESULTADOS**

<b>3.1</b>	<b>INSTALACIÓN DE LÍNEA DE VACÍO</b>	<b>25</b>
<b>3.2</b>	<b>RECONSTRUCCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE REACTOR PRESURIZADO.</b>	<b>26</b>
<b>3.3</b>	<b>SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS</b>	<b>31</b>
<b>3.4</b>	<b>CINÉTICA DE FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS</b>	<b>42</b>
<b>3.4.1</b>	<b>CINÉTICA 1 DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)</b>	<b>42</b>
<b>3.4.2</b>	<b>CINÉTICA 2, AVANCE DE REACCIÓN Y VELOCIDAD DE REACCIÓN</b>	<b>48</b>
<b>3.4.3</b>	<b>CINÉTICA 3, ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)</b>	<b>51</b>
<b>3.4.4</b>	<b>PATRONES DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES</b>	<b>55</b>
<b>3.4.5</b>	<b>MAGNETOMETRÍA</b>	<b>56</b>

## **CAPÍTULO IV**

<b>CONCLUSIONES</b>	<b>59</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>60</b>

## I. RESUMEN

En recientes años ha habido un gran interés en el campo de la nanociencia, un área que abarca áreas de la investigación como: física, química, biología, ingeniería, medicina, ciencia de los materiales entre otras. Se define como nanociencia al estudio de fenómenos en la escala de 1-100 nm. La nanotecnología es la capacidad de crear, controlar y manipular objetos en esta escala para producir materiales con propiedades específicas. Las primeras formas de producir nanoestructuras surgieron en los años 60's, pero fue hasta los 80's cuando se reportó un estudio sistemático de las propiedades de estos sistemas.

Las nanopartículas pueden estar formadas de la mayoría de los elementos de la tabla periódica y pueden ser clasificadas como: orgánicas, inorgánicas, metálicas, semiconductoras, iónicas o moleculares en función de sus componentes. Los nanoagregados de carbono, constituyen una clase especial en las que están incluidas las estructuras esféricas  $C_{60}$ , fullerenos y nanotubos de carbono. El estudio de nanopartículas metálicas es de interés por la marcada diferencia que presentan los metales en sus propiedades a escala nanométricas en contraste con las estructuras y propiedades bien conocidas a escala macroscópica, destacándose las propiedades magnéticas por sus numerosas aplicaciones en tecnologías emergentes.

De manera general los métodos que se emplean en la síntesis de nanopartículas metálicas son: molienda mecánica, síntesis en fase gaseosa, depósito de vapores químicos, litografía por haz de electrones, y métodos químicos. Entre los métodos químicos destacan los denominados métodos coloidales por las ventajas que presentan en el control sobre la distribución de tamaños de partícula, así como en la obtención de diversas morfologías de partículas compuestas.

Se han documentado diferentes métodos de obtención de nanopartículas de Fe. No obstante obtener nanopartículas de este metal puro no es fácil, ya que se oxida rápidamente. El Fe, es un material ferromagnético suave a escala macroscópica, mientras que en forma de nanopartículas en el rango de 20 nm presenta un comportamiento superparamagnético.

En este trabajo se propone la síntesis, caracterización y medición de propiedades de nanopartículas de  $Fe^0$ , las cuales se sintetizarán a partir del precursor organometálico bis(bis(trimetilsilil)amido)hierro(II),  $Fe[N(SiMe_3)_2]_2$ . La síntesis de las nanopartículas se llevó a cabo en un reactor diseñado para obtener las nanopartículas en suspensión, adaptado con un sistema de muestreo para realizar el estudio cinético de la formación de las nanopartículas. Las técnicas de caracterización que se usaron fueron: Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) en la identificación de los precursores organometálicos, Dispersión dinámica de luz (DLS) en la determinar la distribución de diámetros de partícula, microscopia electrónica de transmisión (TEM) en la determinación del tamaño y estructura de las partículas.

Se encontró que el modelo cinético que describe adecuadamente la reacción de síntesis de las nanopartículas, corresponde al de una reacción elemental de primer orden con una constante de velocidad de  $5.25 \times 10^{-5} s^{-1}$ , este resultado en conjunto el estudio por TEM sugirieron un crecimiento lento de las nanopartículas, o bien un proceso de nucleación que permanece durante todo el tiempo de reacción.

## II. ABSTRACT

In recent years there has been a great interest in the field of nanoscience, an area that covers research areas such as physics, chemistry, biology, engineering, medicine, materials science, among others. Nanoscience is defined as the study of phenomena on a scale of 1-100 nm. Nanotechnology is the capacity to create, control and manipulate objects on this scale to produce materials with specific properties. The first attempts to produce nanostructures arose in the 60's, but it was until the 80's when it was reported a systematic study of the properties of these systems.

Nanoparticles can be formed with the most of the elements of the periodic table and can be classified as: organic, inorganic, metallic, semiconducting, ionic or molecular; depending of its components. The carbon nanoclusters, are a special class in which spherical structures,  $C_{60}$ , are including; fullerenes and carbon nanotubes. The study of metal nanoparticles is of interest due to the marked difference presented by metals in nanometer scale properties in contrast to the well known structures and properties in bulk state, highlighting the magnetic properties for numerous applications in emerging technologies.

In general the methods used in the synthesis of metal nanoparticles are: milling, gas phase synthesis, chemical vapor deposition, electron beam lithography, and chemical methods. The so-called colloidal method is one of the important chemical methods since it allows a good control in the size distribution as well as the morphology of the final particles.

Several methods to obtain Fe nanoparticles have been reported, however, the synthesis of pure metal nanoparticles is not easy, because they oxidize rapidly. Iron is a soft ferromagnetic material on bulk state, while in nanoparticles, in the range of 20 nm, shows a superparamagnetic behavior.

In this work we report the synthesis, characterization and measurement of properties of  $Fe^0$  nanoparticles, which were synthesized from organometallic precursor bis(bis(trimethylsilyl)amido)iron(II)  $Fe [N(SiMe_3)_2]_2$ . The synthesis of nanoparticles was carried out in a reactor designed to obtain nanoparticles in suspension, adapted with a sampling system in order to study the kinetics of the nanoparticle formation. The characterization techniques used during this work were: nuclear magnetic resonance (NMR) to identify organometallic precursors, dynamic light scattering (DLS) to determine the distribution of particle diameters, transmission electron microscopy (TEM) to determine the size and structure of the particles.

It was found that the kinetic model that describes the reaction of synthesis of nanoparticles corresponds to a first-order elementary reaction with a rate constant of  $5.25 \times 10^{-5} s^{-1}$ , this result together with the TEM study were to suggest a slow growth of the nanoparticles, or a nucleation process that remains for the entire reaction time.

### III. INTRODUCCIÓN

La nanociencia como no es en realidad una campo de estudio reciente, existe evidencia que desde 1857 Faraday en 1857 realizó estudios sobre partículas coloidales de oro, existe evidencia también del estudios en otros metales para producir efectos coloridos en vidrios para decoración de iglesias o en cerámica vidriada, por lo que la nanotecnología podría datar incluso desde antes de la edad media. No obstante hasta hace algunas décadas la invención de nuevas herramientas y la sofisticación en técnicas de caracterización han permitido realizar estudios a escala atómica; que en conjunto con nuevas técnicas para producir nanopartículas ha hecho posible definir a la nanociencia como un nuevo campo de estudio.

Las nanopartículas pueden estar formadas por la mayoría de los elementos de la tabla periódica, sin embargo es de especial interés el estudio de nanopartículas metálicas y sus aleaciones, por la diferencia tan marcadas en sus propiedades a escala nanométricas en contraste con las estructuras y propiedades bien conocidas a escala macroscópicas. El propósito en el estudio de las nanopartículas metálicas es conocer su tamaño, forma y propiedades. Para esto se han desarrollado diversos modelos teóricos que tratan de explicar el posible comportamiento y características de dichos sistemas. El modelo más simple es el modelo de esfera en el que se ignora la estructura interna de las partículas, atribuyendo las propiedades de las partículas a los átomos en la superficie, los cuales a esa escala constituyen una fracción importante de masa de las partículas.

Existe una amplia gama de métodos para sintetizar nanopartículas metálicas, pero de forma general se pueden clasificar en los siguientes: molienda mecánica, síntesis en fase gaseosa, depósito de vapores químicos, litografía por haz de electrones, y métodos químicos. Entre los métodos químicos destacan los denominados métodos coloidales por las ventajas que presentan en el control sobre la distribución de tamaños de partícula, así como en la obtención de diversas morfologías de partículas compuestas. A su vez entre estos métodos destacan los métodos químicos en los que se usan precursores organometálicos como fuente de metales, de entre los cuales los compuestos organometálicos cerivalentes han demostrado ser buenas alternativas ya que es fácil su reducción o descomposición a condiciones moderadas, e incluso a temperatura ambiente.

Por otro lado la síntesis de nanopartículas de Fe en recientes años ha despertado un gran interés principalmente por las propiedades magnéticas que presentan, aplicables a tecnologías emergentes. Se han documentado diferentes métodos de obtención de nanopartículas de Fe. No obstante obtener nanopartículas de este metal puro no es fácil, ya que se oxida rápidamente. Entre los métodos de obtención de nanopartículas destaca por mucho el uso de precursores organometálicos, no obstante a pesar de existir una amplia gama de compuestos con potencia para este propósito la gran mayoría de los estudios reportados usan como precursor el pentacarbonilo de hierro  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Por lo que en este trabajo se propone la síntesis, caracterización y medición de propiedades de nanopartículas de  $\text{Fe}^0$ , las cuales se sintetizarán a partir de la reducción con hidrógeno a temperatura ambiente del precursor organometálico bis(bis(trimetilsilil)amido)hierro(II),  $\text{Fe}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ . La síntesis se llevó a cabo en un reactor diseñado para obtener las nanopartículas en suspensión, el reactor fue adaptado con un sistema de muestreo que sirvió para realizar un estudio cinético de la formación de las nanopartículas.

*CAPÍTULO I*  
*GENERALIDADES*

## ***1.1 NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA***

Desde la década de los 80's se ha visto una gran expansión en el campo conocido como nanociencia, esta área de investigación abarca física, química, biología, ingeniería, medicina, ciencia de los materiales entre otras.<sup>1</sup> La nanociencia se dirige a un gran número de temas; muchos de los cuales tienen gran potencial en aplicaciones tecnológicas. Así cuando el enfoque de la nanociencia se mueve desde la ciencia básica hasta la aplicación; es más común usar el término nanotecnología.

Se define como nanociencia al estudio de fenómenos en la escala de 1-100 nm aunque, es conveniente ampliar la escala en ambos extremos; mientras que la nanotecnología es la capacidad de crear, controlar y manipular objetos en esta escala, con el propósito de producir nuevos materiales con propiedades específicas.<sup>2,3,4,5</sup>

La nanociencia como se definió antes, no es en realidad tan reciente. Faraday en 1857 presentó estudios sobre partículas coloidales de oro, la motivación de estos estudios fue el fuerte contraste del color rojo de las nanopartículas con el conocido color amarillo.<sup>6</sup> Existe evidencia también de estudios en otros metales para producir efectos coloridos en vidrios para decoración de iglesias o en cerámica vidriada, por lo que la nanotecnología podría datar incluso desde antes de la edad media,<sup>7</sup> Sin embargo la invención de nuevas herramientas y la sofisticación en técnicas de caracterización<sup>8,9,10,11</sup> han permitido el estudio de sistemas a escala atómica; que en conjunto con el desarrollo de nuevas técnicas para producir nanopartículas,<sup>12,13,14</sup> hace posible definir a la nanociencia como un nuevo campo de estudio. Desde los años 60's y 70's se desarrollaron las primeras formas de producir nanoestructuras en fase gaseosa, pero no fue hasta 1980 cuando el grupo de Knigh presentó un estudio sistemático de las propiedades de nanopartículas con más de 100 átomos de metales alcalinos.<sup>15</sup> A partir de entonces el avance en este campo ha llevado al desarrollo y estudio de sistemas nanométricos más complejos con potenciales aplicaciones en campos como: medicina,<sup>16</sup> biología molecular,<sup>17</sup> farmacología,<sup>18</sup> electrónica y dispositivos de almacenamiento de datos.<sup>19,20,21,22</sup>

## ***1.2 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS***

Las nanopartículas pueden estar formadas de la mayoría de los elementos de la tabla periódica y pueden ser clasificadas como: orgánicas,<sup>23,24</sup> inorgánicas,<sup>25,26</sup> metálicas,<sup>27,28</sup> semiconductoras,<sup>29</sup> iónicas<sup>30</sup> o moleculares en función de sus componentes.<sup>31</sup> Los nanoagregados de carbono, constituyen una clase especial en las que están incluidas las estructuras esféricas C<sub>60</sub>, fullerenos y nanotubos de carbono.<sup>32,33,34,35</sup> También pueden ser clasificados en homogéneos si contienen un mismo tipo de átomo o heterogéneos si sus constituyentes son de más de un tipo de átomo. No obstante es de especial interés el estudio de nanopartículas metálicas y sus aleaciones, por la diferencia que presentan en sus propiedades a escala nanométricas en contraste con las estructuras y propiedades bien conocidas a escala macroscópicas,<sup>36,37</sup> destacándose entre otras las propiedades magnéticas sobre todo debido a que un gran número de posibles aplicaciones que se basan en materiales con esta característica.<sup>38</sup>

El propósito primordial en el estudio de las nanopartículas metálicas es conocer su tamaño, forma y propiedades. El modelo más simple es el modelo de esfera,<sup>39,40</sup> en el que se ignora la estructura interna del agregado y se representa como una esfera de radio **R**, cuyo tamaño está relacionado con el número de átomos **N** en la partícula. Esta relación puede escribirse en términos del radio de Wigner-Seitz,  $r_s$ .<sup>38, 41,48</sup> Este concepto deriva de la teoría del estado sólido y se define como el radio de una esfera de volumen,  $v$  igual al volumen que ocupa un átomo en arreglo macroscópico.

Estrictamente es el volumen por electrón de valencia, sin embargo en metales monovalentes la distinción carece de sentido, en un agregado de  $Nv$  componentes se tiene que:

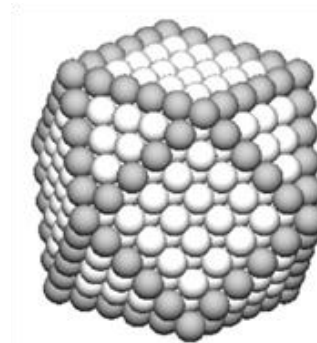
$$R = N^{1/3}r_s \quad 1.1$$

El radio de Wigner-Seitz<sup>48</sup> comúnmente se expresa en unidades atómicas (*ua*), unidad equivalente al radio de Bohr:  $1\text{au} = 0.05292\text{ nm}$ . En la tabla 1.1 se muestran los diámetros ( $2R$ ) de partículas de Cu y Au en función del número de átomos. Debe considerarse que aunque se incluyen datos desde  $N=10$  existen considerables desviaciones; ya que se ha comprobado que el Au tiende a formar planos cristalinos en direcciones preferenciales.<sup>42</sup>

**Tabla 1.1** Diámetro ( $2R$ ) de Cu y Au en función de  $N$ , usando la ecuación 1.1 y radios Wigner-Seitz, Cu: 2.669 au y Au: 3.002 au.

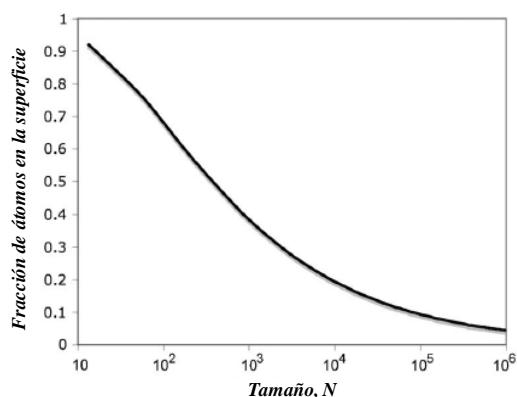
$N$	$2R$ (nm)	
	Cu	Au
10	0.6	0.7
$10^2$	1.3	1.5
$10^3$	2.8	3.2
$10^4$	6.1	6.8
$10^5$	13.1	14.7
$10^6$	28.2	31.8
$10^7$	60.9	68.5
$10^8$	131.1	147.5

La principal característica que distingue a una nanopartícula del material macroscópico es su superficie. De hecho la fracción de átomos que se encuentran en la superficie es una medida de cuan diferentes pueden ser las propiedades de éstas, comparadas con las del material macroscópico. Para comprender este hecho, se puede considerar un objeto de forma regular con un arreglo atómico cúbico centrado en las caras (*fcc*) y contar el número de átomos en la superficie para diferentes tamaños de partícula. En la figura 1.1 se muestra un agregado de forma regular con seis caras cuadradas y ocho triangulares contadas a partir de un arreglo *fcc*.



**Figura 1.1** Agregado de 561 átomos de formas cubo-octaédrica con arreglo cristalino *fcc*.

La Figura 1.2 muestra la fracción de átomos que se encuentran en la superficie de las partículas hipotéticas en función del número de átomos totales. Cuando el número de átomos en la partícula,  $N$  es aproximadamente 300, casi la mitad de los átomos se encuentran en la superficie, y la fracción de átomos superficiales no es menor al 10% hasta  $N \approx 80000$ . Así mediante este sencillo modelo se evidencia que a menor escala, las propiedades del material serán determinadas por las propiedades e interacciones de los átomos superficiales.



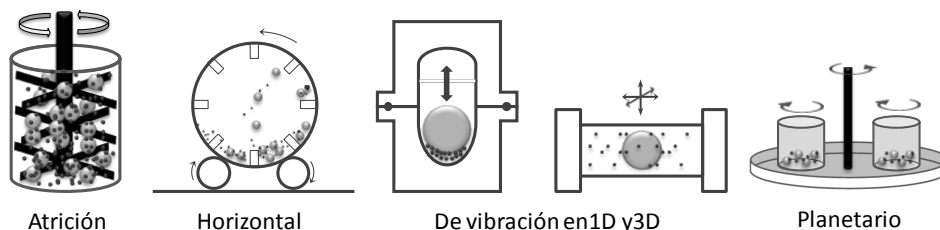
**Figura 1.2** Fracción de átomos en la superficie de un agregado de forma cubo-octaédrica con arreglo fcc, en función del número de átomos,  $N$ .

### 1.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Existen de forma general, cinco métodos para obtener nanopartículas:

#### 1.3.1 MOLIENDA MECÁNICA.

Por este método se pueden obtener nanoestructuras cristalinas metaestables (fases que se obtienen en equilibrio solo altas temperaturas y presiones) de metales, aleaciones y cerámicos de tamaños entre 100-200 nm.<sup>43,44</sup> En este método se usan diferentes diseños de molinos de bolas de alta energía (figura 1.3), con bolas de acero, zirconia, carburo de tungsteno, entre otros; los choques entre sí deformando, fracturando, mezclan y alean los materiales dentro del molino. Según el diseño del molino la relación en masa material/bolas es de 1:5-1:50, la molienda puede ser en seco o húmedo (se usa algún solvente), con o sin atmosfera controlada con argón o nitrógeno. Los principales parámetros a controlar en este proceso son temperatura, presión medio de molienda y frecuencia de impacto.<sup>45,46,47</sup>



**Figura 1.3** Diferentes tipos de molinos de bolas<sup>48</sup>.

#### 1.3.2 PRODUCCIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN FASE GASEOSA.

Existen varios métodos para obtener nanopartículas por este método, pero todos tienen en común que usan un vapor sobresaturado de metal<sup>49</sup> que se hace condensar sobre partículas preformadas. Estas pueden ser filtradas y acumuladas en una trampa de iones, ser depositadas sobre una superficie, usar vapores de distintos materiales para formar partículas compuestas co-depositadas o

colocarlas dentro de una matriz independiente.<sup>50</sup> Esta es la técnica de síntesis más flexible y permite una adecuada y estrecha selección de masas de casi cualquier metal o aleación.<sup>51</sup>

### **1.3.3 DEPOSITO QUÍMICO DE VAPORES (CVD).**

En el caso más simple, se trata de un crecimiento Volmer-Weber sobre la superficie de un material como el grafito, donde se puede tener un buen control sobre el grosor y forma de deposición, temperatura del sustrato y velocidad de deposición.<sup>52</sup> Un mejor método es hacer la deposición sobre superficies con patrones naturales tales como la superficie Au(111) en las que el metal nuclea solo en puntos específicos dando lugar a arreglos ordenados útiles en ciertas técnicas experimentales.<sup>53,54</sup> La electrodeposición de películas se considera también en esta clasificación.

### **1.3.4 MÉTODOS MACROSCÓPICOS A MICROSCÓPICOS.**

También llamados métodos de “arriba-abajo”. A diferencia de los tres métodos anteriores en los que los átomos dan origen a las partículas, en estos métodos las nanopartículas se obtienen a partir de estructuras de mucho mayor tamaño, los dos principales métodos son la litografía por haz de electrones (EBL, por sus siglas en inglés) y la molienda por haz de iones enfocados (FIB por sus siglas en inglés). Ambas técnicas tienen una resolución de ~20nm; son las técnicas más flexibles en cuanto a la forma de las partículas se refiere, ya que pueden obtenerse formas cuadradas, circulares, triangulares, elípticas, etc. tan pequeñas como permita la resolución del haz.<sup>55,56,57</sup>

- En EBL el sustrato es cubierto por un material resistente al haz de electrones frecuentemente polimetilmetacrilato de metilo (PMMA) después el haz es enfocado ~5nm y se escribe el patrón deseado, luego se aplica un solvente que disolverá solo las áreas no expuestas al haz. La maya o patrones dibujados se usan como una máscara, en la que las islas metálicas se depositan con nanopartícula; el resto de la resina es retirada con un solvente adecuado obteniéndose un patrón de nanopartículas bien definido en la superficie del sustrato.<sup>58</sup>
- Una unidad de molienda FIB es básicamente un microscopio electrónico de barrido (SEM) pero en lugar de una fuente de electrones son iones. En este método primero se realiza el depósito sobre el sustrato y después las zonas no deseadas son removidas usando un haz de iones de Ga<sup>+</sup> con una energía típica de 30 kV, el haz de iones puede ser enfocado en un punto de ~5nm.

### **1.3.5 MÉTODOS QUÍMICOS.**

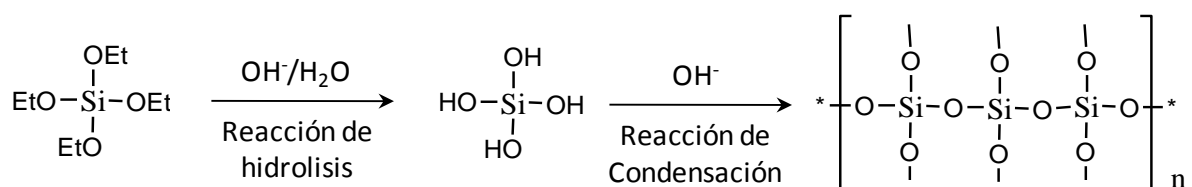
Existen una gran variedad de métodos químicos para sintetizar nanopartículas metálicas, básicamente consisten en la reducción, hidrólisis y/o termólisis de precursores o sales metálicas. Por estos métodos se pueden obtener partículas de uno a varios elementos teniendo un buen control sobre la distribución de tamaño, morfología y propiedades de las partículas variando parámetros cinéticos como: temperatura, concentración, agentes estabilizantes, entre otros.

