

Nanomateriales para aplicaciones avanzadas.

Javier García Martínez, Gonzalo Abellán, Adela I. Carrillo, Noemi Linares.

Laboratorio de Nanotecnología Molecular. www.ua.es/grupo/nanolab

Dpto. Química Inorgánica, Universidad de Alicante.

Carretera San Vicente s/n, E-03690, Alicante. e-mail: j.garcia@ua.es

Abstract

La síntesis de nanomateriales es actualmente una de las ramas más activas dentro de la nanociencia. La definición de nanomateriales engloba aquellos en los que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el rango de la nanoescala, es decir, entre 1 y 100 nanómetros. La cualidad más importante y sorprendente de esta nueva familia de materiales es el desarrollo de importantes propiedades dependientes del tamaño cuando sus dimensiones alcanzan el rango nanométrico.

El auge experimentado por la investigación en el campo de los nanomateriales en los últimos años pone de manifiesto las potenciales aplicaciones de estos materiales en muy diversos sectores tanto de la sociedad como de la industria.

Introducción

Una de las clasificaciones propuestas más acertada para los nanomateriales los divide en base a sus dimensiones o la de alguno de sus componentes.^[1] Se establecen así cuatro categorías: 0D, 1D, 2D y 3D, indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala (ver Figura 1). Así, y según la definición de nanomaterial dada con anterioridad, no se deberían incluir en la categoría de nanoestructuras los materiales llamados 3D, ya que todas sus dimensiones serán mayores de 100 nm. Sin embargo, se consideran materiales nanoestructurados 3D a aquellos en los que se utilizan nanoestructuras (0D, 1D o 2D) como bloques de construcción, replicándose en las 3 direcciones del espacio de forma ordenada. La importancia de estas nanoestructuras viene determinada por la cantidad de aplicaciones en campos tan diversos como la catálisis, la separación, el transporte de fluidos, el suministro controlado de medicamentos y almacenamiento de gases, compuestos orgánicos, contaminantes y energía.^[2]

Actualmente, la tendencia general en la investigación de nanoestructuras, y la de nuestro grupo en particular, va dirigida hacia la preparación de materiales nanoestructurados ‘a medida’, es decir, desarrollar estrategias sintéticas que permitan crear materiales con propiedades determinadas según las aplicaciones que se requieran en cada caso.

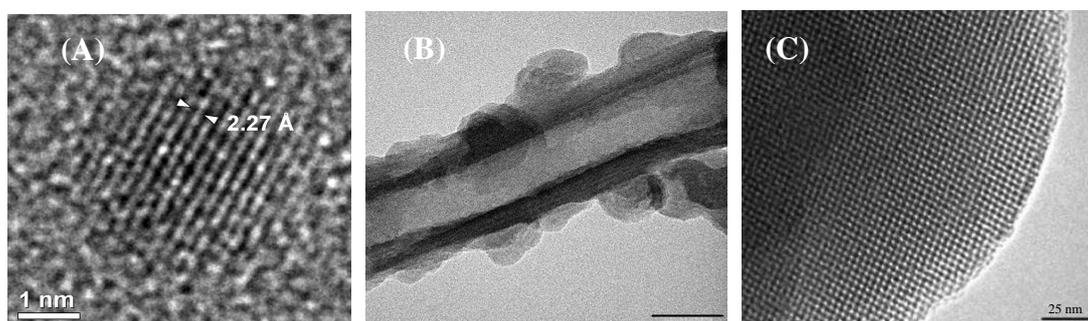


Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de diferentes matrias nanoestructuradas. (A) Nanopartícula de Pd (nanoestructura 0D), (B) Nanotubo de sílice (nanoestructura 1D) y (C) Sílice con porosidad ordenada de forma cúbica en el rango de los nanómetros conocida como MCM48 (nanoestructura 3D).

La producción de nuevos nanomateriales se puede llevar a cabo mediante dos estrategias diametralmente opuestas, por un lado, técnicas descendentes o “top-down” (reducción del tamaño de materiales másicos hasta límites nanométricos), y por otro, técnicas ascendentes o “bottom-up” (síntesis de nanomateriales mediante unidades de construcción más pequeñas). Centrándonos en las técnicas ascendentes, el uso de unidades de construcción de tamaño nanométrico permite la preparación de sólidos organizados a varias escalas con gran precisión (ver Figura 2).^[3]

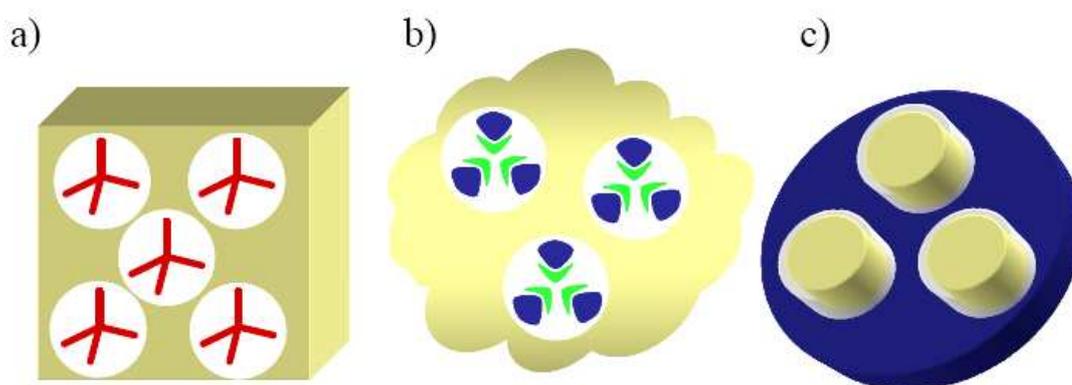


Figura 2. Esquema de tres técnicas de construcción de nanomateriales. a) Utilización de plantillas (en rojo) que inducen la formación del sólido (amarillo) a su alrededor y que mantienen su forma original durante la síntesis. b) Autoensamblaje de componentes individuales (azules y verdes) en estructuras supramoleculares en torno a las cuales crece el sólido (amarillo). c) Mediante el uso de moldes (azul oscuro) es posible preparar sólidos (amarillo) que replican sus huecos mediante el crecimiento restringido en el espacio.

La organización del sólido se consigue mediante el control preciso de las interacciones existentes entre los bloques de construcción, recurriéndose al autoensamblaje de dichos bloques para formar estructuras más complejas.^[3,4] La

síntesis, modificación y funcionalización de estas nanounidades, así como el control de sus interacciones, condicionan la arquitectura final del material y con ello, sus propiedades. El desarrollo de nuevas estrategias de síntesis basadas en interacciones débiles, técnicas biomiméticas y la utilización conjunta de precursores inorgánicos y biomateriales han sido determinantes para la construcción y organización de los materiales que aquí se describen.

Nanopartículas de Pd subnanométricas

La síntesis y caracterización de nanopartículas de metales constituye una importante área de investigación en la actualidad. Su uso está especialmente extendido en el ámbito de la catálisis debido a sus características diferenciadas que permiten optimizar tanto la actividad como la selectividad catalítica de las partículas.^[5]

Recientemente, hemos desarrollado un método de síntesis de nanopartículas metálicas en el que las nanopartículas se preparan en tolueno por reducción en presencia de un agente inhibidor del crecimiento.^[6-8] Si se desea, las nanopartículas pueden transferirse cuantitativamente a fase acuosa sin incremento del tamaño de partícula.^[7] En el caso del Pd, la reducción controlada de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ con NaBH_4 en tolueno, en presencia de bromuro de tetraoctilamonio -utilizado como inhibidor del crecimiento- produce nanopartículas monodispersas de Pd con una distribución de tamaño de partícula comprendido entre 0,4 - 1,6 nm, estando el máximo por debajo de un nanómetro (Ver Figura 3).