## 1.4 MÉTODOS QUÍMICOS PARA PREPARAR NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

En general los principales métodos químicos para obtención de nanopartículas son:

### 1.4.1 PROCESO SOL-GEL

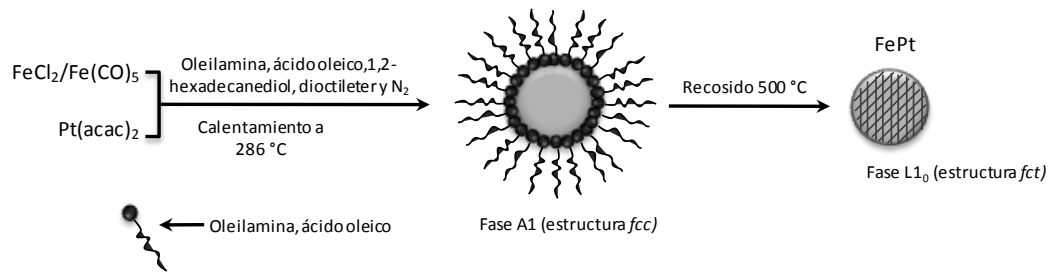
En este proceso se recurre a la hidrólisis condensación y descomposición térmica de alcoxidos metálicos o precursores metálicos en solución, dicha mezcla es llamada *sol*. Después el *sol* se somete a hidrólisis y posteriormente a condensación dando lugar a una estructura entrelazada con un marcado incremento en la viscosidad (*gel*). El cambio en la concentración de precursores, pH y temperatura permite controlar el tamaño de partícula. Después de formar el *gel* la etapa de envejecimiento es necesaria para formar una masa sólida. Esta etapa puede llevar varios días en lo que el solvente es expulsado y entonces ocurre la maduración de Ostwald y una transformación de fase. Finalmente el *gel* se somete a altas temperaturas para descomponer los precursores orgánicos y remover los reactivos volátiles remanentes, obteniéndose nanopartículas. La figura 1.4 ilustra el proceso *sol-gel*.<sup>59</sup>



**Figura 1.4** Proceso Sol-Gel, hidrólisis y condensación

### 1.4.2 PROCESO DE POLIOLES

En este método se emplean alcoholes de alto punto de ebullición como reductores, por ejemplo el 1,2-hexadecanodihol, que a altas temperaturas reduce los precursores metálicos permitiendo el reflujo del sistema a 286 °C.<sup>60</sup> En este proceso es común adicionar surfactantes o estabilizadores como ácido oleico, oleilamina; o moléculas estabilizadoras para controlar el crecimiento de las partículas. Una importante aleación estudiada usando este método es la FePt,<sup>61</sup> obtenida a partir de la co-reducción de pentacarbonilo [Fe(CO)<sub>5</sub>] y acetilacetato [Pt(acac)<sub>2</sub>] a temperaturas elevadas obteniéndose nanopartículas de 3nm. Siguiendo un procedimiento similar se han obtenido nanopartículas magnéticas monodispersas de FePt con arreglo cúbico centrado en las caras (*fcc*, fase A1), fase que al ser tratada térmicamente a 500 °C genera la fase tetragonal centrada en las caras (*fcc*, fase llamada L1<sub>0</sub>) (La figura 1.5). Se pueden obtener también las aleaciones Fe<sub>30</sub>Pt<sub>70</sub> y Fe<sub>80</sub>Pt<sub>20</sub> modificando la relación molar de Fe(CO)<sub>5</sub> y Pt(acac)<sub>2</sub>, el tamaño de partícula puede ser manipulado usando diferentes concentraciones de precursores, velocidad de calentamiento, temperatura y agitación.<sup>62</sup> Es posible también, producir nanopartículas de FePt-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pasando una corriente de aire durante la reducción de Fe(CO)<sub>5</sub>.<sup>63</sup> En todos estos casos, es necesario contar con un sistema cerrado con menos de 1ppm de oxígeno para obtener la fase FePt L1<sub>0</sub> en estado puro.



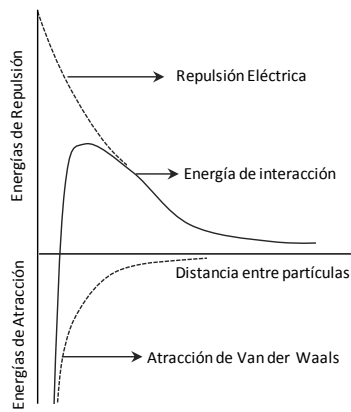
**Figura 1.5** Síntesis de FePt por el proceso de polioles.

### 1.4.3 FORMACIÓN DE PELÍCULAS POR EVAPORACIÓN DE SOLVENTE

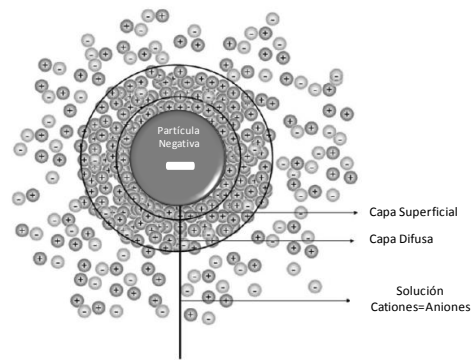
La síntesis de nanopartículas sobre películas han recibido mucha atención<sup>64</sup>. En general estas estructuras ordenadas y sólidos semicristalinos son sintetizados a partir de la variación en composición, concentración y tipos de solventes usados en lo que se conoce como auto-ensamble inducido por evaporación (EISA, por sus siglas en ingles).<sup>65</sup> Consiste en que, mientras el solvente se evapora, las nanopartículas en solución precipitan gradualmente formando un empaquetamiento. El tipo de solvente, la naturaleza de la partículas, la velocidad de evaporación y la concentración, definen la forma de auto-empaquetamiento, lo que influye directamente en el tipo de estructura que se obtiene.<sup>66</sup> De esta manera, es posible obtener estructuras muy precisas, por ejemplo Murray y colaboradores sintetizaron nanopartículas cristalinas binarias usando nanopartículas con cargas superficiales opuestas para producir estructuras ordenadas.<sup>67</sup> Controlando las cargas y algunos parámetros experimentales es posible obtener propiedades fisicoquímicas macroscópicas con potenciales aplicaciones electrónicas, ópticas y magnéticas.

### 1.4.4 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS EN SUSPENSIÓN ACUOSA.

Estos sistemas tienen aplicaciones potenciales en áreas como catálisis y biomedicina.<sup>68,69,70</sup> La aglomeración de las partículas se evita o se permite de forma controlada. Para entender la agregación de las partículas es importante comprender las fuerzas superficiales que actúan en la interface entre partículas en relación con la fase acuosa. Las atracciones de Van der Waals son fuerzas que se oponen a las energías de repulsión. La combinación de fuerzas de atracción y repulsión dan lugar a interacciones complicadas para cada sistema en la que predominarán las de mayor intensidad, figura 1.6.<sup>71</sup> Las partículas sin carga tienden a agregarse fácilmente, formando partículas más grandes que precipitan por gravedad. Por otra parte, si las partículas se encuentran cargadas de forma que exista repulsión, éstas pueden ser cinéticamente estables en una fase acuosa. Se pueden obtener nanopartículas homogéneas estables encapsulándolas con silica en una solución buffer con  $\text{pH}=7.4$ , las partículas permanecen sin agregarse debido al bajo punto isoeléctrico de la silica y con carga negativa en la solución. Algunas otras partículas poseen una carga suficiente que induce una doble capa en las moléculas de agua, figura 1.7.



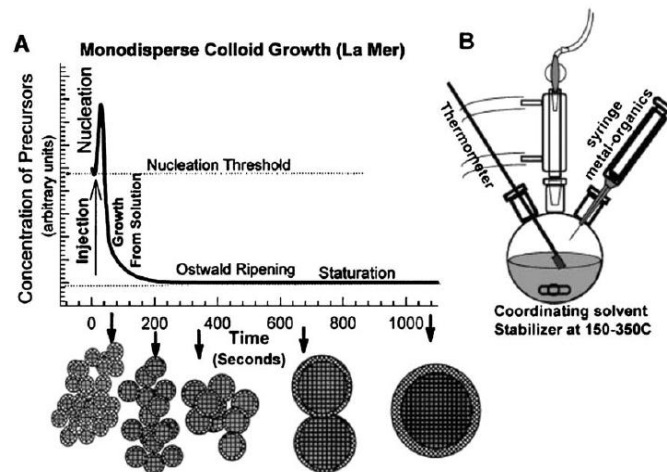
**Figura 1.6** Las interacciones energéticas se derivan de la combinación y competencia entre las fuerzas de atracción y repulsión.<sup>72</sup>



**Figura 1.7** Partícula estabilizada por una doble capa iónica en solución acuosa.

#### 1.4.5 SISTEMAS COLOIDALES.

Los sistemas coloidales son sistemas complejos de un gran potencial en las actuales y futuras aplicaciones en nanotecnología. Están compuestos por una fase orgánica, agua, surfactantes y/o co-surfactantes. La síntesis de nanopartículas en sistemas coloidales comprende una serie de etapas que tienen lugar en la fase líquida,<sup>38,48</sup> primero los átomos metálicos se pueden obtener de la reducción de precursores metálicos usando reductores químicos en solución.<sup>73,74</sup> En una primera etapa los átomos recién formados a partir de la reducción de precursores metálicos, comienzan a nuclear, posteriormente los núcleos inician un proceso de crecimiento el cual es lento y conduce a la formación de nanopartículas. Estos conceptos fueron introducidos por primera vez por La Mer<sup>75</sup> (figura 1.8).

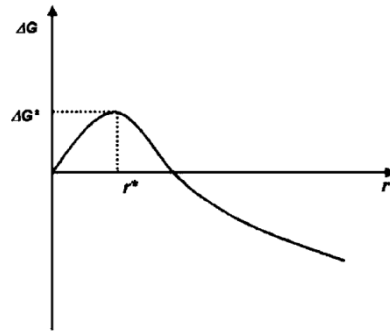


**Figura 1.8** Crecimiento de partículas coloidales monodispersas según el modelo de La Mer.<sup>76</sup>

Para que el proceso de nucleación ocurra, la solución debe estar supersaturada y por lo tanto presenta inestabilidad química; esto produce nanopartículas extremadamente pequeñas. El cambio de energía libre total,  $\Delta G$ , es la suma de la energía libre debida a la formación de un nuevo volumen y la energía libre debida a la formación de una nueva superficie. Considerando una partícula esférica, donde  $V$  es el volumen molecular,  $r$  el radio de los núcleos,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $S$  la relación de saturación y  $\gamma$  la energía libre superficial por unidad de área superficial. Entonces cuando  $S$  es mayor que 1,  $G$  muestra un máximo positivo a un tamaño crítico  $r^*$  (figura 1.9). Este máximo es la energía de activación de nucleación<sup>77</sup>:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \gamma \quad 1.2$$

**Figura 1.9** Esquema de la energía libre general  $\Delta G$  en función del diámetro de partícula  $r$ .<sup>38</sup>



Los núcleos mayores al tamaño crítico, disminuirán su energía libre creciendo y formarán núcleos estables que darán lugar a partículas. El tamaño crítico de núcleo puede obtenerse considerando que  $d\Delta G/dr = 0$ , entonces:

$$r^* = \frac{2V\gamma}{3k_B T \ln(S)} \quad 1.3$$

Para un valor dado de  $S$ , cualquier partícula con  $r > r^*$  crecerá y cualquier partícula con  $r < r^*$  será inestable y se disolverá. Como se puede ver de la ecuación anterior una mayor relación de saturación implica un menor tamaño crítico de núcleo  $r^*$ .

La nucleación termina cuando la concentración decrece a un nivel crítico, pero las partículas continúan creciendo por adición molecular hasta que el equilibrio entre especies se alcanza. Después de la nucleación, las partículas estables crecen por la deposición superficial del material de las especies no estables (adición molecular). En esta etapa existen diferentes velocidades de crecimiento entre las partículas pequeñas y las más grandes. Considerando que las partículas grandes son apenas mayores que el tamaño crítico, entonces la energía libre que impulsa el crecimiento es mayor para las partículas más pequeñas y éstas crecerán más rápido. Una distribución de tamaño casi monodispersa puede obtenerse si la reacción se detiene rápidamente y detener tanto nucleación como crecimiento. Una estrategia alternativa para obtener una distribución monodispersa es mantener las condiciones de saturación durante toda la reacción adicionando de forma controlada precursor(s) metálico(s).

Cuando los reactivos se agotan, las velocidades relativas de crecimiento de las partículas pequeñas y grandes sigue siendo diferentes, en este momento ocurre lo que se conoce como maduración de Ostwald. La relación de saturación ( $S$ ) decae y el respectivo radio crítico ( $r^*$ ) es mayor (ecuación 1.3). Las partículas menores a este nuevo tamaño crítico se vuelven más pequeñas y finalmente se disuelven, mientras las más grandes continúan creciendo. Detener la reacción en este punto resulta en una amplia distribución de tamaño de partícula con los tamaños de las partículas pequeñas y grandes en los extremos. La única forma de obtener una distribución monodispersa en este punto es continuar con la reacción hasta que la condición de saturación decaiga y los núcleos más pequeños hayan desaparecido por completo. Esta es una buena opción cuando se quiere partículas grandes en el rango de micrómetros.

Otro factor a considerar es el crecimiento secundario, esto es el crecimiento por la adición de otras partículas (formación de agregados). El crecimiento por este proceso es más rápido que la adición molecular y ocurre por la combinación de partículas estables con núcleos inestables.

Finalmente, debe mencionarse que las partículas no son termodinámicamente estables y es necesario estabilizarlas adicionando en la superficie ligantes o especies orgánicas o encapsulándolas en materiales inorgánicos o dentro de una matriz inerte; frecuentemente polímeros. Una buena elección en el material de encapsulado puede evitar el contacto o atracción entre las nanopartículas por interacción de las fuerzas de Van der Waals, o interacciones electrostáticas o magnéticas en caso de materiales con esta característica.

### ***1.5 NANOPARTÍCULAS METÁLICAS MONODISPERSAS***

Como se mencionó antes, se pueden preparar nanopartículas por distintos métodos de síntesis como reducción por poliholes, micro-emulsión<sup>78,79,80,81</sup> o descomposición térmica<sup>82,83</sup>. Sin embargo para la mayoría de las aplicaciones, es necesario obtener nanopartículas con distribuciones de tamaño monodispersa, sobre todo considerando que muchas propiedades fisicoquímicas importantes dependen de esta característica. La síntesis química de nanopartículas monodispersas es reciente y se ha estudiado en los últimos años. Hyeon y colaboradores desarrollaron un sencillo método de síntesis consistente en la descomposición de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  usando ultrasonido de alta intensidad, en presencia de polivinilpirrolidina (PVP) como estabilizante, sus resultados muestran haber obtenido nanopartículas de 8 nm con una distribución de tamaños estrecha<sup>84</sup>. Se ha producido ferrita de cobalto por reducción a altas temperaturas de precursores metálicos usando ácido laurico ácido oleico con dioctil éter seguido de oxidación suave controlada usando aire<sup>85</sup>. Vestal y colaboradores sintetizaron  $\text{CoCrFeO}_4$  usando técnicas de microemulsión, sus resultados muestran que es posible obtener partícula monodispersa controlando la reducción de la sal de cobalto con tetrahidrobórato de sodio ( $\text{NaBH}_4$ )<sup>86</sup>. Lu y colaboradores desarrollaron la síntesis de partículas monodispersas núcleo-coraza de cobalto (núcleo) y carbono (coraza), las cuales pueden ser estabilizadas en condiciones muy ácidas o básicas, además de que pueden ser separadas eficientemente de la solución por sus propiedades magnéticas.<sup>87</sup>

Murray y colaboradores, reportaron la síntesis de nanopartículas monodispersas de níquel y cobalto usando solventes de alto punto de ebullición por el método de polioles<sup>88,89,90</sup>. Ho y colaboradores, reportaron la preparación de nanopartículas de níquel con un tamaño promedio de 3.7 nm a partir de la reducción de precursores de níquel y acetilacetato en  $\text{NaBH}_4$  con HDA como estabilizante y solvente respectivamente, controlando el tamaño con la adición de óxido de trioctilfosfina (TOPO, por sus siglas en inglés)<sup>91</sup>. Se ha reportado el uso de nanopartículas de níquel en el rango de 2-7 nm en procesos que involucran hidrogenación catalítica. Se ha obtenido también, partículas de MnP,  $\text{Co}_2\text{P}$ , FeP y  $\text{Ni}_2\text{P}$  mediante la adición controlada de los precursores metálicos<sup>92</sup>. Similares

procesos se han usado en la preparación de nanopartículas monodispersas a partir de acetilacetato de níquel usando óxido de trioctilfosfina o TOPO<sup>93,94</sup>

Por otro lado la síntesis de partículas con forma distinta de la esférica (mínima energía superficial) es de gran interés en áreas como óptica y catálisis. Se han obtenido partículas de CdSe y cobalto, controlando parámetros cinéticos es posible lograr un crecimiento anisotrópico dando lugar a barras, flechas y tetrápodos, esto es posible seleccionando moléculas de surfactantes que se adhieren y estabilizan selectivamente ciertas caras de los nanocristales, haciendo su crecimiento más lento comparado con otras caras de mayor energía libre<sup>95,96,97</sup>.

## 1.6 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE Fe.

El Fe, es un material ferromagnético con una alta densidad de momentos magnéticos (220 emu/g). En forma macroscópica es un material magnético suave, mientras que en forma de nanopartículas en el rango de 20 nm presenta un comportamiento superparamagnético.

Se han documentado diferentes métodos de obtención de nanopartículas de Fe.<sup>98,99</sup> No obstante obtener nanopartículas de Fe puro no es fácil, ya que el metal se oxida rápidamente. Se ha reportado la obtención de partículas por evaporación del metal en presencia de Ar seguida de su deposición en un sustrato con un tamaño de ~10.5 y de 10-20 nm si se usa He.<sup>100,101</sup> Se ha reportado también la obtención de partículas de Fe<sup>0</sup> relativamente pequeñas (100-500 átomos) en fase gaseosa por vaporización láser,<sup>102</sup> así como por métodos sono-químicos.<sup>103</sup> Existen algunas otras rutas, como la reducción de sales de Fe (II) y Fe(III) usando acetilacetato o trioctilfosfina.<sup>104</sup> Se ha usado también NaBH<sub>4</sub> en la reducción de sales, para obtener nanopartículas en fase orgánica y acuosa, sin embargo en fase acuosa se obtiene también FeB como subproducto.<sup>105,106</sup> Sin embargo quizás el método químico más usado es la descomposición térmica del Fe(CO)<sub>5</sub>.

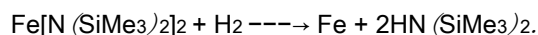
El Fe puro presenta tres diferentes estructuras cristalinas antes de fundirse. A temperatura ambiente la fase estable es la  $\alpha$ -Fe (ferrita, de estructura cúbica centrada en el cuerpo, *bcc*) a ~1183 K sufre una transformación y la fase estable es la  $\gamma$ -Fe (austenita, estructura cúbica centrada en las caras) *fcc* que persiste hasta ~1663 K, y aparece la fase  $\delta$ -Fe ( $\delta$ -ferrita, *bcc*) que finalmente se funde a 1811 K.<sup>107</sup> Muchos métodos de síntesis de nanopartículas están enfocados en obtener una sola fase de Fe. Se han obtenido nanopartículas de ~10nm de  $\alpha$ -Fe a partir de molienda de polvo de alta pureza (99.999%) de la misma fase.<sup>108</sup> En el caso de  $\gamma$ -Fe la situación es más complicada ya que esta fase no es estable a temperatura ambiente en sistemas macroscópicos. Sin embargo es posible obtenerla en algunas aleaciones especiales, en las que muestra propiedades antiferromagnéticas (la temperatura de Néel es de 40-67K).<sup>109</sup> No obstante existen varias publicaciones en las que se indican por espectroscopía Mössbauer la posible existencia de la fase  $\gamma$ -Fe, en la composición de nanopartículas de 40 nm con un comportamiento paramagnéticas hasta 4.2 K. Aparentemente la obtención de nanopartículas con la fase  $\gamma$ -Fe incluida en su composición fue reportada por primera vez por Majima y colaboradores.<sup>110</sup> Se menciona, que estas partículas contenían una cantidad considerable de carbono (más del 14 %) presentando una estructura auténitica *fcc* análoga a la  $\gamma$ -Fe. Más tarde se reportó evidencia de la existencia de la fase  $\gamma$ -Fe en nanopartículas con un porcentaje menor de carbono, de ~8nm y obtenidas a partir del tratamiento de Fe(CO)<sub>5</sub> y tecnología láser, de acuerdo con los resultados reportados por difracción de rayos X (DRX) y Mössbauer el contenido de fases fue:  $\gamma$ -Fe (30%),  $\alpha$ -Fe (25%) y óxidos de hierro (45%).<sup>111</sup>

Algunas veces determinar la composición de fases no es fácil. Partículas de 8.5 nm obtenidas por descomposición térmica de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en decano (460 K) y en presencia de surfactantes,<sup>112</sup> no mostraron ningún pico en pruebas de DRX indicando la ausencia de una fase cristalina. Se asumió que la amorfización se debió al contenido de carbono (> 11% masa). De forma similar por tratamiento ultrasónico de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  se encontró un contenido >96% masa de Fe, < 3% de C y 1% de O. El análisis térmico diferencial del polvo obtenido mostró una transición exotérmica alrededor de 585 °C, correspondiente a la cristalización del hierro amorfo según la opinión del autor.<sup>113</sup>

### 1.7 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{Fe}^0$ A PARTIR DEL PRECURSOR $\text{Fe}[\text{N}(\text{Si Me}_3)_2]_2$ .

Son varias las áreas de la ciencia que requieren de nanomateriales con una estrecha distribución de tamaño de partícula y una morfología uniforme. Una de las mejores alternativas es a partir de métodos químicos en solución. La clave en la obtención de materiales con estas características está en el adecuado control de la cinética y etapas de cristalización, desde la nucleación, crecimiento y hasta los fenómenos de aglomeración.<sup>3</sup> La temperatura y la presión no son los únicos parámetros a considerar, el tipo de precursores y el mecanismo de reacción juegan un papel importante. Muchos de los precursores que se usan en las reacciones de precipitación en solución son iónicos, con velocidades de reacción muy altas, lo que dificulta el control sobre la cinética y morfología de los productos.<sup>114,115</sup> Sin embargo los compuestos covalentes que contienen metales (compuestos organometálicos), reaccionan o se descomponen a altas presiones y/o temperaturas, con velocidades de reacción relativamente menores por lo que son buenas alternativas en la obtención de nanopartículas metálicas u óxidos metálicos.<sup>116,117, 118</sup>

En la síntesis de nanopartículas de  $\text{Fe}^0$  usando precursores organometálicos, se ha reportado la obtención de nanopartículas con una morfología cúbica con tamaños promedio de 7nm en las aristas,<sup>119</sup> a partir de la reacción:



Durante este proceso de 48 horas de reacción, se permitió la reducción de la amida de Fe (II) en solución con mesitileno a una temperatura de 150 °C en presencia de hexadecilamina y ácidos carboxílicos de cadena larga. Se encontró que las variaciones en la longitud de cadena de la amina y de los ligantes ácidos no influían en la morfología. Además las partículas formaban arreglos superficiales con sus ejes cristalográficos alineados, con distancias interplanares de (1.6-2 nm), las cuales son menores a las longitudes de cadena de los ligantes ácidos (ácidos oleicos, ~2.2nm). Esto se explicó considerando la presencia del ligante original del metal (hexametildisilazano) entre los nanocristales. Del análisis de propiedades magnéticas de las partículas a ~ 50 y 80 K, el cual se realizó en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID) se encontró que las magnetizaciones de saturación fueron de 212 y 207  $\text{Am}^2 \text{kg}^{-1}$  respectivamente con un campo máximo aplicado de 5 T.

Ciuculescu y colaboradores<sup>120</sup> obtuvieron nanopartículas núcleo-coraza de Rh (núcleo) y Fe (coraza) a partir de la hidrogenación de los precursores  $\text{Rh}(\text{allil})_3$ <sup>121</sup> y  $\text{Fe}[\text{N}(\text{Si Me}_3)_2]_2$ .<sup>122</sup> La reducción se llevó a cabo simultáneamente. Sin embargo la cinética del precursor de Rh es más rápida y en el caso del segundo se requirió de activación térmica. Se obtuvieron nanopartículas de 2.1 nm con una composición  $\text{Rh}_{20}\text{Fe}_{80}$ . Análisis de EDX (Energy dispersive X-ray) evidenciaron la presencia de partículas de los metales aislados. Pruebas con WAXS (wide-angle X-ray Scattering) mostraron que las nanopartículas tuvieron un empaquetamiento atómico distinto del termodinámicamente estable en el Fe y aleaciones análogas macroscópicas (*bcc*). El análisis por RDF (Radial Distribution Function) reveló que la distancia de enlace en las nanopartículas (0.265

nm) es mayor a la del Fe (0.248 nm) y la aleación Rh<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub> (0.253 nm) y parecida a la del Rh (0.269 nm) en estado macroscópico. Estos resultados según el autor pueden explicarse considerando un núcleo de Rh (*fcc*) muy pequeño y una coraza formada por una interface de ambos metales con una capa de Fe amorfo en la superficie. El análisis de propiedades magnéticas se realizó en un SQUID a 2 K con un campo máximo aplicado de 5 T. No obstante, contrario a lo que se esperaba, la muestra no se saturó antes de 5T, lo que indica una estructura de espines no colineales a las condiciones del análisis. El valor de la magnetización espontánea a 5T fue de 1.3μ<sub>B</sub> por átomo de Fe, asumiendo que los átomos de Rh no tienen ninguna contribución, este valor es muy pequeño en comparación al correspondiente a la aleación macroscópica Rh<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub> (>2.9μ<sub>B</sub>) y del Fe (2-2.5μ<sub>B</sub>) tanto en estado macroscópico como en nanopartículas.