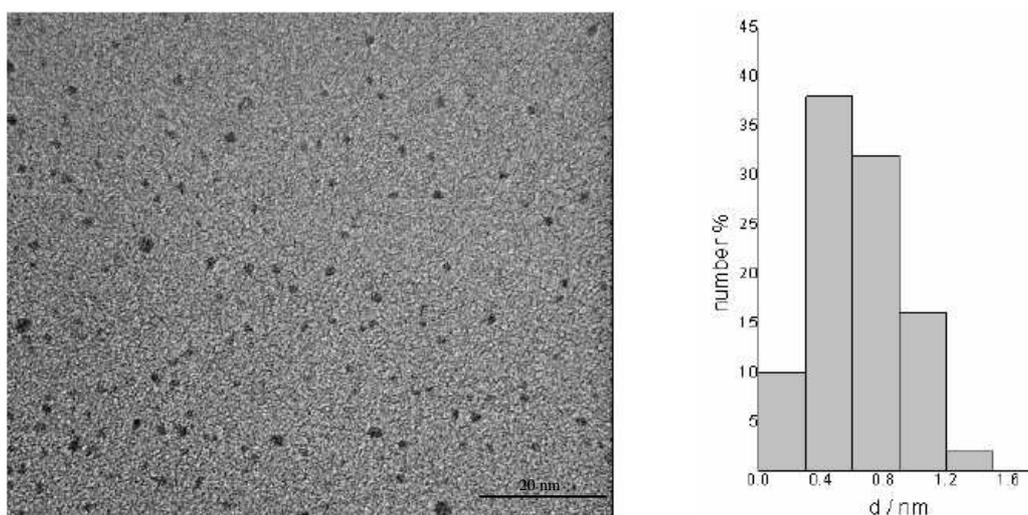


Figura 3. Imagen de TEM de nanopartículas de Pd preparadas en tolueno. Histograma que muestra la distribución de tamaño de partícula.

Utilizamos dimetilaminopiridina (DMAP) como agente de transferencia de Pd a la fase acuosa y también, como agente inhibidor del crecimiento en agua. Se ha llevado a cabo un estudio sistemático para optimizar el proceso de preparación, variando los parámetros de síntesis de las nanopartículas tales como: concentración de reactivos y agente inhibidor de crecimiento, contenido en agua y velocidad de agitación.^[8] La Figura 4 muestra una fotografía obtenida mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM) de nanopartículas de Pd (en agua) y su histograma en el que se observa un máximo de tamaño de partícula en torno a 0.5 nm. El interés de este método radica en que se obtienen suspensiones acuosas con alta concentración de nanopartículas (hasta 20 g/L) de Pd subnanométrico con una distribución de tamaños estrecha (0,4 – 1,6 nm) y estables durante meses.

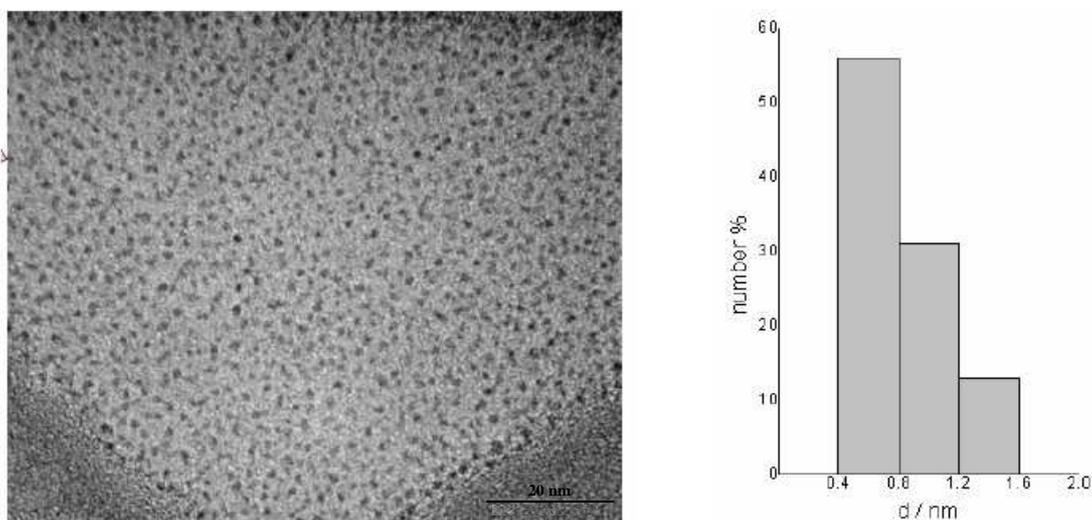


Figura 4. Imagen de TEM de nanopartículas de Pd transferidas a fase acuosa. Histograma que muestra la distribución de tamaño de partícula.