En un trabajo previo al que se presenta en esta tesis se obtuvieron nanopartículas de Fe<sup>0</sup> a partir de la hidrogenación del precursor Fe[N(Si Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Una solución del precursor con pentano se mantuvo durante 12 horas a temperatura ambiente y 3 bar de H<sub>2</sub> para obtener nanopartículas de 18 nm y morfología esférica, análisis por magnetometría de muestra vibrante revelan que las partículas tienen un comportamiento superparamagnético con una magnetización de saturación de 174.87 emu/g. Las partículas de Fe<sup>0</sup> fueron encapsuladas en polimetacrilato de metilo mediante polimerización en emulsión probando con tres diferentes concentraciones de monómero, manteniendo constante la concentración de Fe<sup>0</sup>.<sup>123</sup>

En el este trabajo se realizó la síntesis de nanopartículas de Fe<sup>0</sup> a partir de la hidrogenación del precursor Fe[N(Si Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Para la síntesis del precursor se usaron en una primera reacción FeBr<sub>2</sub> y THF para obtener el aducto FeBr<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>. En una segunda reacción independiente se sintetizó la sal Li[N(Si Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], a partir de Bu-Li y H[N(Si Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Finalmente para la obtención del precursor Fe[N(Si Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> se hicieron reaccionar el aducto y la sal de litio.

La reacción de síntesis de las nanopartículas de Fe<sup>0</sup> consistió en una solución del precursor en pentano, la cual se mantuvo durante 12 horas a temperatura ambiente y una presión de 45 psi de H<sub>2</sub> con agitación mecánica a una velocidad de 450 rpm. Tanto el agitador como el interior del reactor se recubrieron con PTFE (teflón) con el propósito de mantener las nanopartículas en suspensión durante toda la reacción. Con el propósito de realizar estudios cinéticos de la reacción de síntesis de las nanopartículas, el reactor presurizado que se usó se adaptó con un sistema de muestreo que permite obtener muestras de la solución reaccionante sin detener la reacción ni alterar las condiciones de reacción.

***CAPÍTULO II***  
***MATERIALES Y***  
***MÉTODOS***

## 2.1 MATERIALES

Tabla 2.1 Reactivos utilizados en síntesis de precursores.

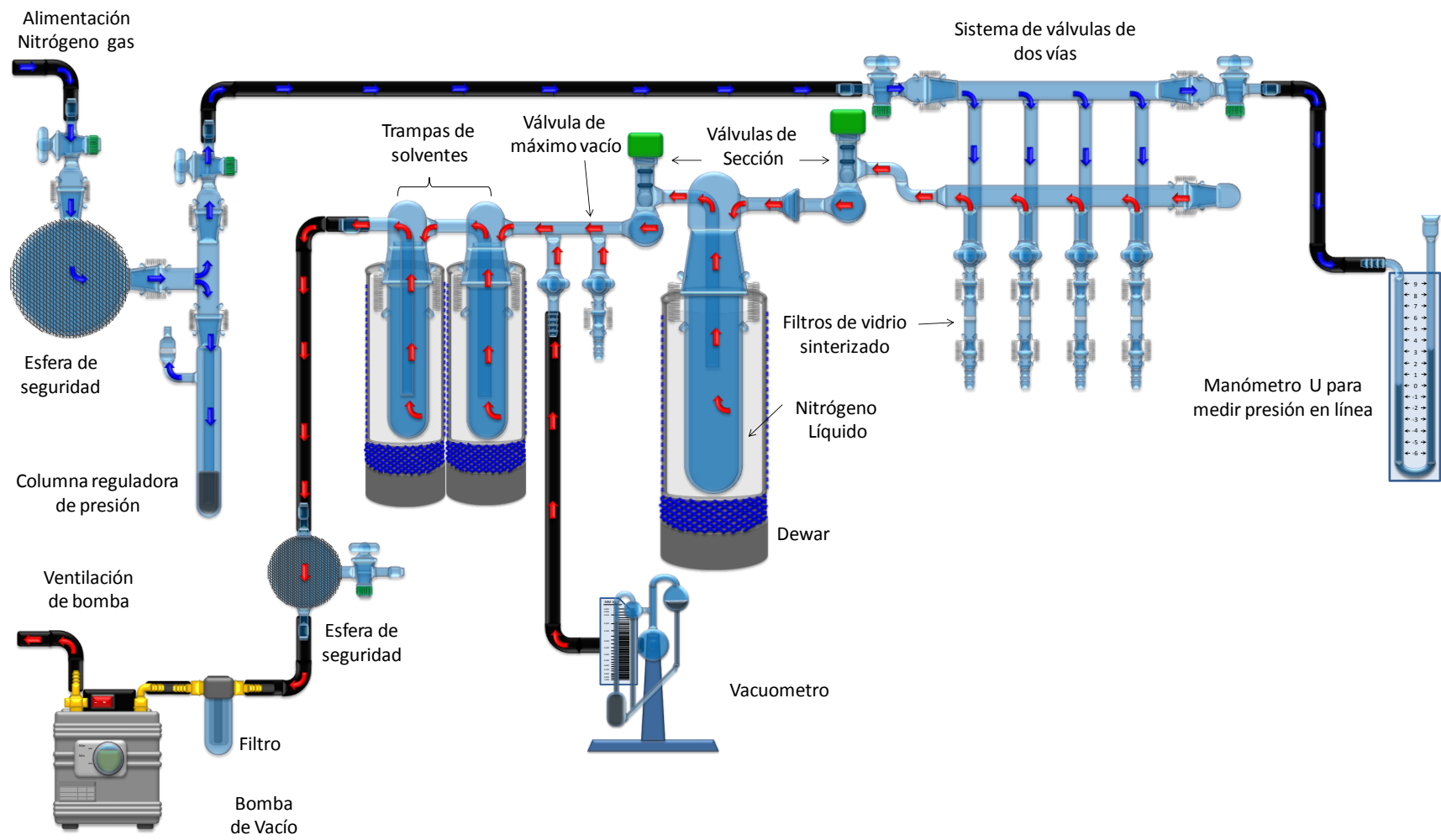
FUNCIÓN	REACTIVO	FORMULA	CAS	PESO MOLECULAR (g/mol)	%PUREZA Concentración	P.E °C	P.F. °C	Marca
Solvente	Tetrahidrofurano	OC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	109-99-9	72.1	>99.0%	66	-108	Aldrich
Solvente	Éter etílico	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	60-29-7	74.1	99.9% (anhidro)	35	-116	Fermont
Solvente	n-pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	109-66-0	72.2	98%	36	-129	Aldrich
Solvente	Agua	H <sub>2</sub> O	7732-18-5	18.02	Grado HPLC	100	0	Aldrich
Reactivo	Bromuro de Hierro (II)	FeBr <sub>2</sub>	7789-46-0	215.65	98 %	934	684	Aldrich
Reactivo	Hexametildisilozano	HN[Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	999-97-3	161.39	>99.0 %	124	---	Aldrich
Reactivo	Butil Litio	n-Bu-Li (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Li)	109-72-8	64.06	2.5 M/ hexano	---	---	Aldrich
Gas Inerte	Nitrógeno	N <sub>2</sub>	7727-37-9	39.944	Cromatográfico			Infra
Gas Inerte	Argón	Ar	7440-37-1	14.008	Ultra alta pureza			Infra

## 2.2 MÉTODOS

### 2.2.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS

#### *Línea de vacío técnica Schlenck*

La línea de vacío es una herramienta consistente en varios equipos que conforman un sistema cerrado que permiten la manipulación de reactivos y la realización de síntesis químicas bajo atmósfera controlada. Ésta se divide en dos “sublíneas” la de vacío y la de nitrógeno, las cuales convergen en un sistema de válvulas que permite trabajar de manera intermitente con ambos flujos según convenga (Figura 2.1).



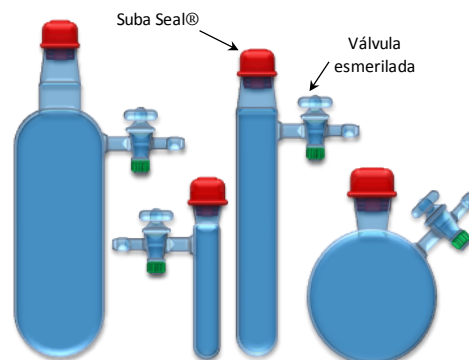
**Figura 2.1** Esquema de línea de vacío

La sublínea de vacío comienza con una bomba para vacío, con sistema de paletas en dos etapas,  $\frac{3}{4}$  HP de potencia, 125 ml de capacidad en la cámara de aceite, 8 pies cúbicos por minuto de velocidad de desplazamiento y 0.004 mm Hg de presión mínima, la cual está conectada a un filtro de partículas y polvo, posteriormente a una esfera de seguridad con maya metálica provista de válvula para romper vacío, a su vez la esfera se encuentra conectada a un sistema de trampas de solventes, que conforma la primera sección de la sublínea de vacío, la segunda sección es el sistema de válvulas de dos vías, figura 2.1. En la primera sección se cuenta con tres trampas de solventes y dos válvulas, una que conecta el vacuometro de mercurio en el que se monitorea el nivel mínimo de presión y la segunda llamada válvula de máximo vacío. Las trampas de solventes evitan que vapores de solventes lleguen hasta la cámara de aceite de la bomba, para este fin cada trampa es sumergida en nitrógeno líquido contenido en recipientes termoaislantes, los vapores de solventes son congelados literalmente en las paredes de las trampas permitiendo que la bomba solo arrastre gases incondensables.

La sublínea de nitrógeno (puede usarse cualquier otro gas inerte) consiste en una fuente de gas con presión controlada (20 psi a la salida del tanque) conectado a un dispositivo regulador de presión, figura 2.1. Dicho dispositivo consiste en una esfera de seguridad de dos litros de capacidad cubierta con una maya metálica, conectada a una columna de burbujeo provista de un filtro de vidrio sinterizado y mercurio como sello; además del líquido de burbujeo. En caso de un flujo a una presión excesiva, la esfera reduce la presión drásticamente; cuando el sistema se presuriza nuevamente; el gas empuja el sello de mercurio y comienza a burbujear. La cantidad de mercurio en la columna es tal, que el sistema de válvulas no supera 400 mm de Hg. Finalmente después del sistema de válvulas se encuentra conectado un manómetro de mercurio en “U” monitorea la presión del sistema. En la segunda sección de la sublínea de vacío se cuenta con cuatro válvulas de dos vías cada una provista con un filtro de vidrio sinterizado y conexiones para manguera de látex

### ***Técnica Schlenck***

Un matraz Schlenck es un recipiente usado para el manejo de reactivos sensibles al aire, inventados por Wilhelm Schlenk, dichos recipientes consisten en un tubo de diámetro y longitud variable provisto de una válvula lateral de vidrio esmerilado, por medio de la cual es posible desplazar el gas interior del recipiente y remplazarlo por un gas inerte mediante el uso de la línea de vacío. Comúnmente la abertura superior es sellada con un tapón de hule (Suba-Seal®). En la figura 2.2 se muestra solo algunos diseños simples.

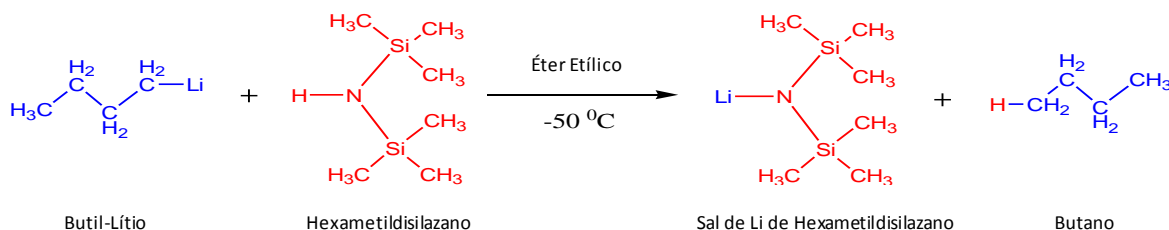


**Figura 2.2** Distintos tipos de matraz Schlenck



### B. Síntesis de sal de Li de hexametildisilozano ( $\text{Li}[\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ )

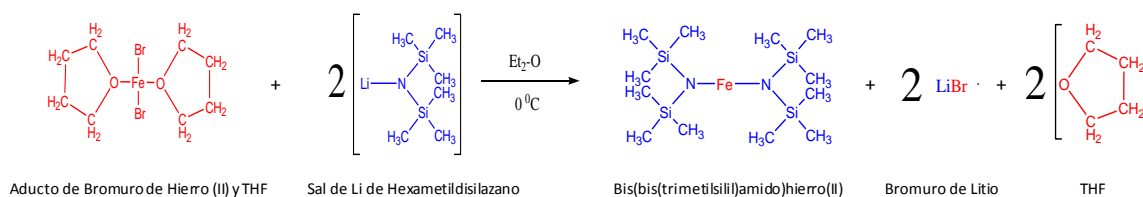
Reacción que se lleva a cabo para la obtención de la sal de Li es:



En un Schlenk se alimentaron 15 mL de éter desecado y degasificado, bajo atmosfera inerte y  $\text{HN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  en cantidad estequiométrica (1.15931 ml de Hexametil/ gr Aducto). La mezcla de reacción se agitó y se enfrió con una mezcla de etanol- $\text{N}_2$  líquido ( $-114\text{ }^\circ\text{C}$ ). Inmediatamente después se alimentó la solución de Butil-Li, con un exceso de 10 % molar con respecto a la cantidad estequiométrica de hexametil (2. 4453 ml de sol'n de Bu-Li/ gr de aducto), formándose la sal de litio del hexametil disilozano.

### C. Síntesis de precursor, Bis(bis(trimetilsilil)amido)hierro(II), $\text{Fe}[\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2]_2$

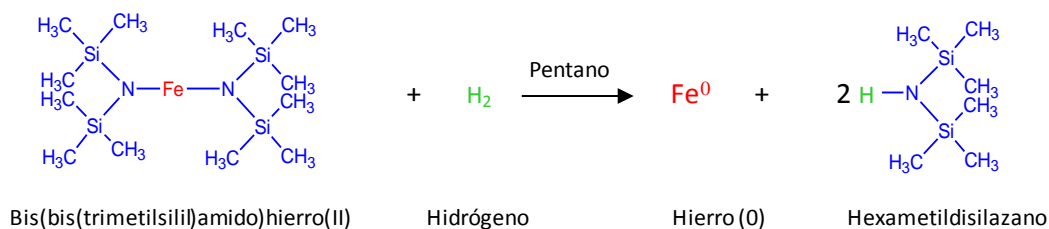
La reacción para la obtención del precursor de nanopartículas es:



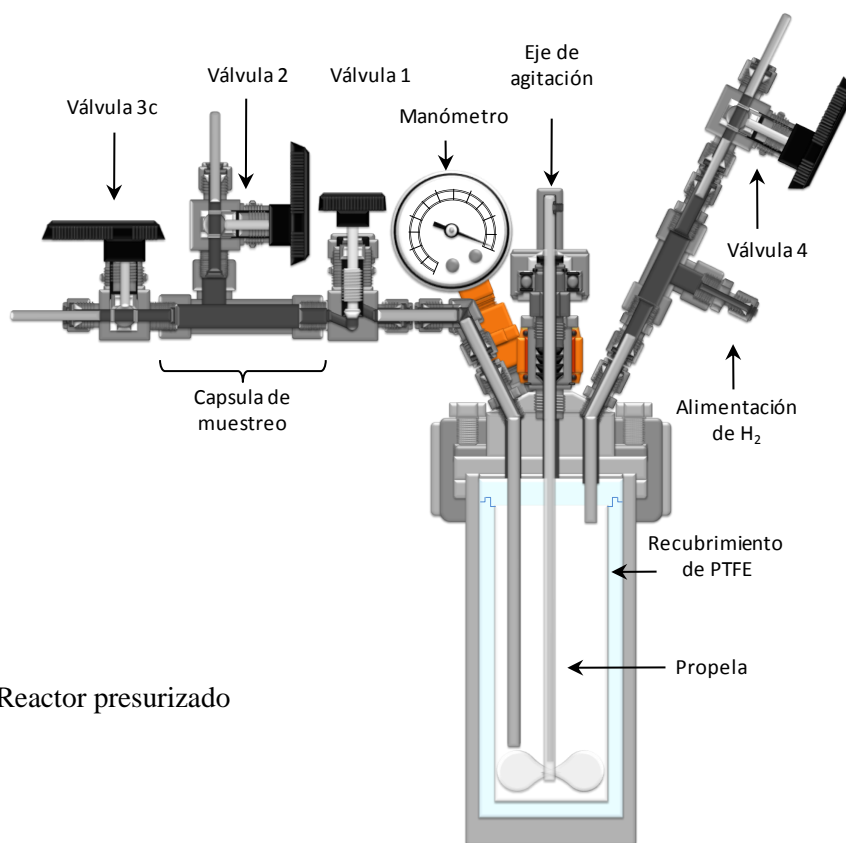
En un reactor Schlenk enchaquetado se alimentaron 20 mL, el aducto y la sal de litio. La reacción se llevo a cabo en agitación magnética y a una temperatura de  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . El tiempo de reacción fue de 12 horas. Posteriormente, el éter fue evaporado y el precursor organometálico fue extraído con pentano desecado y degasificado obteniéndose una solución verdosa. La solución se concentró y el precursor se cristalizó y purificó con lavados de pentano. El rendimiento de la reacción fue de alrededor de 55 %.

## 2. Síntesis de nanopartículas

La reacción que de la síntesis de las nanopartículas de  $\text{Fe}^0$  es:



Para la síntesis de nanopartículas se usó un reactor de acero austenítico de 230 mL, provisto de un recubrimiento interno de PTFE (teflón) con agitación mecánica. La propela fue de paletas redondas recubiertas con PTFE (ver figura 2.3). Después de ser ensamblado, el reactor fue purgado y saturado con nitrógeno para la reacción.



**Figura 2.3** Reactor presurizado

Los cristales de precursor fueron disueltos en 15 mL de pentano desecado y degasificado, la solución se alimentó por la válvula 4 (V4). Se alimentaron 100 mL de pentano, a continuación se hizo pasar una corriente constante de hidrógeno para purgar el sistema por V4; se aumentó la presión a 45 psi y se inició agitación mecánica a una velocidad 450 rpm manteniendo el sistema a estas condiciones por 12 horas. Terminada la reacción se despresurizó y purgó con nitrógeno. El producto de reacción de color negro fue trasvasado a un Schlenck donde se evaporó el solvente hasta sequedad y se lavó con pentano.

### ***Cinética de crecimiento en síntesis de nanopartículas.***

Después de ensamblado y purgado se alimentaron al reactor 1.3932 gr de precursor disueltos en 200 ml de pentano desecado y degasificado (6.96 gr/l). Se inició la reacción de acuerdo al procedimiento descrito en la sección anterior y se tomaron muestras a lo largo de 12 horas de reacción según se indica en la tabla 2.1:

**Tabla 2.1** Tiempos de muestreo

Muestra	Tiempo (horas)
M1	0.5
M2	1.25
M3	2.0
M4	3.0
M5	4.0
M6	6.0
M7	8.0
M8	10.0
M9	12.0

El volumen de cada muestra fue de 9ml y fue tomada de la siguiente manera: Después de iniciada la reacción para la primera muestra se inunda el sistema de muestreo con solución reaccionante abriendo la válvula 1 (V1), enseguida se purga la capsula de muestreo cerrando V1 y abriendo la válvula 3 (V3) a la cual se conectó una cánula para trasvasar la muestra y solvente de lavado en recipientes adecuados, después de tomar una muestra la capsula fue lavada alimentando pentano seco y degasificado desde la válvula 2 (V2), posteriormente la capsula se saturó con nitrógeno para tomar realizar la siguiente muestra.

### ***Cinética para determinación del porcentaje de avance de reacción***

Para esta síntesis se alimentaron al reactor 1.0994 g de precursor disueltos en 200 ml de pentano (5.0866 g/l) al igual que en la cinética anterior se tomaraon muestras a los tiempos que se muestran en la tabla2.1.

Para el análisis gravimétrico, se etiquetaron y pesaron cinco viales de 1ml con tapa de hule y sello de aluminio; saturados con nitrógeno para cada muestra “M” (ver tabla 2.1), se colocaron 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1ml de muestra en cada vial. De cada muestra “M” se tomaron alícuotas de 3.5 mL con una jeringa de punta y embolo de PTFE y filtro en la punta de la aguja; para evitar la evaporación del pentano (P.E. 36 °C) dentro de la jeringa el cuerpo de la jeringa se enfrió con un papel higiénico humedecido con acetona. Inmediatamente después, se registraron las masas de los viales con solución. Para conocer la masa del precursor sin reaccionar en cada muestra se evaporó el solvente colocando a cada vial una aguja de salida y calentando ligeramente con aire. Puesto que las cantidades que se esperaban pesar se eran del rango de microgramos, cada pesada se realizó por quintuplicado.

El porcentaje en masa de precursor sin reaccionar se calculó usando la siguiente fórmula:

$$\% Pr_{S/R} = \frac{m_{sec} - m_{vac}}{m_{sol'n}} * 100 \quad 2.1$$

Donde  $m_{vac}$ ,  $m_{sol'n}$ ,  $m_{sec}$ , son la masa de vial, vacío, con solución y seco respectivamente. Para cada muestra "M" se tomó un promedio aritmético de los cinco viales de cada una. La fórmula 2.1 es válida considerando que: al inicio de la reacción solo se alimentan solvente y precursor; y que según la reacción de síntesis el único subproducto es hexametildisilazano, el cual es volátil.

El porcentaje en masa de precursor en el tiempo cero,  $\% Pr_0$ , se calculó a partir de la masa de precursor alimentada diluido en los 200 ml de pentano alimentado (0.8274 %). El cálculo de porcentaje de avance de reacción se determinó considerando que el porcentaje en masa de precursor en el tiempo cero corresponde al 100% de precursor en la reacción.

### 2.2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

**Resonancia Magnética Nuclear (RMN)** se usó un equipo Varian de 300 MHz y tubos de 5mm y 8 in marca Varian, para comprobar el grado de pureza del reactivo hexametildisilazano y de los solventes usados, en la caracterización de del aducto,  $FeBr_2(THF)_2$  y el precursor Bis(bis(trimetilsilil)amido)hierro(II),  $Fe[N[Si(CH_3)_3]_2]_2$ , así como también en la identificación de precursor sin reaccionar y hexametildisilazano como subproducto en la reacción de síntesis de nanopartículas. Las muestras se prepararon usando benceno o cloroformo deuterado degasificados.

En el caso del análisis de pureza para solventes se colocan usando cánula o jeringa, algunas gotas de muestra en un tubo para RMN, posteriormente se agrega el solvente deuterado hasta que la mezcla alcance una altura de 4cm, el tubo se satura de nitrógeno y se tapa para su análisis inmediato.

Para el análisis de aducto y precursor; dentro de la bolsa de guantes, se colocó una pequeña muestra de aducto o precursor (algunos cristales) en un Schlenk pequeño, fuera de la bolsa se agregó el solvente deuterado. Finalmente la solución se trasladó a un tubo RMN teniendo cuidado de no arrastrar cristales sin disolver, se saturó con nitrógeno y selló el tubo para realizar el análisis inmediatamente.

**Dispersión dinámica de luz** Para la determinación de la distribución de tamaño y diámetro promedio de partícula en la cinética de crecimiento, se utilizó un dispersor de luz Zetasizer modelo nano-ZS marca Malvern Instrument. Para evitar la oxidación de las muestras se usó una celda de vidrio con válvula tipo Schlenck (figura 2.5) diseñada y fabricada para esta tarea. Se analizaron muestras sin purificar y partículas purificadas las cuales fueron redispersadas usando un equipo de ultrasonido modelo AS5150B marca Auto Science.

***Microscopía Electrónica de Transmisión.*** Para determinar la morfología de las nanopartículas de Fe(0) durante la cinética de crecimiento, se usó un microscopio electrónico de transmisión marca JEM operado a 100KV acoplado a un EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) Modelo EDS7215, SPEC: 143 eV, Tipo de ventana: ATW2, marca INCA, de OXFORD Instruments. Las muestras para microscopía fueron purificadas y redispersadas en pentano. Una alícuota fue colocada en rejillas de cobre cubiertas con carbono. Para evitar la oxidación, las muestras se colocaron dentro de una ampollita saturada con nitrógeno para después ser sellada a alto vacío.

***Magnetometría de vibración*** Para la determinación de las propiedades magnéticas de las nanopartículas obtenidas se usó un Magnetómetro de Muestra Vibrante, marca LDJ modelo 9600 con un campo máximo aplicado de 1.5 T. Para evitar la oxidación las muestras fueron purificadas y preparadas en atmósfera inerte dentro de una bolsa de guantes.

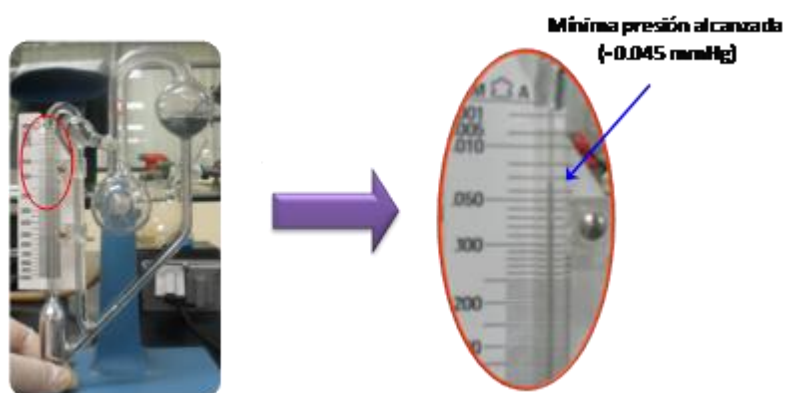
***CAPÍTULO III***

***ANÁLISIS DE***

***RESULTADOS***

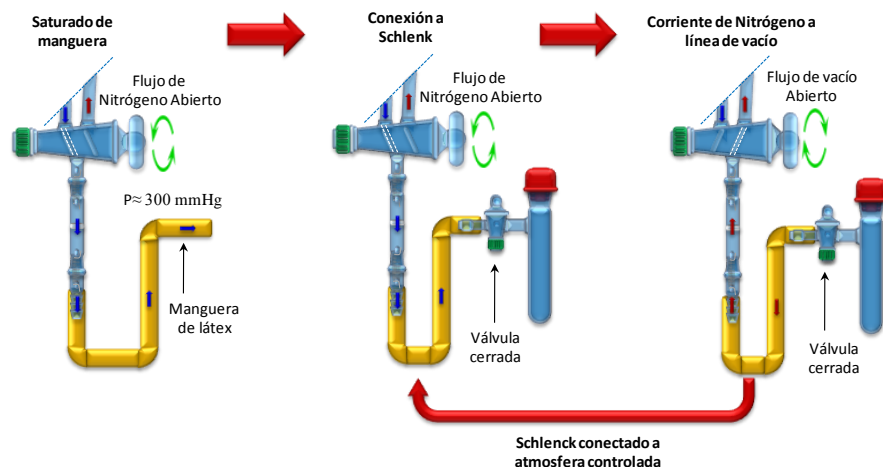
### 3.1 INSTALACIÓN DE LÍNEA DE VACÍO

Para la síntesis de los precursores de las nanopartículas, fue necesario instalar una línea de vacío (ver figura 2.1). La línea de vacío fue ensamblada y ajustada para lograr una presión mínima de 0.05 mmHg (figura 3.1). Estas condiciones de operación son necesarias para garantizar que se ha desplazado prácticamente todo el aire y por lo tanto la fracción de oxígeno es muy baja para evitar la descomposición de los reactivos y oxidación de las nanopartículas. Se revisó, lubricó y selló cada una de las juntas comprobando que se alcanzará en cada sección el nivel de vacío necesario. Las juntas de vidrio esmerilado con fugas por imperfecciones en el esmerilado, se pulieron con carburo de silicio hasta lograr una correcta hermeticidad. En el caso las conexiones con mangueras, se encontró que las mangueras de Taygón® rígido funcionaban mejor que las de látex, pues no colapsan por la baja presión.



**Figura 3.1** Presión de trabajo requerida en la línea de vacío.

Se observó también, que la principal complicación en lograr las condiciones de operación fue la falta de potencia y velocidad de desplazamiento de incondensables de la bomba de vacío. Para compensar esta situación, antes de conectar un Schlenk a la línea, se hizo pasar una corriente de nitrógeno por la manguera de látex de la válvula de la línea, antes de realizar la conexión al Schlenk, posteriormente se hizo vacío en la manguera con la válvula del Schlenk cerrada para hacer pasar una corriente de nitrógeno en toda la línea y disminuir la fracción de oxígeno dentro del sistema, finalmente la válvula de la línea se pone en flujo de nitrógeno para saturar la manguera de látex con el gas y dejar conectado el Schlenk a la línea (ver figura 3.2). En el caso de secado de muestras por evaporación de solventes con vacío, los tiempos de secado se extendieron para permitir que la bomba alcanzara la mínima presión posible y garantizar que las muestras estuvieran completamente secas. Fue posible identificar también que la bomba ofrece un mejor desempeño si se mantiene el nivel de aceite por lo menos a  $\frac{3}{4}$  partes de su máxima capacidad y que el aceite debe cambiarse con frecuencia, ya que en jornadas largas el motor se calienta, ocasionando cambios en las propiedades del lubricante.



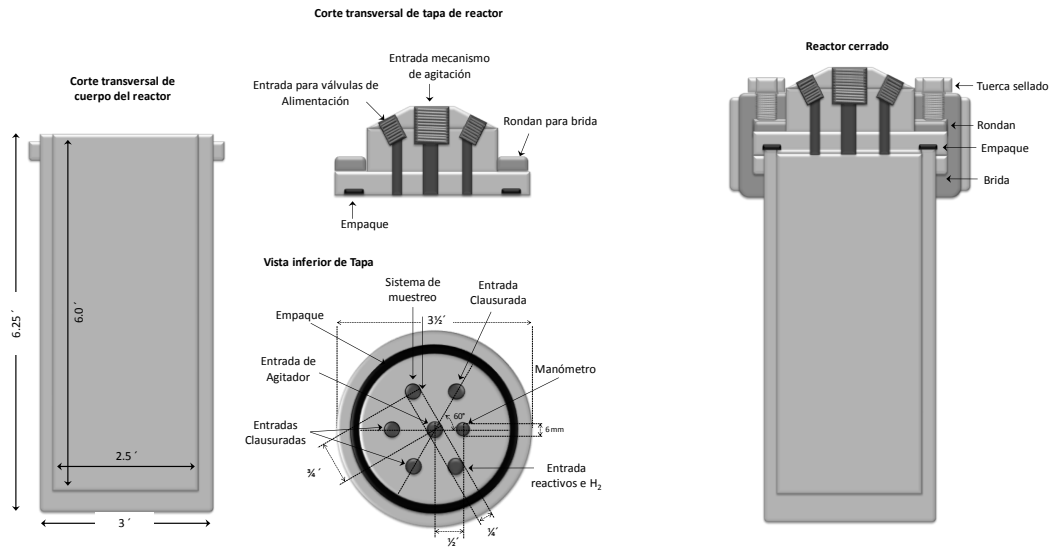
**Figura 3.2** Esquema del procedimiento para saturar la línea de vacío con una corriente de nitrógeno y disminuir la fracción de oxígeno en el sistema.

### 3.2 RECONSTRUCCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE REACTOR PRESURIZADO.

En reactor que se usó en la síntesis de nanopartículas fue reconstruido a partir de un reactor presurizado de acero austenítico de PARR INSTRUMENT COMPANY modelo 452HC2-T316, el material del reactor y la readaptación del mecanismo de agitación mecánica, fueron aspectos importantes en la decisión del uso del reactor. Se requería, tener la posibilidad de llevar a cabo las reacciones con agitación distinta a la magnética, que es la que se usa en otros sistemas.<sup>124</sup> El reactor y el agitador fueron recubiertos con Politetrafluoretileno (PTFE, Teflón) para tratar de mantener en suspensión las nanopartículas y facilitar su trasvase desde el reactor a los Schlenck. La reconstrucción del reactor consistió en:

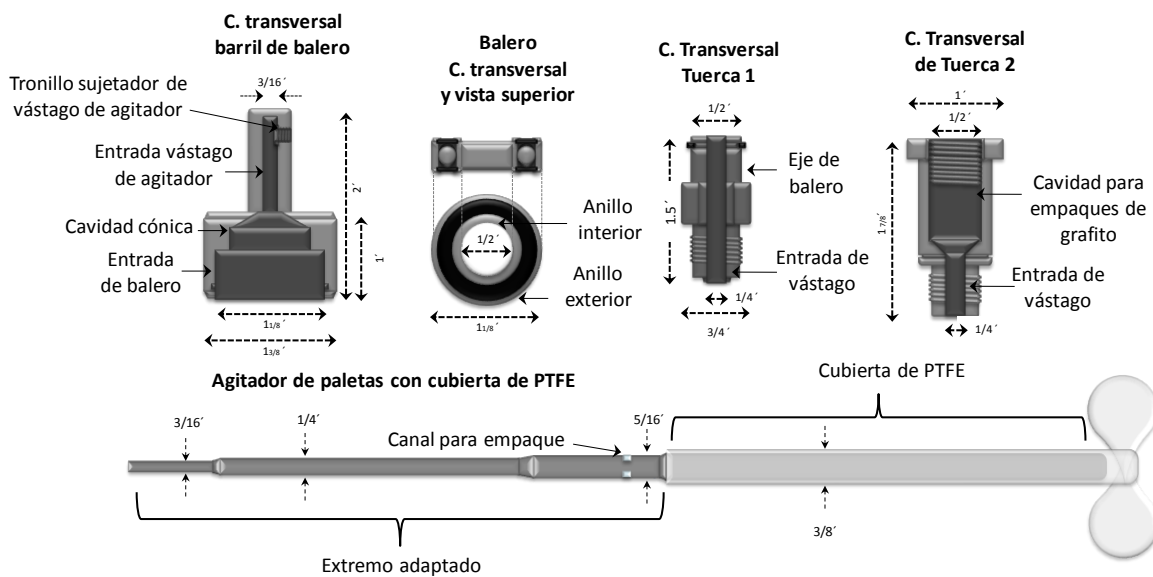
- Limpieza completa las piezas del reactor para retirar herrumbre y comprobar el adecuado funcionamiento de las piezas.
- Reparación del sistema de agitación, mediante el remplazo y adaptación de piezas, para lograr un sistema con sellado hermético.
- Diseño del recubrimiento interior de PTFE.
- Adaptación del sistema de muestreo y alimentación de reactivos e H<sub>2</sub>.

El reactor consiste en un cilindro con un diámetro interior de 2.5 in, 3 in de diámetro exterior y 6.25 in de altura. La tapa es en una pieza circular con empaque hermético y entradas roscadas para el mecanismo de agitación y válvulas de alimentación; la tapa sella por medio de una brida provista de turcas para un sellado perfecto (ver figura 3.2).

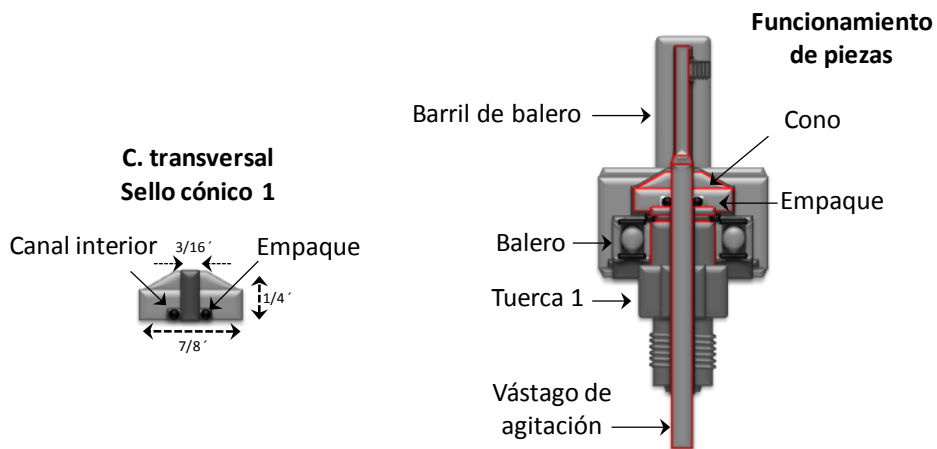


**Figura 3.2** Cuerpo de reactor, tapa y sistema de sellado.

**Reparación del mecanismo de agitación.** El sistema de agitación mecánica consiste en cinco piezas: dos tuercas huecas, un balero, el barril del balero y el agitador, las cuales se muestran en la figura 3.3. La primera adaptación que se hizo para lograr evitar la fuga de H<sub>2</sub> con una adecuada agitación mecánica, fue el diseño una pieza cónica que ocupara por completo la cavidad en el barril del balero, con un diámetro interior idéntico al del vástago del agitador (1/16 in); la pieza cuenta además con un canal interior para colocar un empaque de neopreno que sella a presión con la parte superior de la tuerca 1, evitando las fugas hacia el mecanismo del balero y entre el anillo exterior del balero y la pared interior del barril, ver figura 3.4.

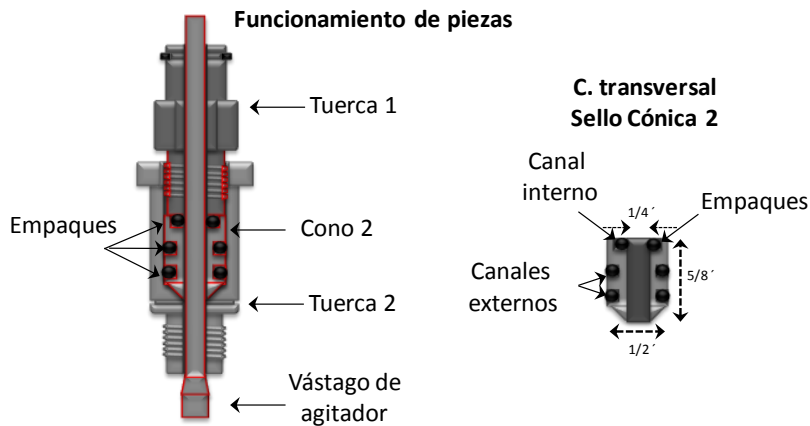


**Figura 3.3** Piezas del mecanismo de agitación.



**Figura 3.4** Diseño y funcionamiento de sello cónico 1.

La figura 3.3 esquematiza el funcionamiento del sello cónico 2. Se observa, que la tuerca 2 tiene dos diámetros internos. La zona roscada macho que mide  $1/4$  y después aumenta a  $1/2$  in. Este diseño se debe a que originalmente se usaban cuatro empaques cónicos de grafito para dar estabilidad al vástago de agitación (figura 3.5). Dado que no fue posible adquirir repuestos se diseñó una pieza alterna, la cual consiste en una reducción del diámetro interior de la tuerca 2. La pieza funciona como un segundo sello cónico; ésta cuenta con dos canales externos y uno interno en la parte superior para colocar empaques de neopreno.



**Figura 3.5** Diseño y funcionamiento de sello cónico 2.

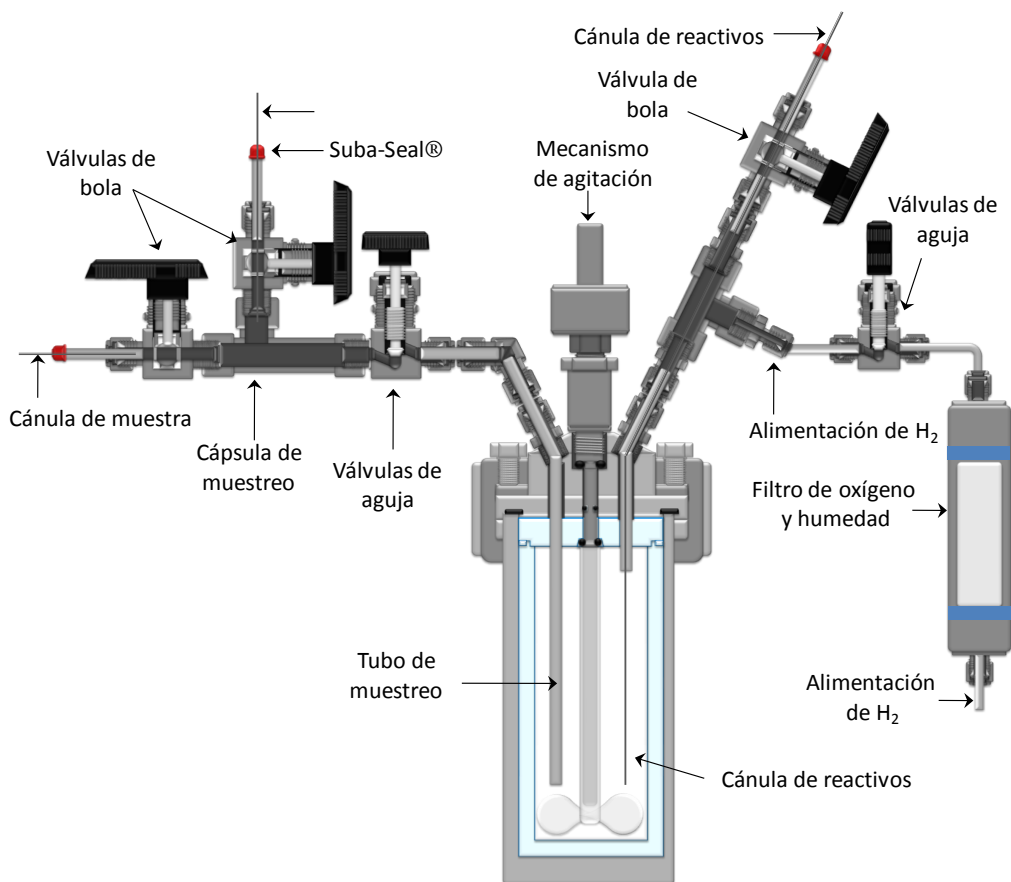
La siguiente adaptación que se realizó consistió en maquinar el vástago del agitador, pues éste tenía originalmente un diámetro de  $3/8$  in (figura 3.3) por lo que fue necesario ajustarlo a los diámetros internos de las piezas del nuevo mecanismo. Por otro lado, al tener contacto el vástago con varios empaques aumentó la fricción. Para solucionar el problema se colocó grasa a lo largo de todo el mecanismo de agitación, sin embargo como el sistema estaba pensado para trabajar por varias horas, la grasa podría escurrir al interior del reactor; para prevenir esta situación se colocaron dos empaques más, ambos en el vástago. El primero a la altura de la tapa de acero del reactor y el segundo a altura de la tapa de PTFE del recubrimiento interior del reactor. La figura 3.6 se muestra un esquema del mecanismo de agitación completo.



***Adaptación del sistema de muestreo y alimentación de reactivos e H<sub>2</sub>***. La dificultad a superar en el sistema de alimentación era, tener una entrada para reactivos y otra para alimentar el H<sub>2</sub>; ensamblara las entradas por separado; sin embargo esto, aumentaría las posibilidades de fugas e implicaba adquirir un número mayor de piezas. Esta situación se solucionó ensamblando ambas alimentaciones en una sola entrada del reactor (figura 3.7). El flujo de alimentación de H<sub>2</sub> se controló con una válvula de precisión colocada después del filtro de oxígeno y humedad de la línea de H<sub>2</sub>. La válvula de bola permite el paso de una cánula hasta el fondo del reactor, para mantener cerrado el sistema al alimentar o trasvasar reactivos. Además, se ensambló un tramo de tubo de acero inoxidable a la válvula de bola para colocar un Suba-Seal® y evitar el contacto con aire de los reactivos.

En el caso del sistema de muestreo, el problema fue ensamblar un sistema que permitiera tomar muestras idénticas a lo largo de la reacción, con la condición de no abatir la presión dentro del reactor, poder manipular la muestra en atmósfera controlada y limpiar la celda de muestreo sin la necesidad de desmontar ninguna pieza. Para cumplir con este propósito se adaptó el sistema de muestreo que se muestra en la figura 3.7 y cuyo funcionamiento se describió en el capítulo anterior. Éste consta de un tubo de acero que llega a una altura tal que no impide el giro del agitador; éste se encuentra conectado a una válvula de aguja reguladora de flujo, que a su vez se conecta a una “T” que funciona como cápsula de muestreo. En la entrada superior de la “T” se conectó una válvula de bola desde donde se alimentó solvente y nitrógeno gas, para lavar la cápsula de muestreo. En otro extremo se ensambló otra válvula de bola idéntica desde donde se trasvasaron las muestras con ayuda de un tramo de tubo de acero inoxidable con un Suba-Seal® en la punta para colocar la cánula con la que se trasvasó la muestra a un Schlenck.

Como se observa en la figura 3.7 el tubo de acero del sistema de muestreo no llega al fondo del reactor ya que las paletas del agitador tienen un diámetro casi igual al diámetro interno del recubrimiento de PTFE. Este detalle en el diseño hace necesario que el volumen de reacción para tomar al menos una muestra sea superior a 80 mL. Por otro lado, en el sistema de alimentación de reactivos e H<sub>2</sub> se ensambló un tubo similar, que sirve de guía para que la cánula de alimentación llegue al fondo del reactor. La altura de este segundo tubo es tal, que el reactor está limitado a un volumen máximo de reacción de 230 mL.



**Figura 3.7** Adaptaciones del sistema de muestreo y alimentación de reactivos y H<sub>2</sub>.

### 3.3 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

Como se mencionó en el capítulo previo, la obtención de las nanopartículas se lleva a cabo en dos etapas:

3. La síntesis del precursor organometálico
4. La síntesis de las nanopartículas de Fe(0)

Y la síntesis del precursor organometálico se llevó a cabo en tres reacciones:

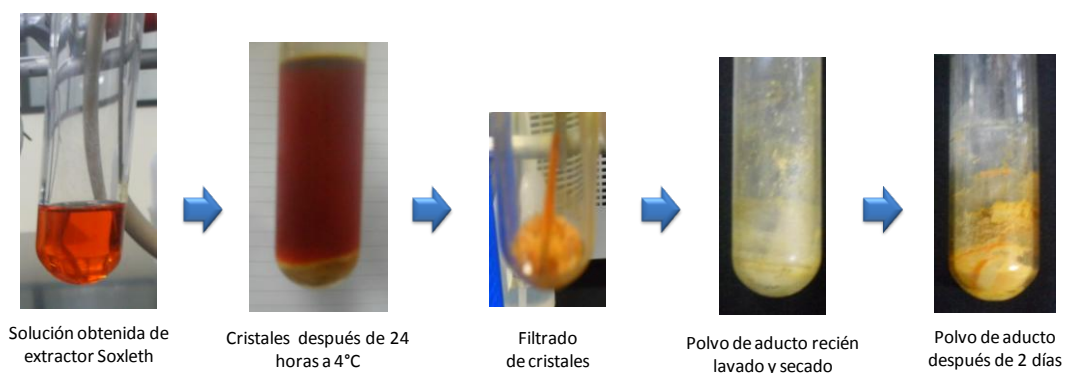
- D. Síntesis de aducto, FeBr<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>
- E. Síntesis de sal de Li de hexametildisilozano (LiN[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>)
- F. Síntesis de precursor, Bis(bis(trimetilsilil)amido)hierro(II), Fe[N[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

## 1. Síntesis del precursor organometálico

### A. Síntesis de Aducto $FeBr_2$

La síntesis del aducto se realizó siguiendo el procedimiento reportado por Ittel y colaboradores.<sup>125</sup> En esta publicación se menciona la obtención de cristales blancos a partir de enfriar y filtrar la solución naranja obtenida de la extracción Soxhlet del  $FeBr_2$  después de 12 horas de reacción con un rendimiento del 90 %. Se menciona además que los cristales fueron lavados con éter, y que éstos se tornan naranjas tiempo después de ser almacenados debido a la pérdida de THF, y que dicha coloración puede ser retirada mediante una re cristalización usando THF.

Siguiendo el procedimiento publicado por Ittel, el aducto se obtuvo, con un rendimiento de 88 % con tiempos de cristalización de 24 horas a 4°C de la solución naranja. Se encontró, que para obtener los cristales blancos fueron necesarios varios lavados, y que, al secar los cristales usando vacío la ebullición violenta del éter, rompía los cristales obteniéndose un polvo blanco que cambiaba a una coloración naranja, indicando la presencia de THF libre (ver figura 3.7). Para obtener nuevamente los cristales blancos se realizaron recristalizaciones sin embargo se encontró que el rendimiento disminuyó considerablemente hasta 55%.