Incorporación de nanopartículas metálicas en sílice mesoestructurada

Los principales inconvenientes que presentan las nanopartículas metálicas durante su uso en catálisis son, por un lado, la tendencia que estas partículas tienen a aglomerar para reducir su tensión superficial y, por otro, la difícil manipulación que conlleva su pequeño tamaño. Tradicionalmente, estos inconvenientes se han resuelto soportando las nanopartículas de metal en materiales porosos.

Hemos desarrollado un método de síntesis que incorpora nanopartículas metálicas en la estructura interna de un soporte poroso, tipo MCM-41, embebiéndolas en el sólido durante la preparación conjunta de ambos.^[8] Para llevar a cabo la incorporación de las nanopartículas durante la formación del soporte se han utilizado dos estrategias: i) funcionalizar las nanopartículas de metal con grupos catiónicos, en este caso dimetilaminopiridina, que induzcan la formación de la sílice a su alrededor mediante

un mecanismo similar al de la síntesis con surfactantes catiónicos de materiales mesoestructurados (S⁺T), ó ii) funcionalizar las nanopartículas de metal con un trietoxisilano con tiol terminal que, posteriormente, copolimeriza con un precursor silíceo, normalmente tetraetoxisilano (TEOS). Ambos métodos se llevaron a cabo en presencia de surfactantes, como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), para inducir la formación de mesoporosididad controlada y ordenada.^[7] El surfactante y los grupos funcionales se eliminan del sólido mediante calcinación, produciéndose un material compuesto con nanopartículas de Pd homogéneamente dispersas en un soporte con mesoporos ordenados, tal como se muestra en la Figura 5.

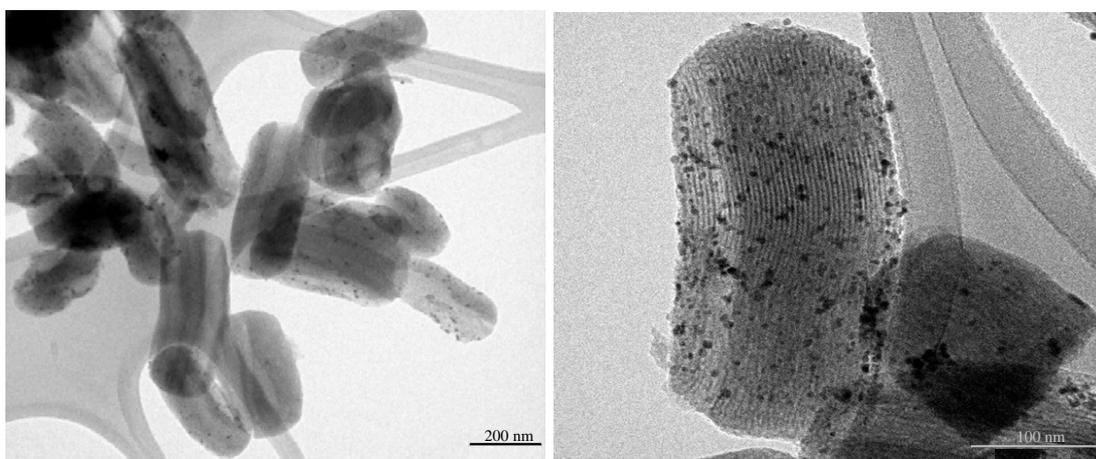


Figura 5. Imágenes de TEM de una muestra preparada con DMAP y CTAB.