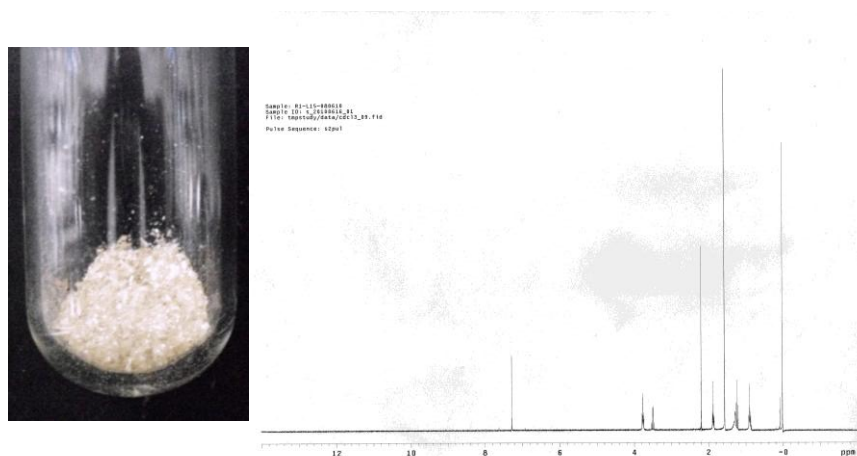


**Figura 3.7** Proceso de obtención de aducto.

Uno de los puntos importantes en la obtención de las nanopartículas de  $Fe(0)$ , es la pureza de los reactivos intermedarios. Para esto, se intentó obtener el aducto con la mayor pureza tomando como referencia, en primera instancia, la apariencia física del producto y se realizaron modificaciones al procedimiento publicados, las cuales consistieron en:

- La solución naranja obtenida del extractor Soxhleth fue filtrada en caliente para no permitir que disminuyera la temperatura y evitar la cristalización del aducto dentro de la cánula-filtro.
- La cristalización se indujo sobresaturando la solución al evaporar lentamente el solvente mediante arrastre de una corriente de nitrógeno; se evitó usar vacío en esta etapa para no romper los cristales por la ebullición violenta del éter.
- Se encontró que para obtener los cristales con una mayor blancura (indicio de la ausencia de THF libre) se pueden hacer primero un par de lavados con THF (enfriado con nitrógeno líquido para disminuir la solubilidad del aducto). Posteriormente solo fueron necesarios un par de lavados con éter frío.
- Finalmente para no romper los cristales, el éter residual se evaporó primero por arrastre de corriente de nitrógeno y posteriormente con vacío.

Con estas modificaciones en el procedimiento se obtuvieron cristales más blancos, por lo tanto de mayor pureza, con dos ventajas importantes: disminución en el número de lavados con éter, y largos tiempos de cristalización; no obstante con este procedimiento el rendimiento de la reacción tiene la desventaja de no ser mayor al 65%. La figura 3.8 muestra los cristales de aducto obtenido con el procedimiento modificado y su espectro RMN. Por otro lado, para evitar la descomposición del aducto, se realizaron las siguientes reacciones de inmediato; es decir, el proceso fue continuo.



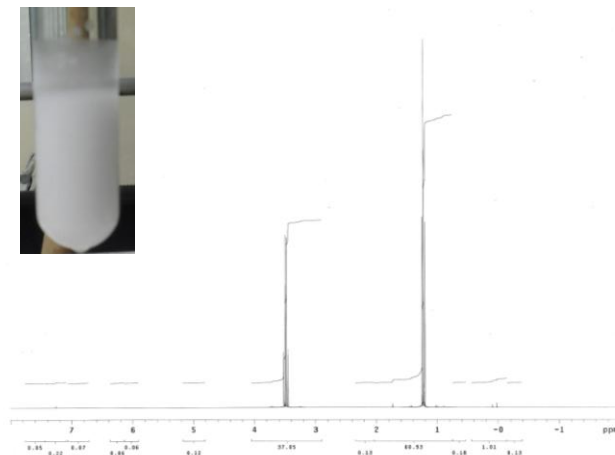
**Figura 3.8** Cristales de aducto puro y su espectro RMN.

### **B. Síntesis de sal de Li de hexametildisilozano ( $\text{LiN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ )**

La síntesis se realizó de acuerdo al procedimiento reportado por trabajos anteriores,<sup>122, 124, 126</sup> descrito en el capítulo anterior. La sal de litio se obtuvo sin problemas, sin embargo ya que la cantidad de solventes que se usa en cada una de las reacciones es considerable, (particularmente el éter etílico) se intentó la recuperación y reciclaje de los mismos.

Para su purificación las mezclas de solventes se separaron de los residuos por filtración y destilación simple; los solventes se separaron por destilación fraccionada. Para comprobar el grado de pureza se obtuvieron espectros RMN de cada solvente recuperado (figura 3.9); encontrándose que las únicas impurezas fueron las señales de otros solventes en el rango del ruido del equipo, por lo que se consideró que era factible reciclarlos.

A pesar de la evidencia de la calidad de los solventes recuperados, se encontró que la reacción de síntesis de la sal de litio del hexametildisilazano es particularmente sensible a la pureza del éter etílico que se usa, pues a partir de que se comenzó a usar el éter recuperado, la reacción no precedió de forma habitual, dejando de formarse el precipitado blanco característico de la reacción. Además de que eso afectaba la siguiente reacción de manera tal que ésta no se llevaba a cabo.

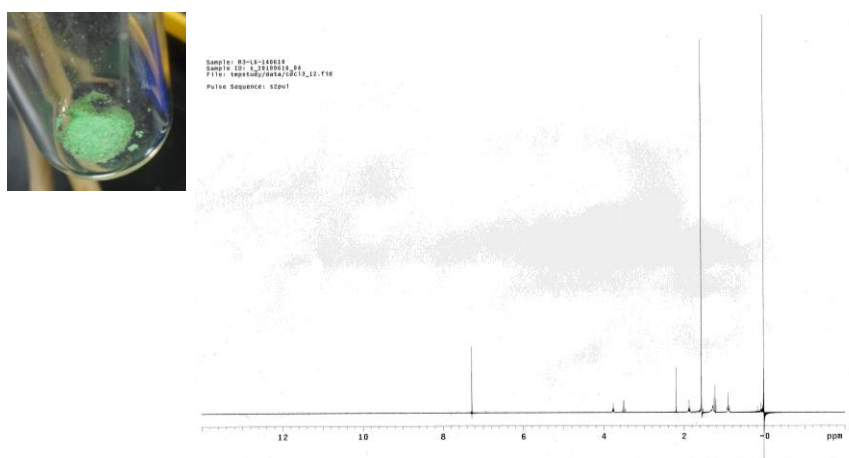


**Figura 3.9** Sal de litio del hexametildisilazano y espectro RMN de éter recuperado.

### C. Síntesis de precursor, *Bis(bis(trimetilsilil)amido)hierro(II)*, $Fe[N[Si(CH_3)_3]_2]_2$

La síntesis del precursor fue realizada según la publicación de Andersen<sup>122</sup>, con una diferencia, la solución de pentano y precursor extraída del crudo de reacción se concentró y dejó cristalizar a baja temperatura, 4°C ésto, de acuerdo al procedimiento usado por Buendía<sup>123, 124</sup> en lugar de destilar el compuesto. Al igual que en el caso del aducto, la pureza del precursor se consideró factor importante para la obtención de las nanopartículas, por lo que se hicieron esfuerzos por obtener la mayor pureza. Por esta razón los cristales del compuesto fueron filtrados y lavados cuidadosamente.

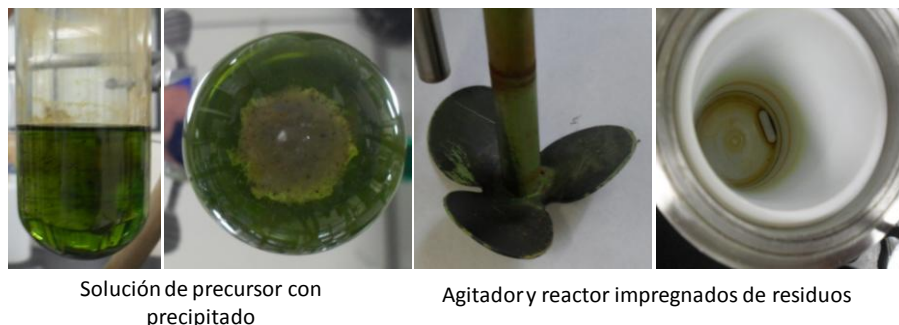
En un principio se intentó lavar con éter frío después de haber sido secados a vacío, sin embargo la solubilidad del compuesto en éter incluso a bajas temperaturas es considerable por lo que se descartó el procedimiento. Posteriormente se intentó lavar con pentano frío obteniéndose mejores resultados, siendo muy importante mantener el pentano a la menor temperatura posible; esto es a temperatura de fusión (-129 °C) congelando el pentano del fondo del Schlenk con nitrógeno líquido y hacer los lavados solo usando algunas gotas del solvente. Con estos cuidados, fue posible obtener cristales limpios de color verde esmeralda, (ver figura 3.10). Debe mencionarse que al igual que en el caso del aducto, se sacrifica rendimiento por pureza, por lo que los rendimientos no fueron mayores al 55%.



**Figura 3.10** Cristales de precursor  $Fe[N[Si(CH_3)_3]_2]_2$  y su espectro RMN.

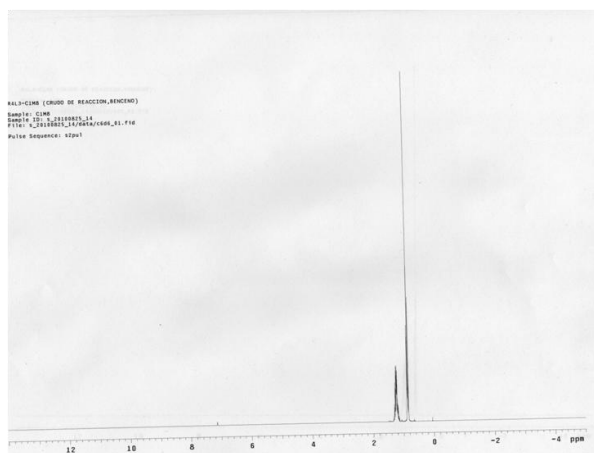
## 2. Síntesis de las nanopartículas de Fe(0)

Dejando de largo la descripción del manejo del reactor el proceso de síntesis de las nanopartículas es muy sencillo, ya que, solo consiste en alimentar el precursor en solución con pentano, presurizar y comenzar la reacción. No obstante, en el proceso de disolver el precursor en pentano después de haber estado almacenado, se encontró que éste se descompone dando lugar a un precipitado blanco (ver figura 3.11). Para garantizar que al reactor se alimenta solo precursor, se implementó el procedimiento, la filtración de la solución previa a la alimentación y se evitó almacenar el precursor para no permitir pérdidas significativas del material.



**Figura 3.11** Precipitado formado por la descomposición de precursor y residuos depositados en el agitador y reactor.

Con respecto al precipitado blanco, inicialmente se consideró que podría tratarse de aducto sin reaccionar, por lo que como medida inicial se planteó realizar la síntesis del precursor con un 5 % de exceso de sal de litio para descartar la presencia de aducto. Esta medida solo ocasionó mayor dificultad en la purificación del precursor, y la formación de subproductos en la síntesis de nanopartículas los cuales se depositaron sobre el agitador. Se probaron las propiedades magnéticas de los residuos con una bala magnética, esperando que fueran óxidos de Fe, sin embargo no se adhirieron al imán, figura 3.11. Posteriormente fue posible obtener el espectro RMN de crudo de reacción de la síntesis de nanopartículas (figura 3.12), en el cual es evidente la ausencia de las señales debidas al THF del aducto.



**Figura 3.11** Espectro RMN de crudo de reacción de la síntesis de nanopartículas de Fe.

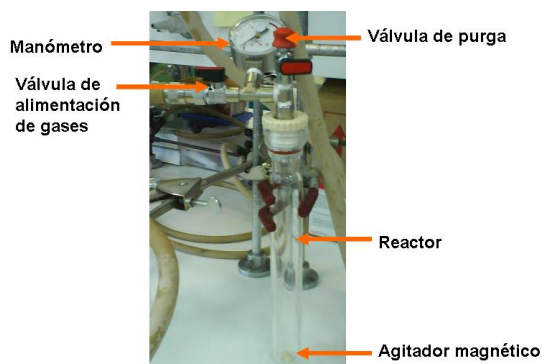
Dada la evidencia de que el subproducto de descomposición no se trataba de aducto sin reaccionar, y en vista de que la filtración de la solución fue una medida suficiente para la obtención de las nanopartículas; objetivo principal del presente trabajo, se descartó realizar pruebas mediante otras técnicas para identificar el precipitado blanco.

### ***Objetivos del uso del reactor presurizado con agitación mecánica y cubierta de PTFE.***

Los objetivos por los cuales se realizaron las adaptaciones al reactor usado en el presente trabajo fueron:

- Mantener las nanopartículas en suspensión durante la reacción.
- Conocer la influencia de la agitación mecánica en la síntesis de partículas magnéticas.
- Obtener muestras a diferentes tiempos de reacción para conocer la cinética de formación de las partículas.
- Determinar el avance y velocidad de reacción de la reacción mediante gravimetría.

Los objetivos antes mencionados se plantearon a raíz del trabajo anterior, en el que se usó un reactor de vidrio con agitación magnética, figura 3.12. Una desventaja que se encontró en éste sistema fue que las nanopartículas se adherían a las paredes del reactor, lo que en principio, representó una ventaja para la purificación de las mismas; sin embargo suscitó la dificultad tener que desprender la capa formada por medios mecánicos, hecho al que se le adjudica la posible causa de la obtención de distribuciones de tamaño de partícula polidispersas.



**Figura 3.12** Reactor de vidrio presurizado

En cuanto al efecto de la agitación magnética este aspecto se planteó al no existir un estudio de comparación entre ambas formas de agitación para un proceso en particular, por lo que en principio la reparación del sistema de agitación mecánica del reactor usado en este presente trabajo ofrecería la oportunidad de realizar esta comparación.

Por otro lado a pesar de que en el trabajo anterior se obtuvieron muestras a diferentes tiempos de reacción, el que el reactor no contara con un sistema de muestreo, representó la dificultad de tener que realizar una reacción y detenerla para cada tiempo programado; situación que se resolvió al realizar la adaptación del sistema de muestreo al reactor usado en este trabajo.

### ***Obtención de partículas suspendidas.***

Con las condiciones de alimentación de la solución de precursor al reactor, fue posible mantener las nanopartículas formadas en suspensión durante toda la reacción. Esto se comprobó al obtener una suspensión negra y ningún tipo de residuo adherido a las paredes del reactor o al agitador (figura 3.13). El lote para el que se reportan los siguientes resultados se llevó a cabo a una concentración de precursor de 0.145 gr/L.



Partículas de Fe  
en suspensión

Reactor después de reacción  
en condiciones optimas

**Figura 3.13** Partículas de Fe suspendidas en pentano y reactor sin residuos adheridos después de la síntesis de las mismas. En el reactor se observa un poco de la suspensión que no fue posible trasvasar, nótese que la suspensión escurre sin adherirse.

La expectativa de obtener las nanopartículas en suspensión tuvo como hipótesis que el subproducto de la reacción ( $\text{HN}[\text{Si}(\text{Me})_3]_2$ ) actuaba como surfactante, estabilizando las nanopartículas.<sup>120, 122</sup> Esto se hizo evidente, cuando se trató de hacer precipitar las nanopartículas para su purificación. Para esto, se usó un imán en el fondo del Schlenk, sin embargo después de dos días no se observó cambio alguno, lo que se atribuyó al tamaño de las partículas y a la presencia de una gran cantidad de moléculas de surfactante por cada partícula. Esto se basó en los datos obtenidos de la determinación de la distribución de tamaños de partícula del crudo de reacción y el cálculo del número aproximado de moléculas de amina por cada nanopartícula.

El cálculo del número aproximado de moléculas de  $\text{HN}[\text{Si}(\text{Me})_3]_2$  que en teoría estabilizan a cada partícula se realizó considerando que las partículas tenían una estructura cristalográfica de la fase  $\alpha$ -Fe (*bcc*) y de morfología esférica, donde el parámetro de red para el  $\alpha$ -Fe es:

$$a = 2.87 \text{ \AA} = 0.287 \text{ nm} \quad 3.1$$

Por lo tanto, el volumen de la celda unitaria se define como:

$$V_{\text{celda}} = a^3 [=] \frac{\text{nm}^3}{\text{celda}} \quad 3.2$$

Si el número de átomos de Fe por celda unitaria es:

$$N_{\text{atom.}} = [=] 2 \frac{\text{Atms}}{\text{celda}} \quad 3.3$$

Ladensidad atómica de una celda es:

$$\mathbb{D} = \frac{N_{atom.}}{V_{Celda}} [=] \frac{Atms}{nm^3} \quad 3.4$$

Si el volumen de una partícula esta dado por:

$$V_{Prt} = \pi/3 \cdot Dp^3 [=] \frac{nm^3}{Prt}. \quad 3.5$$

Donde  $Dp$  es el diámetro de partícula promedio. Entonces el número de átomos por partícula es:

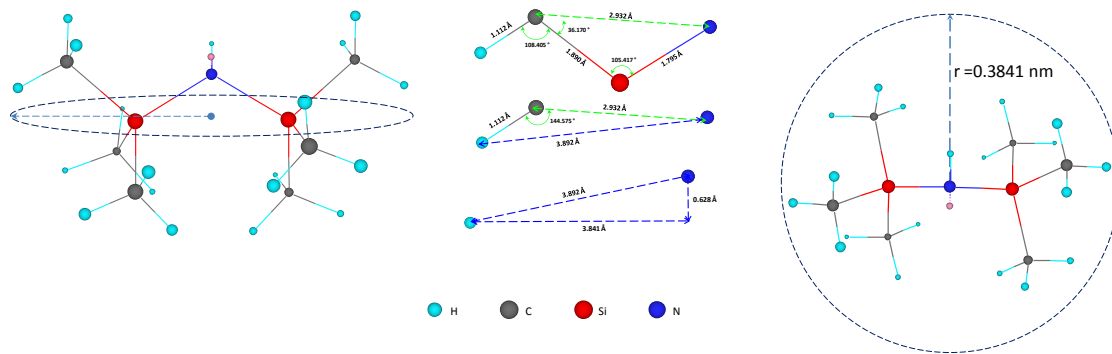
$$N_{Atm} = \mathbb{D} \cdot V_{Prt} [=] \frac{atm}{Prt}. \quad 3.5$$

De la reacción de síntesis se tiene que por cada mol de precursor que reacciona se forman dos moles de hexametildisilazano, el número de moléculas de amina entonces es:

$$N_{Hex} = 2 \cdot N_{Atm} [=] \frac{Hex}{Prt} \quad 3.6$$

El área aproximada de una molécula de amina se calculó para conocer el número de moléculas que en teoría forman una monocapa en la superficie de cada partícula, los ángulos y distancias de enlace se obtuvieron usando el programa Chem 3D Ultra 7.0 ® (figura 3.14), con esta información el área aproximada resultó ser:

$$\mathcal{A}_{Hex} \approx 0.5 \frac{nm^2}{Hexa} \quad 3.7$$



**Figura 3.14** Distancias y ángulos de enlace del hexametildisilazano.

El área superficial de una partícula en función de  $Dp$  es:

$$\mathcal{A}_{prt} = \pi/4 \cdot Dp^2 [=] \frac{nm^2}{Prt} \quad 3.8$$

Por lo tanto el número de molécula de amina formando una monocapa sobre la superficie de una partícula es:

$$N_{Hex-Sup} \approx \frac{\mathcal{A}_{prt}}{\mathcal{A}_{Hex}} [=] \frac{Hex}{Prt} \quad 3.9$$

Finalmente el porcentaje de aminas en la superficie de una partícula con respecto al número de aminas formadas es:

$$\% Hex_{Sup} \approx \frac{N_{Hex-Sup}}{N_{Hex}} \cdot 100 \quad 3.10$$

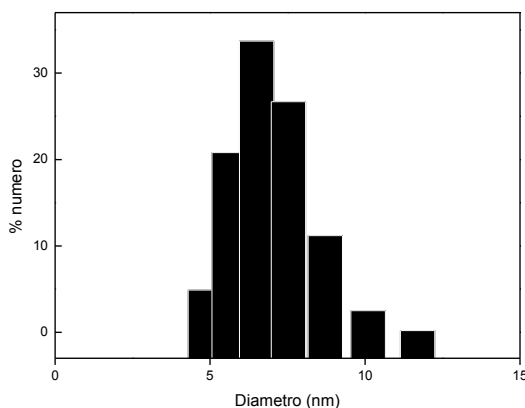
Usando las ecuaciones 3.5, 3.6, 3.9 y 3.10 en la tabla 3.1 se muestran los cálculos obtenidos para diferentes diámetros de partícula promedio.

**Tabla 3.1** Porcentaje de moléculas de hexametildisilazano en la superficie de partícula de diferentes diámetro promedio.

$D_p$ (nm)	$N_{Atm}(Atm/Prt)$ $\times 10^3$	$N_{Hex}(Hex/Prt)$ $\times 10^3$	$N_{Hex-Sup}$	$\% Hex_{Sup}$
5	5.5	1.1	16.96	0.15
10	44.3	88.6	67.85	0.08
15	150.0	299.0	152.67	0.05
20	354.0	709.0	271.41	0.04
25	692.0	1380.0	424.08	0.03

Como se observa en la tabla anterior, el porcentaje de moléculas superficiales con respecto al total es muy pequeño y disminuye con el incremento del diámetro. A pesar de que el cálculo anterior es aproximado, y que las moléculas estabilizantes podrían no estar formando una monocapa, es evidente que existe un gran exceso de moléculas de aminas, lo que se asoció a la dificultad de desestabilizar y purificar las nanopartículas obtenidas.

Los datos que se obtienen de cada medición en la dispersión de luz son distribuciones de diámetros promedio ponderados en número, es decir, se obtienen los porcentajes de partículas que poseen un diámetro promedio determinado, los cuales habitualmente se reportan en histogramas para facilitar su interpretación. Así una distribución con un rango estrecho de diámetros promedio; implica un alto porcentaje de partículas con un diámetro determinado (figura 3.14).



**Figura 3.14** Distribución de diámetros promedio del crudo de reacción de síntesis de nanopartículas de Fe<sup>0</sup>.

Para la determinación del diámetro de partícula promedio de una muestra los datos de cada medición se procesaron usando las siguientes funciones de promediación<sup>123</sup>:

$$D_n = \sum_{i=1}^n \frac{n_i D_i}{n_i} \quad 3.11$$

$$D_w = \sum_{i=1}^n \frac{n_i D_i^4}{n_i D_i^3} \quad 3.12$$

$$D_z = \sum_{i=1}^n \frac{n_i D_i^5}{n_i D_i^4} \quad 3.13$$

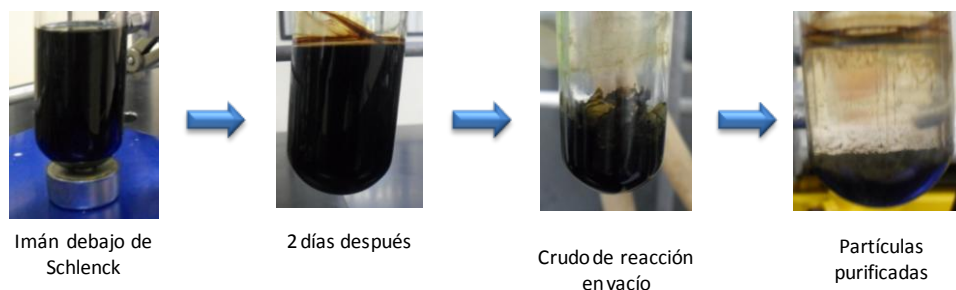
$$IPD = \frac{D_w}{D_n} \quad 3.14$$

Donde  $D_n$ ,  $D_w$ ,  $D_z$  son los diámetros promedio en número, peso y “Z”, respectivamente,  $n_i$  es el porcentaje en número de partículas con un diámetro promedio  $D_i$  e  $IPD$  es el índice de polidispersidad. En la tabla 3.2 se muestran los diámetros promedio obtenidos para la muestra de crudo de reacción de la síntesis de nanopartículas, este datos concuerdan con los valores obtenidos en otros trabajos.

**Tabla 3.2** Diámetros Promedio de crudo de reacción

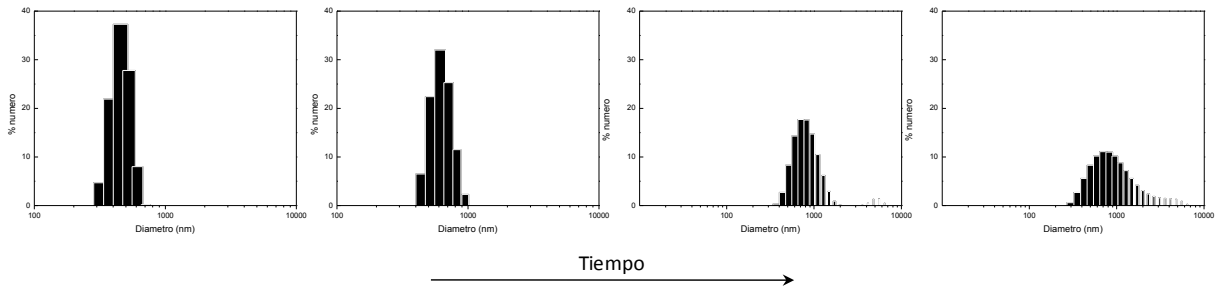
Diámetro Promedio (nm)	$D_n$	$D_w$	$D_z$
	9.68	10.39	10.65
<b>Desviación Estándar</b>	4.70	4.96	5.05
<b>IDP</b>	1.07		

Una vez teniendo los datos anteriores, la suspensión se desestabilizó evaporando el solvente y haciendo vacío por varias horas para retirar la amina, que es volátil a bajas presiones, posteriormente se hicieron lavados con pentano al polvo negro que se obtuvo (figura 3.15).



**Figura 3.15** Desestabilización de suspensión y purificación de partículas.

Una vez purificada la muestra se realizaron mediciones de dispersión de luz. AL retirar el compuesto de amina, las nanopartículas se aglomeraron, por lo tanto, éstas fueron redispersadas con ultrasonido, sin embargo los diámetros promedio resultaron ser considerablemente mayores ( $D_n = 472$  nm,  $D_w = 503$  nm y  $D_z = 513$  nm). ver figura 3.16

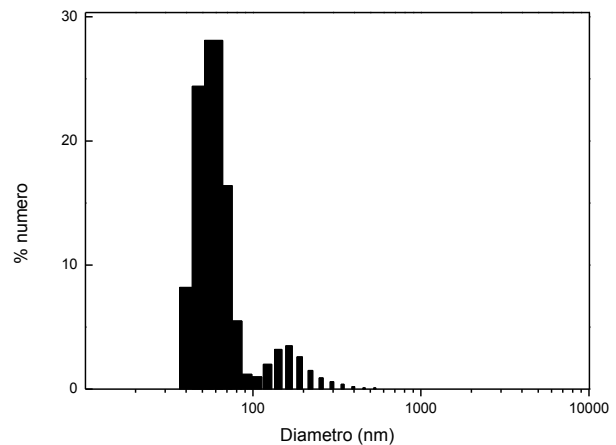


**Figura 3.16** Distribuciones de tamaño de partícula de muestra purificada a diferentes tiempos, el tiempo entre mediciones fue de aproximadamente 3 minutos.

A raíz de la tendencia de las partículas de formar aglomerados tan rápido, se propuso redispersar la muestra usando un surfactante de longitud de cadena y concentración micelar crítica (CMC) conocida. El surfactante usado fue el ABEX-26-EP110® de Rodia, (surfactante aniónico, CMC= 0.01 % peso) Para llevar a cabo la medición fue necesario cambiar de medio de dispersión, de pentano a agua. Cabe hacer mención, que para entonces las partículas ya estaban oxidadas, sin embargo como el objetivo de la prueba fue encontrar un método afectivo para redispersar las partículas se continuó.

Para la preparación de la muestra se calculó la cantidad de surfactante y concentración de una solución tal que en teoría el surfactante formara un monocapa sobre la superficie de un número conocido de partículas individuales con un diámetro promedio de 15 nm. Una vez preparada la muestra se hizo ultrasonido y se realizaron varias mediciones. Como se esperaba las distribuciones de tamaños de partícula no mostraron cambios significativos, no obstante los diámetros promedio aumentaron considerablemente ( $D_n = 1103$  nm,  $D_w = 2729$  nm y  $D_z = 4237$  nm).

Puesto que la cantidad de surfactante se calculó para cubrir la superficie de partículas de mucho menor tamaño, entonces en el sistema existía un exceso de surfactante, por lo que se decidió aumentar el tiempo en el que la muestra permaneció en ultrasonido realizando mediciones para cada tiempo. Como se esperaba, los aglomerados fueron reduciendo su tamaño promedio, sin embargo a pesar de haber aumentado el tiempo desde 20 min hasta varias horas, los diámetros promedio menores que fue posible medir fueron:  $D_n = 58$  nm,  $D_w = 63$  nm y  $D_z = 66$  nm. Sin embargo como se muestra en la figura 3.17 no fue posible deshacer por completo los aglomerados más grandes.



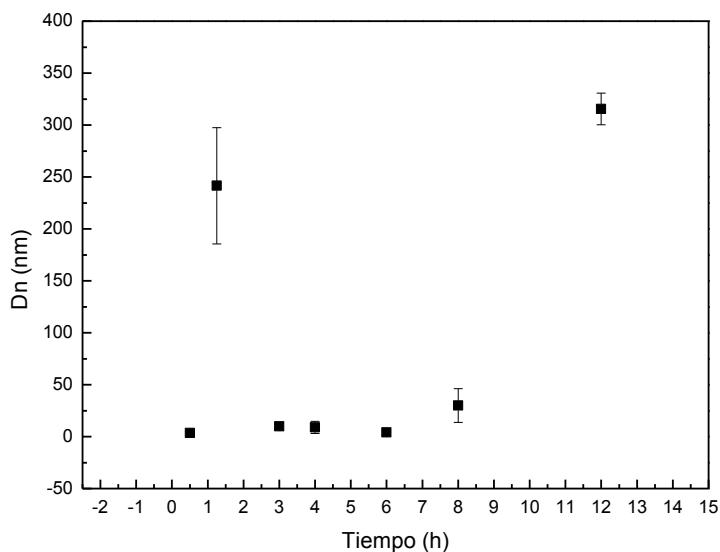
**Figura 3.17** Distribución de diámetros de partícula de muestra redispersada con surfactante y ultrasonido.

### 3.4 CINÉTICA DE FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS.

Para este estudio, se realizaron tres ensayos, en donde se tomaron muestras a diferentes tiempos durante toda la reacción.. En el primero se obtuvieron datos de dispersión y microscopía electrónica de transmisión (TEM) de algunas muestras. De la segunda se obtuvieron datos del avance y velocidad de reacción mediante métodos gravimétricos y con la tercera cinética se realizó un análisis por TEM de las muestras.

#### 3.4.1 CINÉTICA I DISPERSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)

Para éste experimento, se analizaron muestras de nanopartículas sin purificar y purificadas (éstas últimas fueron redispersadas) mediante dispersión dinámica de luz (DLS). Para cada muestra, el equipo se programó para realizar 25 mediciones. Con los datos obtenidos, se calcularon los diámetros promedio  $D_n$ ,  $D_w$  y  $D_z$  y se obtuvo un promedio de desviación estándar para cada muestra de la cinética. En la figura 3.18 se muestran los datos obtenidos de diámetro promedio en número,  $D_n$ , para las muestras sin purificar, los demás datos se encuentran en la tabla 3.3.



**Figura 3.8** Diámetros promedio en número de muestras sin purificar.

**Tabla 3.3** Diámetros promedio de muestras sin purificar.

Muestra	T (h)	$D_n$ (nm)	D.E.	$D_w$ (nm)	D.E.	$D_z$ (nm)	D.E.	IPD
M1	0.5	3.7	0.9	4.0	0.9	4.1	0.9	1.09
M2	1.25	241.5	56.0	252.6	58.8	248.9	57.8	1.05
M3	2	--	--	--	--	--	--	--
M4	3	10.0	2.8	11.1	3.4	11.6	3.6	1.11
M5	4	8.8	5.9	11.8	8.8	13.3	10.4	1.34
M6	6	4.1	3.1	5.0	3.9	5.4	4.4	1.23
M7	8	29.9	16.3	38.0	14.2	46.0	14.2	1.27
M8	10	--	--	--	--	--	--	--
M9	12	315.4	15.2	335.5	80.4	324.2	80.4	1.06

Debe hacerse notar que a pesar de haber obtenido muestras a 2 y 10 horas, no fue posible obtener datos de dispersión. De la figura se observa, que los puntos con mayor error y polidispersidad fueron a 4, 6 y 8 horas (ver tabla 3.3), considerando que en este intervalo de tiempos las proporciones de reactivos y productos se encuentran en constante cambio; es muy probable que los excedentes de amina formen micelas de diámetros y morfologías diversas aumentando el error de la medición y la polidispersidad de las muestras.

Por otro lado las muestras con menores errores son las muestras a 0.5, 1.25 y 12 horas, en el caso de la primera, la medición se realizó prácticamente después de ser tomada, a este tiempo el número de partículas y la cantidad de amina liberada son bajas, por lo que es posible asumir que la medición corresponde a partículas individuales. La muestra a 1.25 horas a pesar de tener un error e IPD bajos el diámetro promedio se encuentra fuera de rango, este resultado podría ser por la formación de gotas de precursor. En el caso de las muestras a 12 horas, el error y el IPD son bajos, no obstante el diámetro promedio es muy grande, considerando que fue la muestra que mas tardó en ser medida, puede sugerirse la presencia de aglomerados de un tamaño “uniforme”.

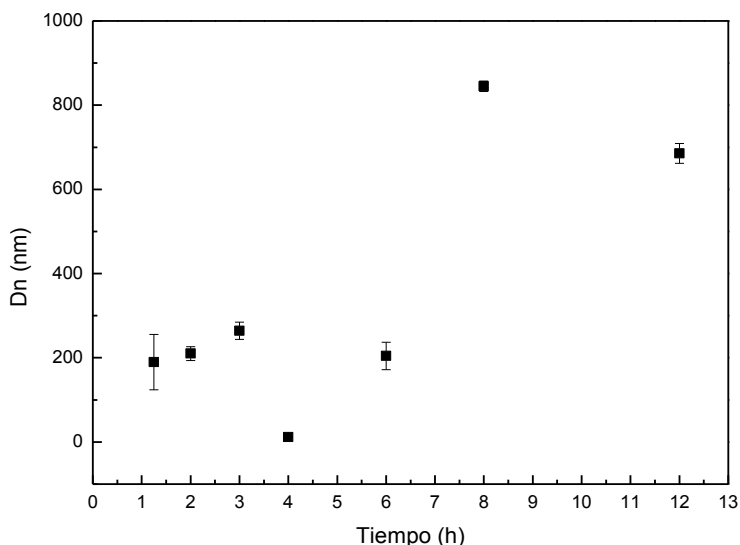
Ahora bien, considerando las muestras a 0.5, 3, 4 y 6 horas cuyos errores e IPD’s aunque diferentes entre sí, son valores bajos. Dichas muestras tienen diámetros promedio menores a 10 nm; que en conjunto revelan que el diámetro de partícula se mantiene sin cambios durante gran parte de la reacción sugiriendo un crecimiento lento, o bien un proceso de nucleación a lo largo de la etapa de formación de nanopartículas de Fe.<sup>126</sup>

Los datos correspondientes a las muestras purificadas se presentan en la tabla 3.4 mientras que la figura 3.9 muestra el  $D_n$  en función del tiempo de reacción.

**Tabla 3.4 Diámetros promedio de muestras purificadas de cinética 1.**

<b>Muestra</b>	<b>T (h)</b>	<b>Dn(nm)</b>	<b>D.E.</b>	<b>Dw(nm)</b>	<b>D.E.</b>	<b>Dz (nm)</b>	<b>D.E.</b>	<b>IPD</b>
<b>M1</b>	<b>0.5</b>	--	--	--	--	--	--	
<b>M2</b>	<b>1.25</b>	189.5	65.7	202.6	71.7	207.0	73.8	1.07
<b>M3</b>	<b>2</b>	210.0	16.4	227.0	21.2	232.6	22.8	1.08
<b>M4</b>	<b>3</b>	264.2	20.5	285.0	24.2	292.0	25.6	1.08
<b>M5</b>	<b>4</b>	11.7	0.9	13.0	1.3	13.5	1.4	1.11
<b>M6</b>	<b>6</b>	204.5	32.5	277.8	53.7	306.5	68.9	1.36
<b>M7</b>	<b>8</b>	845.0	12.3	1046.9	28.2	1117.2	34.4	1.24
<b>M8</b>	<b>10</b>	--	--	--	--	--	--	
<b>M9</b>	<b>12</b>	685.5	23.9	808.3	50.6	850.8	60.5	1.18

**Figura 3.9** Diámetros promedio en número de muestras purificadas.



Se puede observar, que para esta serie de experimentos, no fue posible obtener datos de las muestras a 0.5 y 10 horas. Los errores asociados a estas muestras son menores en comparación con los datos de las nanopartículas sin purificar. Sin embargo, el diámetro de partícula en casi todos los casos es mayor. Esto se explica por la formación de aglomerados de diámetro “uniforme”. Es interesante el caso de la muestra a 4 horas cuyos diámetros promedio de la muestra sin purificar y purificadas son diferentes solo por un par de nanómetros, este resultado puede explicarse considerando que en la muestra sin purificar la cantidad de partículas y amina a este tiempo de reacción; son tales que la formación de aglomerados es más lenta, y que en la muestra purificada los lavados no hayan sido suficientes para retirar toda la amina.

Por otro lado, los IPD’s aumentan con respecto al tiempo de reacción, este comportamiento puede ser asociado a que la cantidad de amina aumenta con el tiempo provocando mayor dificultad en la purificación de las muestras por lo que a pesar de múltiples lavados no se descarta la presencia del compuesto de amina provocando distribuciones de diámetro amplias y por ende mayores IDP’s.

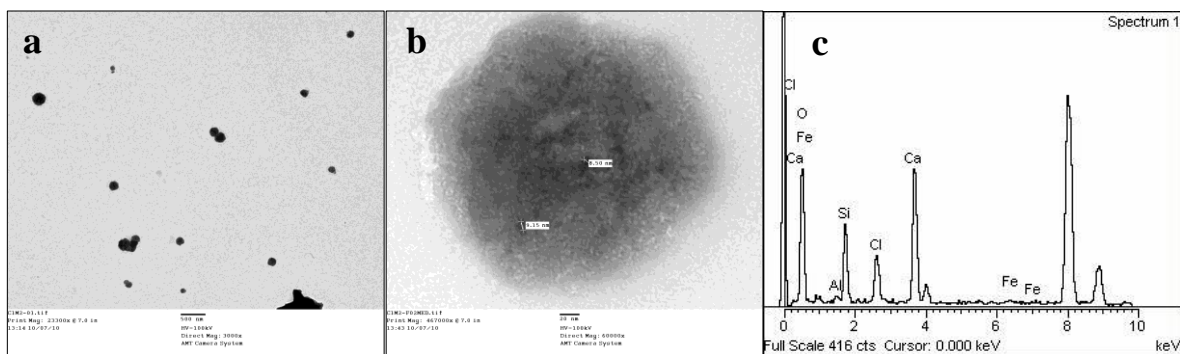
Finalmente, de ambos resultados es evidente que debido a la presencia de múltiples componentes en las muestras sin purificar y la fuerte tendencia de las nanopartículas a formar agregados; en las muestras purificadas, la determinación de diámetros promedio de nanopartículas separadas resulta imprecisa por esta técnica. Sin embargo por el número de mediciones realizadas y el análisis con respecto al tiempo; en conjunto los resultados ofrecen una idea clara del comportamiento de las partículas antes y después de ser purificadas. Así como aspectos importantes para lograr la adecuada redispersión de las nanopartículas purificadas para su manipulación en procesos posteriores.

Con el propósito de corroborar y comparar los resultados obtenidos por DLS, se prepararon muestras de las partículas purificadas para ser analizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM). Debido a la dificultad que representó la preparación y montaje de la muestra para evitar su oxidación solo fue posible realizar el análisis de las muestras a 1.25 horas y 4 horas. En el caso de la primera el objetivo fue conocer las características de las partículas a tiempos cortos de reacción. En el segundo caso se eligió esta muestra por tratarse de un tiempo intermedio, además de ser la muestra con menor diámetro de partícula después de ser purificada y error e IDP bajos.

### ***Muestra a 1.25 horas de reacción en cinética 1.***

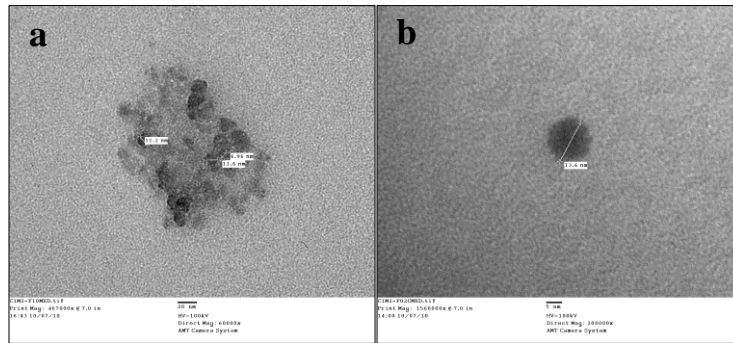
En la figura 3.10-a se muestran una micrografía a bajos aumentos de los agregados de partículas, cuyo diámetro concuerda con el promedio obtenido por DLS. En la figura 3.10-b se muestra un acercamiento a uno de los aglomerados en donde es posible identificar nanopartículas con un diámetro aproximado de 9 nm dentro de una matriz. Finalmente en la figura 3.10-c se muestra el espectro EDS del aglomerado, que corrobora la presencia de Fe y Si; este último atribuido al hexamentildisilazano que no fue removidos en su totalidad en el proceso de purificación, y es el principal constituyente de la matriz en la que se encuentran las nanopartículas. Cabe señalar que la presencia de precursor sin reaccionar es poco probable ya que al ser soluble en pentano es retirado casi por completo en el primer lavado. En el caso de la amina, los lavados reducen gradualmente la cantidad presente en la superficie de los aglomerados, por lo que de acuerdo al espectro EDS es necesario realizar un mayor número de lavados. Además existen señales de Cl y Ca que se deben al agua destilada con la que se lavó el material. Esto fue corregido usando agua desionizada (Sistema de purificación marca BARNSTEAD modelo ESY PURE II, calidad: 18.2 MΩ).

Cabe señalar que en esta muestra como en la siguiente las señales de Fe, así como de Si podrían parecer débiles por el tamaño relativo del pico en el espectro, esto se debe principalmente a que por causa del método de preparación, los aglomerados se alojaron muy cerca de los bordes de la rejilla. La señal de Cu se atribuye a la rejilla donde se soportan las muestras.



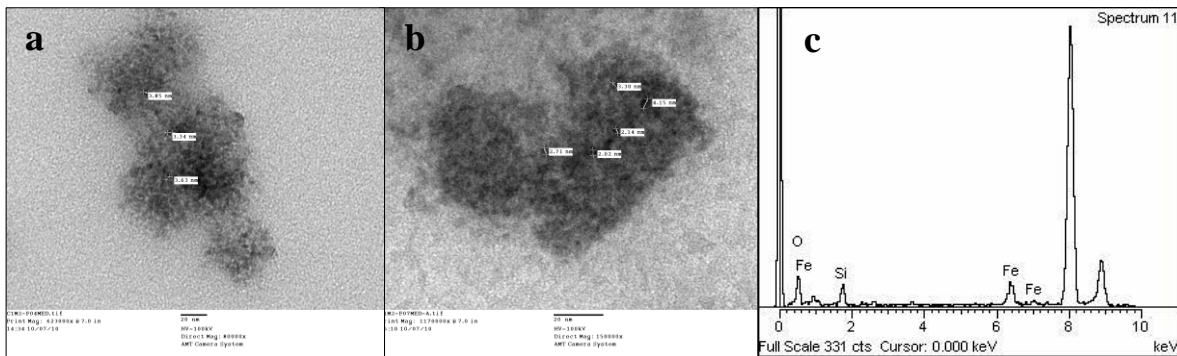
**Figura 3.10** a. aglomerados de partículas purificadas, b. acercamiento de un aglomerado, c. espectro EDS de aglomerado.

La figura 3.11-a, muestra la imágenes de un aglomerado de aproximadamente 100 nm en donde es posible apreciar nanopartículas con diámetros entre 11 y 14 nm. En la figura 3.11-b se muestra una partícula de 14 nm aparentemente cubierta con amina. De estas micrografías no fue posible obtener espectros EDS debido a limitaciones del microscopio.



**Figura 3.11 a.** aglomerado de partículas y **b.** partícula individual.

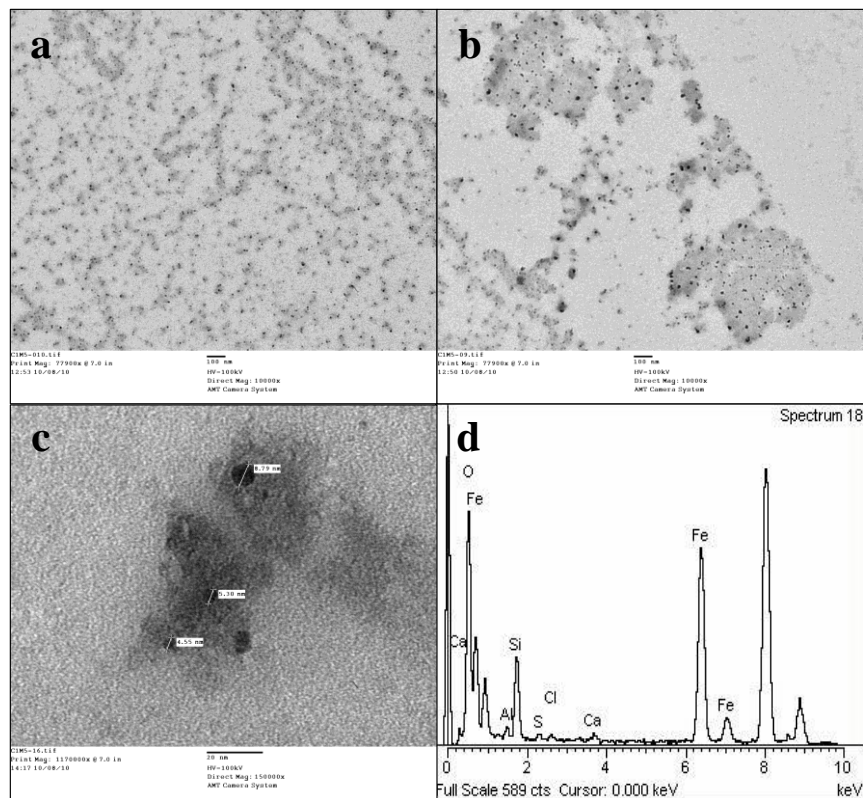
En las figuras 3.13-a y b, se muestran dos aglomerados de 100 nm aproximadamente. Por la calidad de la imagen es posible apreciar partículas de aproximadamente 5 nm, este valor es apenas mayor al obtenido para la muestra a 0.5 horas (ver tabla 3.3) confirmando que el crecimiento de las partículas es lento. De acuerdo con esta evidencia podría asumirse que el diámetro promedio de las partículas es en realidad alrededor de 5nm, y que en las figuras 3.10 y 3.11 lo que parecen ser partículas son en realidad “sub-aglomerados” cubiertos por amina. Esta hipótesis se confirma, considerando el espectro EDS de la figura 3.13-c que corresponde al aglomerado de la figura 3.13-b. En éste la señal de Fe es mayor a la de Si tomando en cuenta que en el sistema el Si se encuentra en una proporción tres veces mayor a la de Fe, lo que indica que el aglomerado se encuentra más “limpio” permitiendo observar el tamaño real de las nanopartículas. Esta suposición explicaría en parte los errores y la polidispersidad de los datos obtenidos por DLS.



**Figura 3.12 a. y b.** aglomerados de nanopartículas de Fe, **c.** espectro EDS de **b.**

#### ***Muestra a 4 horas de reacción en cinética 1.***

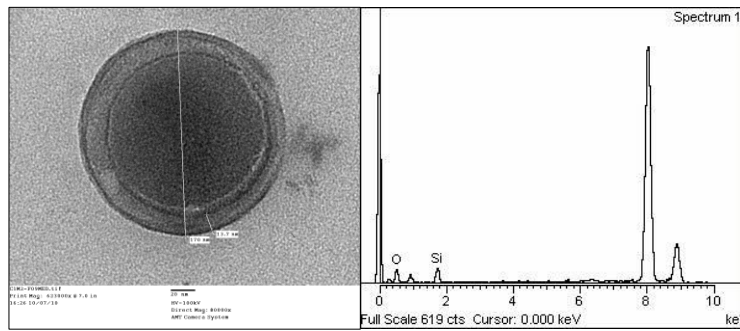
En la figura 3.13 se muestran tres micrografías y un espectro EDS obtenidas de la muestra correspondiente a 4 horas.