Nuevas nanoestructuras mesoporosas mediante surfactantes neutros y catiónicos

La preparación de materiales mesoestructurados mediante el uso de surfactantes es una técnica de síntesis muy extendida.^[9] Esta estrategia, basada en el autoensamblaje del surfactante en micelas (ver Figura 6), permite un control preciso de la arquitectura del poro mediante la variación de los parámetros de síntesis.

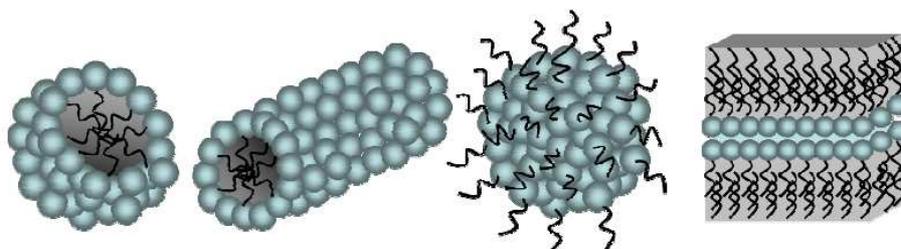


Figura 6. Distintas estructuras micelares: esféricas, cilíndrica y laminar.

Utilizando esta técnica se han preparado una gran variedad de materiales porosos con atractivas propiedades, tales como alta área superficial y estrecha distribución de tamaño de poro.^[10,11]

En este estudio se ha analizado la influencia de la longitud y del grupo polar del surfactante sobre el tamaño del poro en la arquitectura del material. La utilización de surfactantes con diferentes grupos polares (aminas secundarias, terciarias y cuaternarias) permite la obtención de nanomateriales con diferentes arquitecturas, tales como vesículas y nanotubos (ver Figura 7). Los mejores resultados en términos de superficie específica, control de tamaño de poro y rendimiento se han obtenido con surfactantes catiónicos.

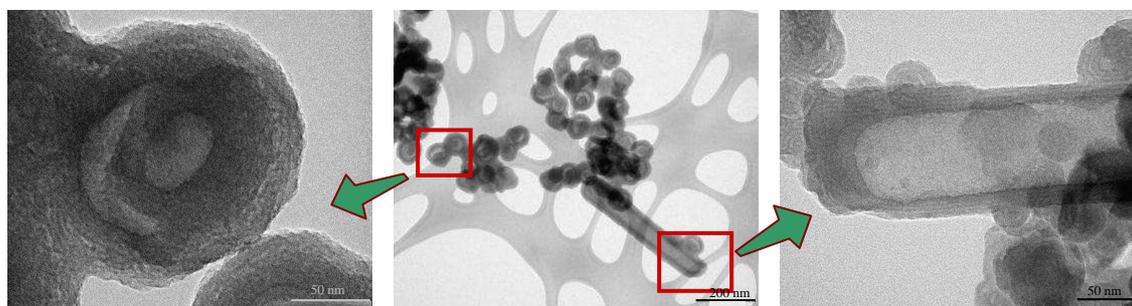


Figura 7. Imágenes de TEM de vesículas y nanotubos de sílice.

Nanoestructuras circulares mediante estrategias biomiméticas

Nuestro grupo de investigación ha desarrollado una estrategia de síntesis híbrida para la producción de nuevas estructuras jerarquizadas por combinación del uso de surfactantes catiónicos, típicamente usados en la síntesis de sílice mesoporosa y fosfolípidos de membrana.^[11,12] Más específicamente, la adición de L- α -fosfatidilcolina (lecitina) a una solución de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, usado en la síntesis de MCM-41), nos permitió obtener nuevas estructuras de sílice con mesoporosidad circular ordenada (ver esquema Figura 8 y Figura 9).

Mediante la adición de cantidades cada vez mayores de lecitina se ha podido controlar de forma precisa la curvatura de los poros, obteniendo estructuras hexagonales y laminares para diferentes cantidades de fosfolípido manteniendo en todo momento la porosidad circular.

La organización de esta nueva arquitectura se produce a tres escalas (ver esquema Figura 5a,b,c): (i) los mesoporos adquieren forma circular, (ii) ensamblaje concéntrico, y (iii) ordenamiento hexagonal. A mayores concentraciones de lecitina, el ordenamiento hexagonal se pierde y emerge una nueva estructura laminar.

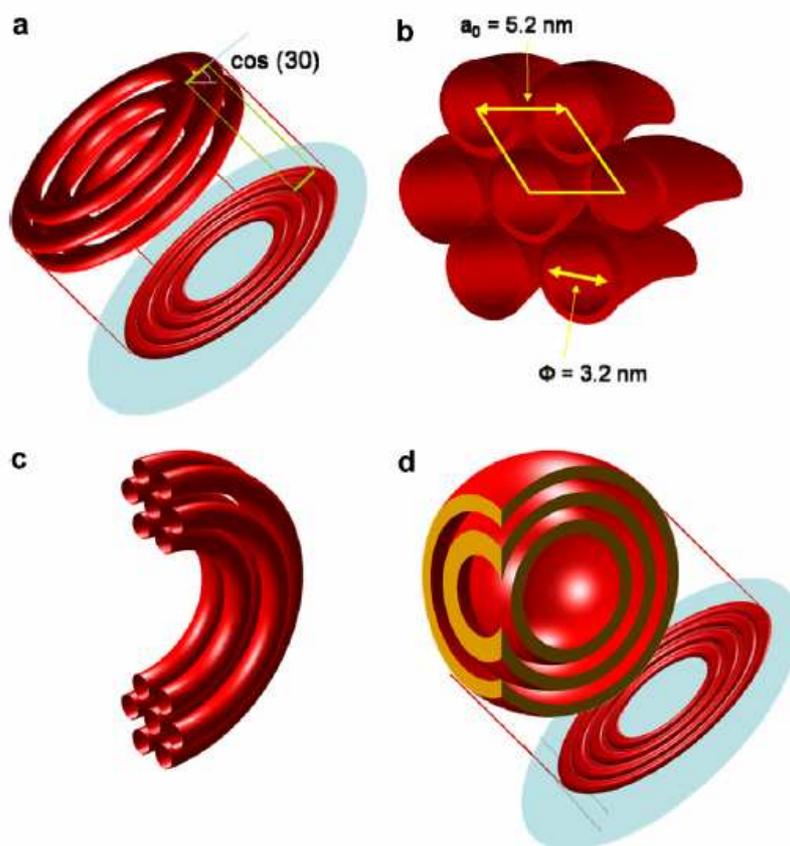


Figura 8. Esquema de una estructura de sílice circular mesoporosa con distintas geometrías.

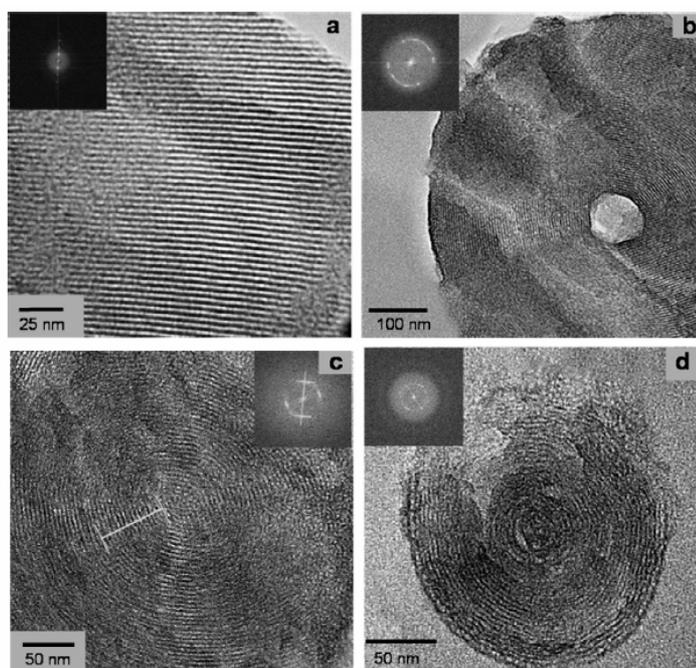


Figura 9. Imágenes de TEM de materiales mesoporosos preparados incrementando la concentración de lecitina.