**Figura 3.13** Microscopias obtenidas de la muestra a 4 horas de reacción de la cinética 1.

En la figura 3.13-a se muestra una zona a bajos aumentos en la que es posible observar una gran cantidad de aglomerados de aproximadamente 20-30 nm de diámetro (puntos negros), un acercamiento, figura 3.13-b; permite apreciar que éstos se encuentran dentro de una matriz de amina residual. En la figura 3.13-c se hace un acercamiento a uno de los puntos negros confirmando que se trata de aglomerados formados por solo algunas partículas de diámetros menores a 10 nm y rodeados de amina confirmando los resultados obtenidos por DLS. En la figura 3.13-d se muestra el espectro EDS de la figura 3.13-b. Como se esperaba la señal del Fe es predominante confirmando la presencia de nanopartículas del metal. La señal de Si a su vez reafirma la presencia de amina residual, y las señales de Cl y Ca provienen de la contaminación de los Schlenk's. Cabe hacer notar que la zona de análisis esta vez no se encontraba cerca de los bordes de la rejilla, además de que los aglomerados no están tan dispersos por lo que las señales de los elementos presentes son más intensas con respecto a la del Cu.

Como se mencionó antes una posible causa de la polidispersidad de las muestras sin purificar fue la presencia de gotas con precursor, debido a las grandes cantidades de amina formadas, esta hipótesis se corroboró al observar estructuras como las de la figura 3.14, cuyo espectro EDS revela la presencia de Si como señal predominante después de la del Cu. Considerando que la proporción de Si con respecto al Fe en la molécula del precursor es 6:1 es evidente que la señal del Fe sea del orden del ruido del espectro.

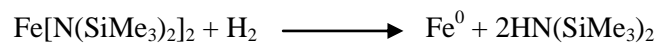


**Figura 3.14** Micela de precursor estabilizada por el hexametildisilazano.

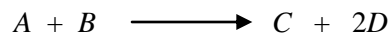
Por último de las micrográficas y espectros EDS obtenidos de las dos muestras analizadas es posible mencionar que se confirmó la función de la amina como estabilizante de las partículas y que ésta se encuentra en gran proporción en las muestras por lo que el número de lavados de las partículas en la etapa de purificación debió aumentarse para tratar de retirarla por completo. Además fue posible confirmar que el diámetro de partícula permanece sin variaciones considerables durante las primeras horas de reacción como se sugirió a partir de los datos de DLS.

### 3.4.2 CINÉTICA 2, AVANCE DE REACCIÓN Y VELOCIDAD DE REACCIÓN

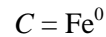
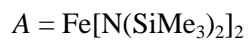
Partiendo de que la reacción de síntesis de las nanopartículas es:



Que puede ser representada de manera simple como:



Donde:



Visto de esta forma se trata de una reacción elemental que se lleva a cabo en un reactor intermitente de volumen constante, por lo que de manera general la velocidad de reacción con respecto a cualquiera de los reactivos está dada por:

$$-r_i = -\frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = -\frac{dC_i}{dt} \quad 3.15$$

Donde  $i$  es cualquier reactivo,  $V$ , el volumen de reacción,  $N_i$  y  $C_i$  son el número de moles y la concentración del reactivo  $i$  respectivamente y  $t$  es el tiempo.

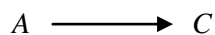
De acuerdo con la estequiometria de la reacción se trata de una ecuación bimolecular de segundo orden, con una ecuación cinética del tipo:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = kC_A^a C_B^b \quad 3.16$$

Sin embargo la reacción de síntesis de las nanopartículas es en realidad una reacción heterogénea, donde el precursor (reactivo A) se encuentra en solución; mientras que el H<sub>2</sub> (reactivo B) se encuentra en fase gaseosa. Por lo que si se considera que

- La reacción depende de probabilidad de las colisiones de las moléculas de A y B .
- La cantidad de B en la solución es constante ya que la presión del sistema no cambia.
- Por lo que la probabilidad de que una molécula de A choque con una de B depende solo de la concentración de A en la solución.

Por lo anterior la reacción de síntesis puede considerarse como una reacción elemental monomolecular de primer orden de la forma:



Donde C son las nanopartículas de Fe<sup>0</sup>, cuya ecuación cinética está representada por la expresión:<sup>127</sup>

$$-r_A = r_C = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a \quad 3.17$$

Donde  $-r_A$  es la velocidad con la que reacciona A y  $r_C$  la velocidad con la que se forma C.

De acuerdo a la estequiometria  $a = 1$ , por lo que la ecuación 3.17 en función de la conversión de A (fracción de A que reacciona) es:

$$-r_A = -\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A) \quad 3.18$$

Que separando variables e integrado proporciona la siguiente ecuación lineal:

$$-\ln(1 - X_A) = kt \quad 3.19$$

La ecuación 3.19 puede verse como una ecuación lineal que pasa por el origen de tal forma que a partir de los datos experimentales puede graficarse  $-\ln(1 - X_A)$  contra  $t$ , de esta manera la constante de velocidad queda determinada por la pendiente de la recta.

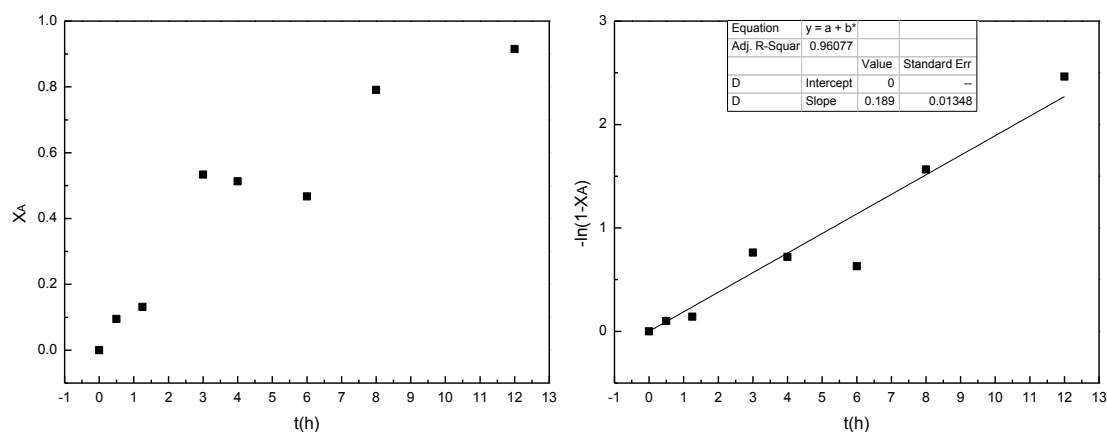
De los datos experimentales se obtuvo el porcentaje en masa de precursor sin reaccionar en la solución, % Pr<sub>S/R</sub> (ver ecuación 2.1) y se conoce el porcentaje en masa de precursor inicial en la solución, % Pr<sub>0</sub>, de tal forma que la fracción mol de precursor que ha reaccionado es:

$$X_A = 1 - \frac{\% Pr_{S/R}}{\% Pr_0} \quad 3.20$$

Los datos experimentales obtenidos a partir de la cinética 2 se encuentran en la tabla 3.5, donde se muestra el cálculo de la ecuación 3.19 y  $X_A$  a los tiempos en que fueron tomadas las muestras. En la figura 3.20 se muestran las graficas de  $X_A$  y de la ecuación 3.19 con respecto al tiempo para los datos experimentales.

**Tabla 3.5** Datos experimentales de cinética 2

$t(h)$	% $Pr_{S/R}$	$X_A$	$-\ln(1 - X_A)$
0.0	0.87	0.00	0
0.5	0.79	0.09	0.10
1.25	0.76	0.13	0.14
2.0	--	--	--
3.0	0.41	0.53	0.76
4.0	0.43	0.51	0.72
6.0	0.47	0.47	0.63
8.0	0.18	0.79	1.56
10.0	--	--	--
12.0	0.07	0.91	2.46



**Figura 3.19 a.** Gráfica de conversión de precursor contra tiempo. **b.** Ajuste lineal de ecuación cinética de la formación de nanopartículas de  $Fe^0$ .

De la tabla 3.5 debe aclararse que la ausencia de los datos a 2 y 10 horas se deben a que los datos obtenidos por gravimetría se consideraron inconsistentes. De la figura 3.19-a se observa el avance de reacción con respecto a la fracción de precursor que reacciona. Considerando que según la estequiometría por cada mol de precursor que reacciona se forma un mol de  $Fe^0$  la grafica corresponde también a la velocidad de formación de las nanopartículas.

Por otro lado en la figura 3.19-b se observa que los datos calculados con la ecuación 3.19 en función del tiempo ajustan satisfactoriamente con una función lineal, confirmando que la ecuación cinética planteada describe adecuadamente la reacción. En esta misma figura se muestra también los resultados del ajuste lineal que de acuerdo con la ecuación 3.19 la pendiente de la recta corresponde al valor de la constante de velocidad,  $k$ , por lo que la ecuación de la velocidad de reacción de la síntesis de nanopartículas es:

$$-r_A = r_C = 0.189C_A \text{ h}^{-1} = 5.25 \times 10^{-5}C_A \text{ s}^{-1} \quad 3.21$$

Con este dato se confirma que la reacción es lenta resultado consistente con el análisis de los datos obtenidos para la cinética 1.

### **3.4.3 CINÉTICA 3, ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)**

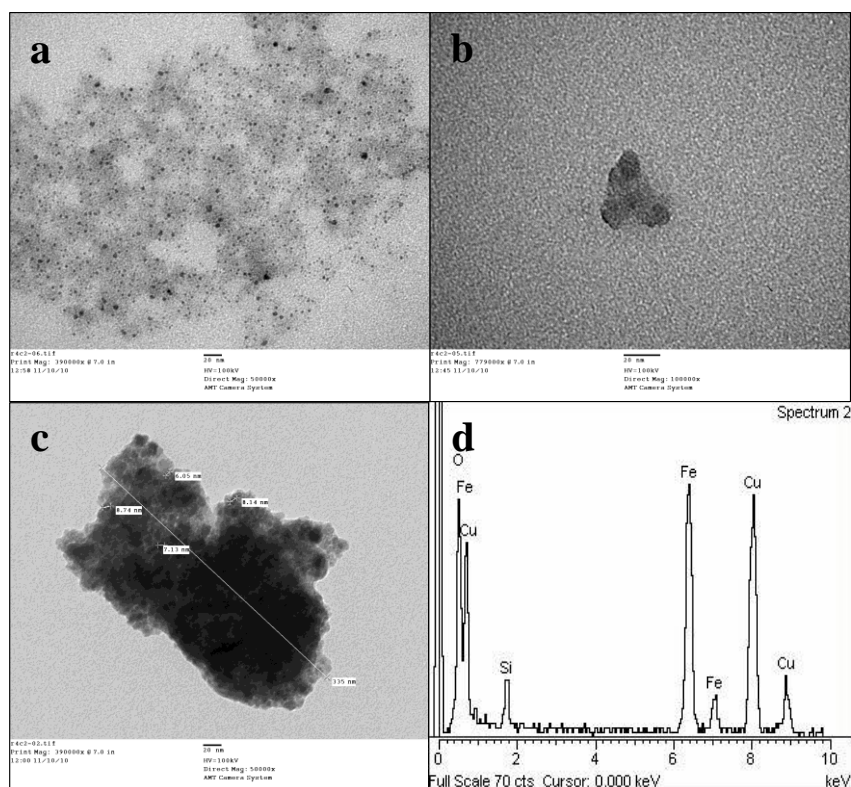
Puesto que las imágenes como los espectros EDS obtenidos de la cinética 1 mostraron que el número de lavados de las nanopartículas no fue suficiente, además de que las muestras estaban contaminadas con Cl y Ca del agua destilada con que se lavó el material. Por lo que el objetivo de realizar una tercera cinética fue:

- Mejorar la preparación de muestras para evitar que ésta solo se encuentre en los bordes de la rejilla de Cu.
- Aumentar el número de lavados de la nanopartículas para retirar mayor cantidad de amina.
- Obtener imágenes de más puntos de la cinética.
- Y Obtener patrones de difracción que corroboren la fase de las nanopartículas.

De esta cinética se obtuvieron nueve muestras a lo largo de las doce horas de reacción sin embargo solo se analizaron por TEM las muestras correspondientes a 0.5, 6, 10 y 12 horas de reacción.

#### ***Muestra a 0.5 horas de reacción en cinética 3***

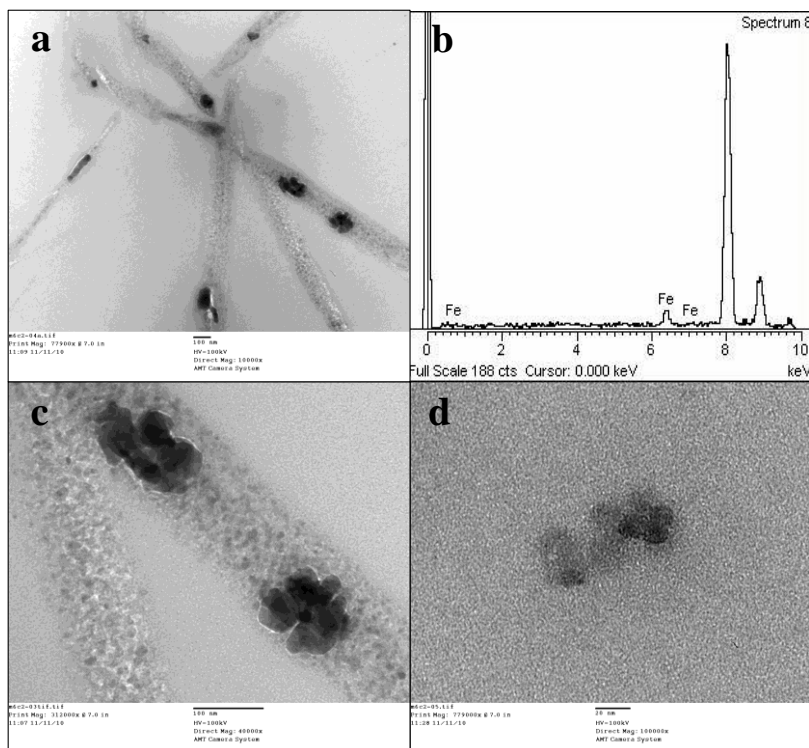
En la figura 3.20 se muestran tres micrografías obtenidas de la muestra a 0.5 horas de reacción. La figura 3.20-a muestra una imagen a pocos aumentos de las nanopartículas, donde se puede apreciar que las modificaciones al método de preparación de las muestras mejoraron, ya que esta vez las nanopartículas se encuentran menos dispersas entre sí. En la siguiente figura, 3.20-b, se hace un acercamiento a uno de los puntos negros de la figura 3.20-a, en esta imagen se observa que dichos puntos son aglomerados de partículas de diámetros menores a 10 nm. En la figura 3.20-c se encuentra un aglomerado de aproximada mente 300 nm formado por partículas similares en dimensiones a las mencionadas antes. Finalmente en la figura 3.20-d se observa el espectro EDS del aglomerado de la figura 3.20-c, donde resalta a la vista la intensidad de la señal de Fe, esta vez es del orden de la del Cu, la señal de Si es menor indicando la presencia de amina pero en una proporción mucho menor que la observada en la cinética 1. Además no existen señales de Ca y Cl revelando que las medidas para evitar la contaminación por estos elementos fueron adecuadas.



**Figura 3.20 a.** Nanopartículas de Fe a bajos aumentos, **b.** Aglomerado pequeño de nanopartículas, **c.** Aglomerado de nanopartículas “limpias”, **d.** Espectro EDS del aglomerado de la figura **c.**

### *Muestra a 6 horas de reacción en cinética 3*

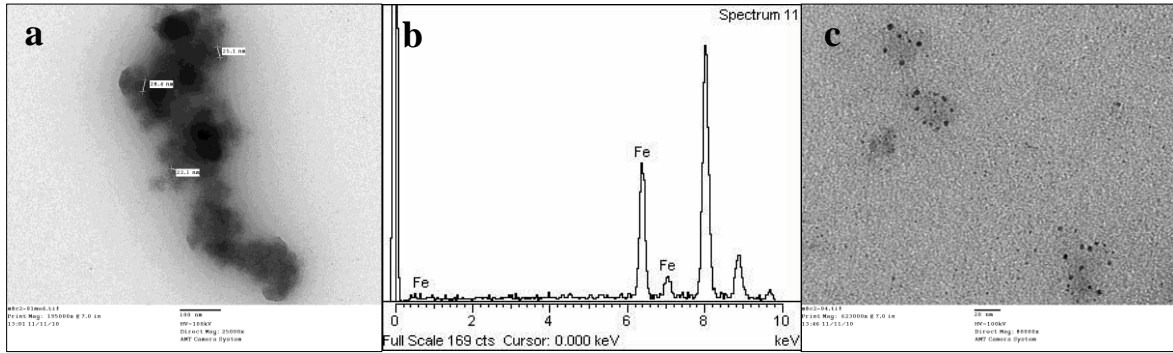
Las microscopías obtenidas de la muestra a seis horas de reacción se muestran en la figura 3.21. Primeramente en la figura 3.21-a se muestra un conjunto de partículas alojadas en lo que podrían ser estructuras de carbono, de procedencia desconocida, es decir, no es posible saber si se trata de estructuras que se formaron en el medio de reacción o son parte del recubrimiento de carbono las rejillas, se asume que se trata de carbono ya que el espectro EDS de la zona, figura 3.21-b muestra solo señal de Fe, la cual en este caso es pequeña debido a que a pesar de enfocar lo mejor que fue posible la imagen, el área de análisis es relativamente grande con respecto al área de las partículas. En la figura 3.21-c se muestra un acercamiento de la imagen 3.21-a y en la figura 3.21-d se muestra un aglomerado con solo algunas partículas revelando que después de 6 horas de reacción el diámetro de las partículas permanece en el rango de 10 nm confirmando las observaciones en las cinéticas 1 y 2.



**Figura 3.21** a. Partículas de  $\text{Fe}^0$  en posibles estructuras de carbón,. b. Espectro EDS de la zona analizada en a. c. Acercamiento de la imagen a. d. Nanopartículas de Fe de aproximadamente 10 nm

### *Muestra a 10 horas de reacción de cinética 3*

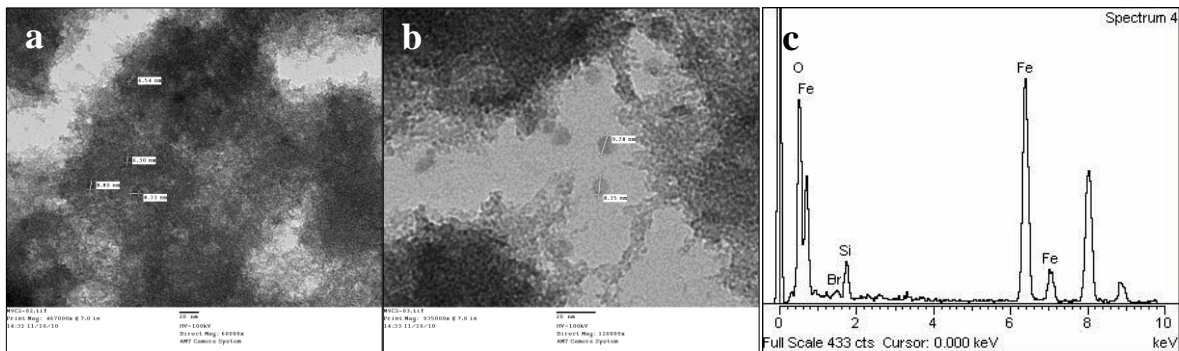
Las imágenes obtenidas de la muestra a 10 horas de reacción se encuentran en la figura 3.22. La primera microscopia en la figura 3.22-a, muestra un aglomerado de lo que aparentemente son nanopartículas de 20-25 nm. Este resultado en principio sugeriría un crecimiento entre las 6 y 10 horas de reacción. Por otro parte en la figura 3.22-b, el espectro EDS de la misma zona, muestra que el aglomerado se compone solo de Fe, confirmando que las nanopartículas se encuentran prácticamente sin ningún residuo. No obstante el análisis de una zona diferente revela la existencia de nanopartículas de aproximadamente 5 nm (figura 3.22-c). Esta aparente diferencia puede explicarse considerando que la figura 3.22-a se encuentra enfocada a 25 mil aumentos, mientras que la figura 3.22-c está enfocada a 80 mil aumentos (como referencia adicional la figura 3.11-b se encuentra enfocada a 200 mil aumentos), por lo que quizás un acercamiento en la primera hubiera revelado diámetros de partícula distintos. Desafortunadamente este acercamiento no se pudo realizar debido a que después de tomar la imagen, se hizo el análisis EDS, que al revelar la presencia solo de Fe, se decidió obtener el patrón de difracción de electrones de la zona, para cuando se intentó enfocar el aglomerado a mayores aumentos al estar expuesto al haz de electrones por tanto tiempo se cargó electrostáticamente desprendiéndose de la rejilla.



**Figura 3.22 a.** Aglomerado de nanopartículas de  $\text{Fe}^0$  en la muestra a 10 horas de reacción, **b.** Espectro EDS de la imagen la figura a. **c.** Nanopartículas de aproximadamente 5 nm presentes en la muestra

### *Muestra a 12 horas de reacción de la cinética 3*

Como se menciona en la sección 3.3 la dificultad para desestabilizar las nanopartículas en suspensión aumenta a mayores tiempos de reacción debido a la cantidad de amina presente. Por esta razón no fue posible completar la purificación de la muestra a 12 horas de reacción antes de la fecha programada para el análisis por TEM por lo que esta muestra se preparó sin purificar. Inicialmente solo se esperaba realizar el análisis EDS de una zona a bajos aumentos para tener una referencia de las proporciones de las señales de Fe y Si de una muestra sin purificar, no obstante como se muestra en la figura 3.23-a con un enfoque a 60 mil aumentos fue posible identificar partículas de aproximadamente 6-8 nm, un acercamiento a 120 mil aumentos permite observar mejor la presencia de algunas partículas de dimensiones similares en la figura 3.23-b. Por otra parte el análisis EDS de la zona en la figura 3.22-a muestra una abundante señal de Fe confirmando la presencia de las nanopartículas del metal.

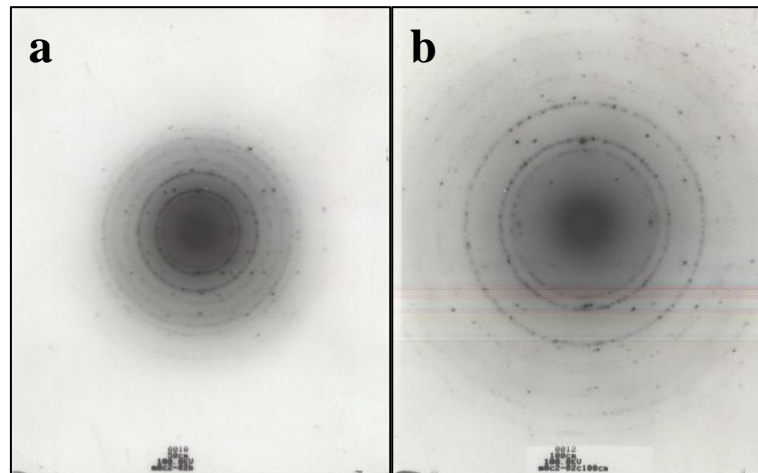


**Figura 3.23** Micrografías y espectro EDA obtenido de la muestra a 12 horas sin purificar.

Finalmente de los resultados del análisis de TEM de la cinética tres en conjunto puede mencionarse que estos resultados concuerdan y confirman que el diámetro de partícula no tiene cambios significativos durante gran parte de la reacción, comportamiento que puede deberse a un crecimiento lento o bien a que bajo las condiciones de reacción se propicie un proceso de nucleación lento que transcurre durante todo el tiempo de reacción en paralelo con el crecimiento de nanopartículas estables.

#### 3.4.4 PATRONES DE DIFRACCIÓN DE ELECTRONES

Como se mencionó en la sección anterior fue posible obtener patrones de difracción de la muestra a 10 horas de reacción los cuales se muestran en la figura 3.24. Como es evidente se trata de patrones de difracción de anillos los cuales corresponden a muestras policristalinas, esto ya que no fue posible enfocar un solo cristal para obtener un patrón de puntos.



**Figura 3.24** Patrones de difracción de electrones obtenidos de la muestra a 10 horas de reacción, **a.** patrón obtenido con una longitud de cámara de 50 cm y **b.** con longitud e cámara de 100 cm.

Para el análisis de los anillos se usó la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}(\theta) \quad 3.22$$

Donde  $n$  es un numero entero relacionado con la red cristalina de la muestra,  $\lambda$ , es la longitud e onda del haz de electrones incidente,  $d$ , es la distancia entre los planos cristalográficos y  $\theta$  es el ángulo del haz y los planos que difractan.

De las cartas cristalográficas se obtuvieron los ángulos correspondientes para las fases  $\alpha$ -Fe y  $\gamma$ -Fe los cuales se muestran en la tabla 3.6, la columna denominada como I, corresponde a la intensidad relativa de las difracciones.