La aplicación de ultrasonidos a estas estructuras permite la obtención de anillos circulares huecos (nanotubos circulares) como se muestra en la Figura 10.

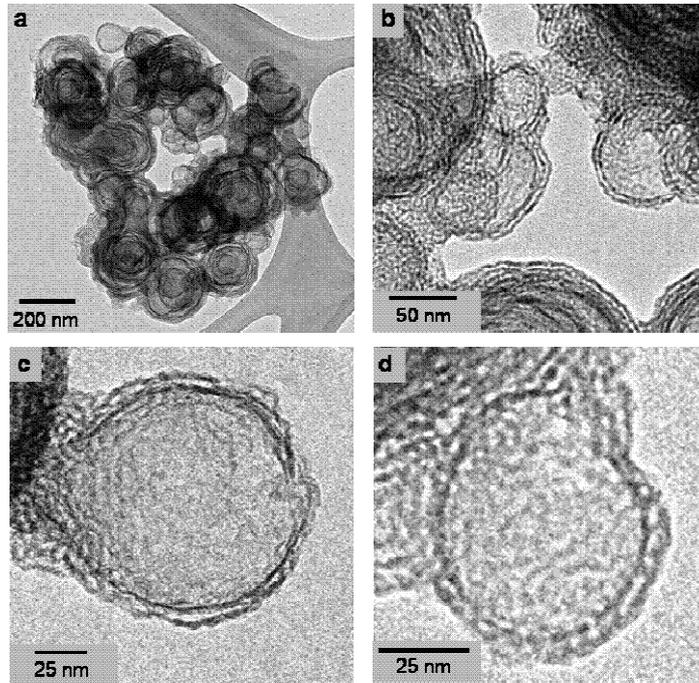


Figura 10. Imagen de TEM de nanotubos circulares de sílice.

Las ventajas que presentan estos novedosos materiales son: (i) alta área superficial, (ii) estrecha distribución de tamaño de poro, y (iii) estructuras jerarquizadas que son muy útiles para aplicaciones tales como catálisis, adsorción y separación^[13].

Conclusión

En el Laboratorio de Nanotecnología Molecular hemos puesto a punto una serie de técnicas, basadas en interacciones débiles, para la preparación de nanomateriales a partir de componentes más sencillos. Estas técnicas nos han permitido sintetizar nanomateriales funcionales, en condiciones de síntesis suaves. En el futuro estudiaremos la aplicación de estos materiales en diferentes campos, como son, la catálisis, la separación y el suministro controlado de medicamentos.

Referencias

- [1] V.V. Pokropivny *et al.*, *Materials Science and Engineering C* 27 (2007) 990–993
- [2] S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, *Chem. Mater.* (1997) 9, 2300–2310.
- [3] J. García-Martínez in *Highlights of Chemistry. Nanostructured Porous Materials. Building matter from the bottom-up. Wiley-VCH (Ed. Bruno Pignataro) (2007)*
- [4] J. García-Martínez, *An. Quim.* 102 (2006) 5-12.
- [5] E. Roduner in *Nanoscopic Materials. Size-dependent Phenomena.* RSC Publishing, Cambridge (2006) 239-262.
- [6] D.I. Gittins, F. Caruso, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2001) 40, 3001.
- [7] M. Brust *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 801.
- [8] J. García-Martínez, N. Linares, S. Sinibaldi, E. Coronado, A. Ribera, *Micropor. Mesopor. Mater.* (enviado)
- [9] T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E.F. Vansant, *Adv. Colloid Interf. Sci.* (2003) 103, 121.
- [10] M.E. Davis, *Nature*, (2002) 417, 813.
- [11] J. García-Martínez, S. Domínguez, P. Brugarolas, *Micropor. Mesopor. Mater.* (2007) 100, 63-69.
- [12] G. Øye, *et al.*, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2004) 439, 89-90.
- [13] F. Fajula, A. Galarneau, F. Di Renzo, *Micropor. Mesopor. Mater.* (2005) 82, 227.