**Tabla 3.6** Ángulos e intensidades relativas de difracción de l Fe

$\alpha$ -Fe		$\gamma$ -Fe	
2 $\theta$	I	2 $\theta$	I
44.676	100	42.610	20
65.024	20	46.031	80
82.328	30	49.496	100
98.954	10	64.667	10
116.390	12	77.243	10
137.152	6	87.588	10

Después usando la ecuación:

$$R = \frac{\lambda L}{d} \quad 3.23$$

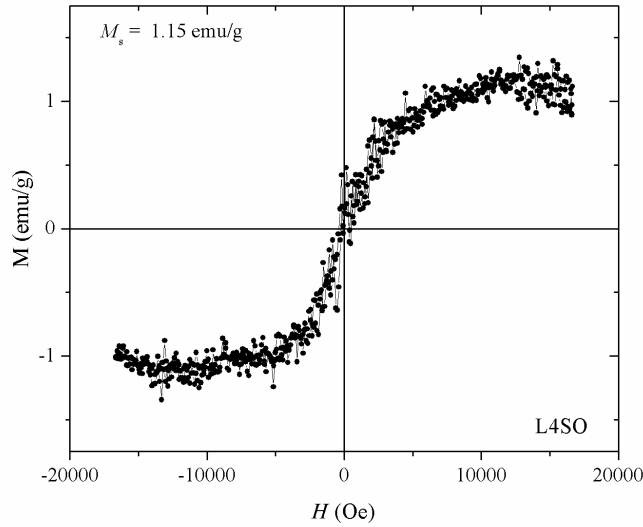
En donde  $R$  es el radio de los anillos del patrón de difracción,  $\lambda$  es la intensidad del haz de electrones,  $L$  la longitud de cámara a la que se tomó la imagen del patrón y  $d$  es la distancia interplanar calculada a partir de la ecuación 3.22 con los datos de la tabla 3.6. Así de la ecuación 3.23 se obtienen los radios de los anillos que describen el patrón de difracción de cada fase, para comparar los datos teóricos con los experimentales se miden los radios de los anillos en las imágenes de los patrones en cualquier escala y se relacionan con respecto al de mayor intensidad. Realizando este cálculo tanto para los datos teóricos como experimentales es posible comparar y saber a que fase corresponde el patrón de anillos, ya que las proporciones entre los radios son constantes.

Después de realizar el los cálculos descritos antes, se corroboró que los patrones de la figura 3.24 corresponden a la fase  $\alpha$ -Fe confirmando que las imágenes y espectros EDS obtenidos de la cinética tres corresponden a nanopartículas del metal.

### 3.4.5 MAGNETOMETRÍA

Para el análisis de las propiedades magnéticas de las nanopartículas obtenidas, las nueve muestras obtenidas de la cinética tres se colocaron en un solo Schlenk y se realizaron un par de lavados mas para intentar retirar la amina residual que algunos espectros EDS revelaron persistía en algunas muestras, posteriormente se secaron a vacío y se procedió a prepara la muestra bajo atmosfera inerte para evitar su oxidación.

Los resultados de la magnetometría se muestran en la figura 3.25, en la que es posible apreciar que como se esperaba la muestra un lazo de histéresis característico de un material ferromagnético suave, con una coercitividad reducida que sugiere posibles propiedades superparamagnéticas, no optante el valor de la magnetización saturación, contrario a lo que se esperaba, es de un valor muy pequeño comparado con los resultados obtenidos para sistemas similares.



**Figura 3.25** Lazo de histéresis de las nanopartículas obtenidas en la cinética tres.

Este resultado tan inesperado podría tener diferentes causas, la primera de ellas fue considerar que los resultados correspondían a partículas de óxidos, no obstante el valor reportado de magnetización de saturación de los óxidos correspondientes es mayor que el valor encontrado. Con el propósito de descartar la oxidación de las partículas del lote de la cinética tres se realizó la síntesis de un nuevo lote encontrando resultados similares en el comportamiento magnético.

Otra posible explicación es que de acuerdo a algunos autores en la síntesis de nanopartículas por métodos químicos se ha reportado la presencia de una mezcla de fases  $\alpha$ -Fe y  $\gamma$ -Fe, por lo que una mezcla en la que es predominante la fase  $\gamma$ -Fe, cuyo comportamiento es paramagnético, podría ser la causa de los resultados obtenidos.

Finalmente una tercera teoría que explicaría los resultados encontrados es que de acuerdo con lo que reporta Farrell, las propiedades magnéticas de nanopartículas de  $\text{Fe}^0$  cambian considerablemente en función de la concentración, como consecuencia de un proceso de nucleación lento que se extiende durante todo el tiempo de reacción. Esta última teoría podría ser la más acertada considerando que dividido a que para obtener las muestras de la cinética de la reacción el volumen de solución de precursor debió aumentarse, de un mínimo de 80 mL para lograr la agitación del sistema a 200 mL para lograr obtener nueve muestras de 9 mL. No es posible descartar que ambas teorías sean la causa de los resultados.

***CAPÍTULO IV***  
***CONCLUSIONES***

## **CONCLUSIONES:**

De la instalación de la línea de vacío se logró adecuar el sistema en base a los requerimientos mínimos para el manejo de muestras sensibles al aire, sin embargo fueron necesarios algunos procedimientos preventivos a causa de no contar con una bomba de vacío de las características apropiadas.

Las reparaciones y adaptaciones al reactor presurizado resultaron ser las adecuadas para la realización de los estudios cinéticos, así como la obtención de las nanopartículas en suspensión, no obstante deben tenerse presentes las limitaciones del equipo en cuanto a volumen mínimo y máximo de reacción para futuros trabajos.

Se realizó la síntesis de los compuestos intermediarios en la obtención del precursor organometálico así como métodos alternativos en la obtención de muestras de adecuado grado de pureza.

Del estudio cinético realizado por DLS fue posible identificar el comportamiento de las partículas en suspensión estabilizadas por la amina así como la fuerte tendencia de las mismas a formar agregados, mostrando que una adecuada alternativa para la redispersión de las mismas es el uso de surfactantes adecuados combinado con la aplicación de ultrasonido.

De la determinación de avance y velocidad de reacción se encontró que la reacción de síntesis es adecuadamente representada por un modelo cinético de una reacción elemental de primer orden con una velocidad y crecimiento de partículas lento.

El análisis por TEM de las muestras de la cinética reveló que en concordancia con el estudio por DLS y la determinación de la velocidad de reacción el crecimiento de las nanopartículas es lento y sin cambios en el diámetro de partículas durante gran parte del tiempo de reacción.

El análisis de los patrones de difracción reveló la presencia de la fase  $\alpha$ -Fe en las muestras no obstante no fue posible corroborar la coexistencia de la fase austenítica  $\gamma$ -Fe.

Finalmente el resultado inesperado de las propiedades magnéticas de las nanopartículas obtenidas sugiera la presencia de una mezcla de fases y el posible efecto de la concentración de las propiedades magnéticas obtenidas.

## REFERENCIAS

- <sup>1</sup> H.S. Nalwa (Ed.), *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, New York, 2004.
- <sup>2</sup> H.E. Schaefer, *Nanoscience, The Science of the Small in Physics, Engineering, Chemistry, Biology and Medicine*, Springer, 2010.
- <sup>3</sup> S.P. Gubin, *Magnetic Nanoparticles*, Wiley-VCH, 2009.
- <sup>4</sup> M.S. El-Shall, A.S. Edelstein, in *Nanomaterials: Synthesis, Properties, Applications*, eds. A.S. Edelstein, R.C. Cammarata (IOP Publishing, Bristol, 1996), p. 13
- <sup>5</sup> M. Köhler, W. Fritzsche, *Nanotechnology, An Introduction to Nanostructuring Techniques*, 2004, Wiley-VCH.
- <sup>6</sup> M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 147 (1857) 145.
- <sup>7</sup> I. Borgia, B. Brunetti, I. Mariani, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, C. Viti and G. Padeletti, *Appl. Surf. Sci.* 185 (2002) 206.
- <sup>8</sup> G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Act.* 55, 726 (1982)
- <sup>9</sup> K.W. Urban, *Science* 321, 506 (2008)
- <sup>10</sup> P.A. Midgley, R.E. Dunin-Borkowski, *Nature Mater.* 8, 271 (2009)
- <sup>11</sup> H.N. Chapman, *Nat. Mater.* 8, 299 (2009)
- <sup>12</sup> C.G. Granquist, R.A. Buhrmann, *J. Appl. Phys.* 47, 2200 (1976)
- <sup>13</sup> L.E. McCandlish et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 132, 67 (1989)
- <sup>14</sup> T.D. Xiao et al., *J. Mat. Sci.* 255, 1098 (1992)
- <sup>15</sup> E.J. Robbins, R.E. Leckenby and P. Willis, *Adv. Phys.* 16 (1967) 739.
- <sup>16</sup> L.R. Hirsch, R.J. Stafford, J.A. Bankson, S.R. Sershen, B. Rivera, R.E. Price, J.D. Hazle, N.J. Halas and J.L. West, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 22 (2003) 47.
- <sup>17</sup> J.J. Storhoff and C.A. Mirkin, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1849.
- <sup>18</sup> I. Brigger, C. Dubernet and P. Couvreur, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 54 (2002) 631.
- <sup>19</sup> I. Z'utic', J. Fabian and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* 76 (2004) 323.
- <sup>20</sup> M.N. Leuenberger and D. Loss, *Nature* 410 (2001) 789.
- <sup>21</sup> J.-M. Lehn, *Nova Acta Leopoldina* 76, 313 (1997)
- <sup>22</sup> F.X. Redl, C.T. Black, G.C. Papaefthymiou, R.L. Sandstrom, M. Yin, H. Zeng, C.B. Murray and S.P. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 14583.
- <sup>23</sup> S. Manako, J. Fujita, Y. Ochiai, E. Nomura, S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt I.* 36 (1998) 7773
- <sup>24</sup> P.K.H. Ho, J.S. kim, J.H. Burroughes, H. Becker, S. F. Y. Li, T.M. Brown, F. cacialli, R. H. Friend, *Nature*, 404(2000) 481-484.
- <sup>25</sup> J. Gierak, C. Vieu, H. Launois, G. B. Asaayac, A. Septier, *Appl. Phys. Lett.* 70(1997)
- <sup>26</sup> Y. Akiyama, F. Mizukami, Y. Kiyozumi, K. Maeda, H. Izutsu, K. Sakaguchi, *Angewandte Chemie*, 111 (1999) 1510.
- <sup>27</sup> N. Hirose, H. Ohta, T. Matsui, *IEE Transaction on Applied Superconductivity*, 7 (1997) 2635.
- <sup>28</sup> Y. Hsu, T.E.F.M. Standaert, G. S. Oehrlein, T.S. Kuan, Sayre, K. Rosf, K.Y. Lee, S. M. Rosnagel, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16(1998) 3344.
- <sup>29</sup> I.W. Rangelow, F. Shi, P. Hudek, P.B. Grabiec, B. Volland, E. I. Givargizov, A. N. Stepanova, L.N. Obolenskaya, E. S. Mashkiva, V. A. Mollchanow, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 16(1998) 3185
- <sup>30</sup> F. Calvo: *Phys. Rev. B* 67, 161403 (2003)
- <sup>31</sup> D. Stock, A. G.W. Leslie, J.E. Walker, *Science*, 286(1999) 1700.
- <sup>32</sup> T. W. Ebbesen, P.m. jayan, *Nature*, 358 (1992) 220.
- <sup>33</sup> L. Jiang, Y. Kim. T. Iyoda. J. Li, K. Kitazawa, A. Fujishima, K. Hashimoto, *advanced materials*, 11(1999) 649.
- <sup>34</sup> K.S. Novoselov et al., *Science* 306, 666 (2004); *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* 102, 10451(2005)
- <sup>35</sup> S. Stankovich et al., *Nature* 442, 282 (2006)
- <sup>36</sup> G. Rollmann et al., *Phys. Rev. Lett.* 99, 083402 (2007)
- <sup>37</sup> H. Portales et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 105, 14784 (2008)
- <sup>38</sup> J. Blackman, *Metalic Nanoparticles*, *Handbook of Metal Physics*, Elsevier, 2009 Pag.
- <sup>39</sup> W.D. Myers, W. Swiatewski, *Ann. Phys. Ney York* 55, 395(1969)
- <sup>40</sup> M. Brack, C. Guet, H. B. hakkansön; *Phys. Rep.* 123, 275(1985).
- <sup>41</sup> C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 1971.
- <sup>42</sup> M.J. Yacaman et al., *J. Vac. Sci. Technol.* 319, 1091 (2001)
- <sup>43</sup> R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Bulk nanostructured materilas from several platic deformation*, *Prog. Mat. Sci.*, 45, 103-189 (2000)
- <sup>44</sup> R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N. K. Tsenev, *Mater. Sci. Eng. A* 137, 35(1991)
- <sup>45</sup> E. Gaffet, M. Abdellaoui, N. Malhouroux-Gaffet, *Nanostructural materials formation induced by mecanical processing*, *Mater. Trans, JIM* 36(2), 198- 209 (1995).
- <sup>46</sup> G. Martin, E. Gaffet, *Mecanical alloying: Far for equilibrium phase transitions*, *J. Phys. Suppl. Coll. C4/71/77* (1990).
- <sup>47</sup> M. Abdellaoui, E. Gaffet, *A matematical and experimental dynamical phase diagram for ball milled Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>*, *J. alloys ans Compounds* 209, 351'361 (1994).

- 48 C.Br chignac, P.Houdy, M.Lahmani, *Nanomaterials and Nanochemistry*, Springer (2004).
- 49 E.R. Buckle, P. Tsakiroopoulos, K.C.Pointon, *International metals reviews* 31, 258 (1986)
- 50 A. Perez, P. Me´linon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuaille, L. Bardotti, C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer, M. Pellarin, J.L. Vaille, B. Palpant and J. Lerme´, *J. Phys. D* 30 (1997) 709.
- 51 D.A. Eastham, B. Hamilton and P.M. Denby, *Nanotechnology* 13 (2002) 51.
- 52 R. Jansen, P. Wallis, *Mater. Matt. (Sigma-Aldrich)* 4(1), 23 (2009)
- 53 S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer and J.P. Bucher, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 11887.
- 54 C.W. Kim et al., *Adv. Mater.* 20, 1859 (2008)
- 55 G. Wiederrecht, *handbook of nanofabrication*, Elsevier (2010) Cap. 4, Pag. 121
- 56 N. Ikawa, S. Shimada, H.Tanaka, *Nanotechnology*, 3 (1992) 6
- 57 C. Liu, X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, A.G. Roy, M. Tanase and D. Laughlin, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 6121.
- 58 D.A. Eastham, B. Hamilton and P.M. Denby, *Nanotechnology* 13 (2002) 51.
- 59 S.C. Tsang, C.H. Yu, X. Gao and K. Tam, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 16914.
- 60 S.H. Sun, S. Anders, T. Thomson, J.E.E. Baglin, M.F. Toney, H.F. Hamann, kC.B. Murray and B.D. Terris, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5419.
- 61 S.H. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, *Science* 287 (2000) 1989.
- 62 S.H. Sun, E.E. Fullerton, D. Weller and C.B. Murray, *IEEE Trans. Magn.* 37 (2001) 1239.
- 63 M. Chen, J.P. Liu and S.H. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8394.
- 64 C.H. Yu, N. Caiulo, C.C.H. Lo, K. Tam and S.C. Tsang, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2312.
- 65 D.A. Doshi, A. Gibaud, V. Goletto, M.C. Lu, H. Gerung, B. Ocko, S.M. Han and C.J.Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 11646.
- 66 E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, C.B. Murray and S. O’Brien, *J. Am. Chem. Soc.* 128(2006) 3620
- 67 E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, N.A. Kotov, S. O’Brien and C.B. Murray, *Nature* 439 (2006) 55
- 68 S.C. Tsang, C.H. Yu, X. Gao and K. Tam, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 16914.
- 69 H. Tang, C.H. Yu, W. Oduoro, H. He and S.C. Tsang, *Langmuir* 24 (2008) 1587.
- 70 N.L. Rosi and C.A. Mirkin, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1547
- 71 J. Lyklema and J.F.L. Duval, *Adv. Colloid Interface Sci.* 114 (2005) 27.
- 72 A. Roucoux, J. Schulz and H. Patin, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3757.
- 73 Volokitin, Y.; Sinzig, J.; de Jongh, L.J.; Schmid, G.; Vargaftik, M.N.; Moiseev, I.I. *Nature*, 1996, 384, 621–623.
- 74 Smith, T.W.; Wychick, D. *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 1621–1629.
- 75 V.K. La Mer and R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 4847.
- 76 C.B. Murray, C.R. Kagan and M.G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30 (2000) 545.
- 77 C. Burda, X.B. Chen, R. Narayanan and M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1025.
- 78 S.C. Tsang, C.H. Yu, X. Gao and K. Tam, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 16914.
- 79 K.M.K. Yu, C.M.Y. Yeung, D. Thompsett and S.C. Tsang, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 4515.
- 80 S. Santra, R. Tapeç, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebard and W.H. Tan, *Langmuir* 17 (2001) 2900.
- 81 Y. Lee, J. Lee, C.J. Bae, J.G. Park, H.J. Noh, J.H. Park and T. Hyeon, *Adv. Fun. Mater.* 15 (2005) 503.
- 82 J. Park, E. Lee, N.M. Hwang, M.S. Kang, S.C. Kim, Y. Hwang, J.G. Park, H.J. Noh, J.Y. Kini, J.H. Park and T. Hyeon, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 44 (2005) 2872.
- 83 J. Park, B. Koo, K.Y. Yoon, Y. Hwang, M. Kang, J.G. Park and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8433.
- 84 K.S. Suslick, M.M. Fang and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11960
- 85 J. Park, E. Kang, S.U. Son, H.M. Park, M.K. Lee, J. Kim, K.W. Kim, H.J. Noh, J.H. Park, C.J. Bae, J.G. Park and T. Hyeon, *Adv. Mater.* 17 (2005) 429
- 86 I. Lisiecki and M.P. Pileni, *Langmuir* 19 (2003) 9486.
- 87 A.H. Lu, W.C. Li, N. Matoussevitch, B. Spliethoff, H. Bonnemann and F. Schuth, *Chem. Commun.* (2005) 98.
- 88 C.B. Murray, S.H. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T.A. Betley and C.R. Kagan, *IBM J. Res. Dev.* 45 (2001) 47.
- 89 C.B. Murray, S.H. Sun, H. Doyle and T. Betley, *MRS Bull.* 26 (2001) 985.
- 90 V. Perez-Dieste, O.M. Castellini, J.N. Crain, M.A. Eriksson, A. Kirakosian, J.L. Lin, J.L. McChesney, F.J. Himpfel, C.T. Black and C.B. Murray, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 5053.
- 91 Y. Hou, H. Kondoh, T. Ohta and S. Gao, *Appl. Surf. Sci.* 241 (2005) 218.
- 92 J. Park, B. Koo, K.Y. Yoon, Y. Hwang, M. Kang, J.G. Park and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 433.
- 93 M. Green and P. O’Brien, *Chem. Commun.* (2001) 1912.
- 94 N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M.J. Casanove, C. Amiens and B. Chaudret, *Nano Lett.* 1 (2001) 565.
- 95 L. Manna, E.C. Scher and A.P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 12700.
- 96 Y. Yin and A.P. Alivisatos, *Nature* 437 (2005) 664.
- 97 D.V. Talapin, J.H. Nelson, E.V. Shevchenko, S. Aloni, B. Sadtler and A.P. Alivisatos, *Nano Lett.* 7 (2007) 2951
- 98 W.J Zhang, *Nanopart. Res.*, (2003)
- 99 D.L. Huber, *Small* 2005, 1, 482.

- 
- <sup>100</sup> S. Gangopadhyay, G.C. Hadjipanayis, B.Dale, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, V. Papaefthymiou, A. Kostikas, *Phys. Rev.*, 1992, B 45, 9778.
- <sup>101</sup> J.F. Loffler, J.P. Meier, B. Doudin, J.-P. Ansermet, W. Wagner, *Phys. Rev.*, 1998, B 57, 2915.
- <sup>102</sup> W.A. de Heer, P. Milani, A. Chatelain, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 65, 488.
- <sup>103</sup> K.S. Suslick, C. Seok-burn, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, *Nature* 1996, 353, 414.
- <sup>104</sup> L. Guo, Q.J. Huang, X.Y. Li, S.H. Yang. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 1661
- <sup>105</sup> S.M. Ponder, J.G. Darab, J. Bucher, D. Caulder, I. Craig, L. Davis, N. Edelstein, W. Lukens, H. Nitsche, L. Rao, D.K. Shuh, T.E. Mallouk, *Chem. Mater.*, 2001, 13, 479.
- <sup>106</sup> A.S. Dehlinger, J.F. Pierson, A. Roman, P.H. Bauer, *Surf. Coat. Technol.*, 2003, 174, 331.
- <sup>107</sup> W.C. Callister, *Fundamentals of materials science and engineering*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 2004.
- <sup>108</sup> L. Del Bianco, A. Hernando, E. Bonetti, E. Navarro, *Phys. Rev.*, 1997, B 56, 8894.
- <sup>109</sup> U. Gonser, H.G. Wagner, *Hyperfine Interact.*, 1985, 24–26, 769.
- <sup>110</sup> T. Majima, T. Ishii, Y. Matsumoto, M. Takami, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 2417.
- <sup>111</sup> K. Haneda, Z.X. Zhou, A.H. Morrish, T. Majima, T. Miyahara, *Phys. Rev.*, 1992, B46, 13832.
- <sup>112</sup> J. van Wonerghem, S. Morup, S.W. Charles, S. Wells, J. Villadsen, *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55, 410.
- <sup>113</sup> M.W. Grinstaff, M.B. Salamon, K.S. Suslick, *Phys. Rev.*, 1993, B48, 269.
- <sup>114</sup> Nelson, J.A.; Bennett, L.H.; Wagner, M.J. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13(#4) 857–860.
- <sup>115</sup> Leslie-Pelecky, D.L.; Bonder, M.; Martin, T.; Kirkpatrick, E.M.; Yi. Liu, Zhang, X.Q.; Kim, S.H.; Rieke, R.D. *Chem. Mater.*, 1998, 10(#11) 3732–3736.
- <sup>116</sup> C. Li, Z. Zhong, W. Kee Leong, *Organometallic Clusters As Precursors for Metallic Nanoparticles: Effect of Cluster Size, Ligand Set, and Decomposition Method*, *Langmuir*, 2008, 24 (18), 10427-10431
- <sup>117</sup> Hieber, W.; Lipp, A. *Chem. Ber.* 1959, 92, 2085.
- <sup>118</sup> Eekhof, J. H.; Hogveen, H.; Kellogg, R. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1976, 657.
- <sup>119</sup> Dumestre, F.; Chaudret, B.; Amiens, C.; Renaud, P.; Fejes, P. *Science*, 2004, 303, 821–823.
- <sup>120</sup> D. Ciuculescu, C. Amiens, M. Respaud, A. Falqui, P. Lacante, R.E. Benfield, L. Jiang, K. Fauth, and B. Chaudret, *Chem. Mat.* (2007), 19, 4624-4626.
- <sup>121</sup> R. Beckhaus. In *Sythetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*; W. A. Herrmann., Ed., Gorge Thieme, Verlag Stuttgart: New York, 200; Vol. 9, P. 38.
- <sup>122</sup> R.A. Andersen.;K. Faegri, J.C. Green, A. Haaland, Lappert, M. F. Leung, K. Rypdal. *Inorg. Che.* (1988), 27, 1782
- <sup>123</sup> S. Buendía, G. Cabañas, G. Álvarez-Lucio, H. Montiel-Sanchez, M.E. Navarro-Clemente, M. Corea, *Journal of Colloid and Interface Science* 354 (2011) 139–143
- <sup>124</sup> S. Buendía, *Síntesis de nanopartículas de hierro con propiedades magnéticas obtenidas via precursores organometálicos*, tesis maestría, ESQIE, 2009.
- <sup>125</sup> S.D. Ittel, A. D. English, C. A. Tolman and J.P. Jesson, *Inorganica chimica Acta*, 33 (1979) 101-106
- <sup>126</sup> D. Farrell, Y. Cheng, R.W. McCallum, M. Sachan, and S.A. Majetich., *Magnetic Interactions of Iron Nanoparticles in Arrays and Dilute Dispersions*, *J. Phys. Chem. B*2005, 109, 13409-13419.
- <sup>127</sup> O. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 3ª Ed. Limusa Wiley, Mex. 2004, Pag. 38-45.