

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE METAL HEXACIANOFERRATO OBTENIDAS EN MICROEMULSIONES INVERSAS

Alberto Gutiérrez Becerra, Maximiliano Bárcena Soto, Norberto Casillas Santana, José I. Escalante Vázquez\*

Universidad de Guadalajara, Departamento de Química, Blvd. Marcelino García Barragán 1451, Guadalajara, Jalisco, CP 44430, México. Correo electrónico: [escalant@hotmail.com](mailto:escalant@hotmail.com)

## RESUMEN

La síntesis de nanopartículas metálicas usando micelas inversas resulta ser una técnica viable y atractiva, ya que se pueden sintetizar nanopartículas con una distribución de tamaño estrecha, además de que el tamaño puede ser fácilmente controlado mediante la variación de la composición de la microemulsión (ME). En este estudio se sintetizó un nuevo tensioactivo que se denominará en lo sucesivo CTAF-II, donde los iones Br<sup>-</sup> del tensioactivo CTAB se sustituyen por iones [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> mediante una reacción de metátesis directa en fase acuosa. El diagrama de fase del sistema CTAB + CTAF-II/n-butanol/n-hexano/agua mostró una amplia región unifásica que se usó como un medio alternativo para la síntesis “in situ” de nanopartículas de metal hexacianoferratos (HCF) con una fórmula general M<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Esto es, mediante esta técnica es posible incorporar contraiones complejos sin tener que añadir una sal adicional al sistema. Resultados de DLS nos permitieron dilucidar el tamaño de las gotas de ME, y mediante microscopía TEM se apreciaron las nanopartículas de NiHCF sintetizadas.

**Palabras claves:** Nanopartículas, microemulsiones, Percolación, hexacianoferrato, compuestos de coordinación.

## ABSTRACT

The synthesis of metal nanoparticles by reverse micelles is viable and attractive because not only does it produce nanoparticles that have a narrow size distribution but also the particle sizes can be easily controlled by varying the ME composition. In this study was synthesized a new modified surfactant named hereafter as (CTAF-II), where Br<sup>-</sup> ions of the surfactant CTAB are replaced by [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> ions following a direct metathesis reaction in aqueous phase. The phase diagram for the system CTAB + CTAF-II/n-butanol/n-hexane/water shown a wide one-phase region which was used as an alternative media for *in situ* synthesizing metal hexacyanoferrates nanoparticles with a general formula M<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. By doing so, one is able to incorporate the complex counterion without having to add an additional salt. To elucidate the size of the ME droplets, DLS experiments were conducted. However, TEM micrograph were obtained for the NiHCF nanoparticles.

**Keywords:** Nanoparticles, Microemulsions, Percolation, Hexacyanoferrate, Coordination Compounds.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los hexacianoferratos de diferentes metales de transición (MHCFs) o análogos del azul de Prusia ( $M_2[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$  donde M es un metal de transición divalente) son una clase de compuestos poliméricos inorgánicos [1] que han sido estudiados extensivamente debido a su comportamiento magnético [2], zeolítico [3] y redox [4, 5]. Estas aplicaciones pueden maximizarse si los MHCFs constan de partículas de orden nanométrico. Diferentes técnicas se han desarrollado para la obtención de nanopartículas, entre ellas las microemulsiones inversas [6]. Las microemulsiones agua en aceite (w/o) o inversas son dispersiones termodinámicamente estables y

ópticamente isotrópicas de nanogotas de agua estabilizadas por uno o varios tensioactivos en una fase oleica externa [7].

La caracterización de las microemulsiones es de suma importancia cuando éstas son utilizadas como medio de síntesis de nanopartículas, ya que en la mayoría de los casos, la forma y tamaño de las micelas determina las características de las nanopartículas sintetizadas dentro de ellas [8, 9]. Sin embargo, se ha encontrado que en algunos casos las formas de las micelas y las nanopartículas no son similares [9, 10]. El factor más importante que genera esta diferencia es la solubilización de los reactantes dentro de las micelas [8], ya que la adición de iones puede provocar un cambio drástico en la morfología de las micelas, por lo que la reacción química no se lleva a cabo en la forma deseada. Dos rutas se han establecido para superar estos inconvenientes, i) evitar que la reacción química dentro de las micelas sea completa y ii) utilizar tensioactivos con grupos funcionales específicos. En este último punto han existido grandes avances en el mejoramiento del método de síntesis. Numerosos estudios se han realizado sobre la obtención de tensioactivos en cuya estructura se incorpora uno de los reactantes necesarios para la síntesis. El ejemplo más importante es el tensioactivo aniónico bis(2-etilhexil) sulfosuccianato de sodio (AOT). La síntesis de nanopartículas de Cu metálico o de BaSO<sub>4</sub>, puede llevarse a cabo mediante el uso de los tensioactivos Cu(AOT)<sub>2</sub> [8] y Ba(AOT)<sub>2</sub> respectivamente [9]. Por otro lado, compuestos como NiHCF [10] y CoHCF [11] han sido sintetizados mediante los tensioactivos Ni(AOT)<sub>2</sub> y Co(AOT)<sub>2</sub>. Es evidente que para la síntesis de diferentes MHCFs mediante esta metodología, es necesario sintetizar previamente su respectivo tensioactivo M(AOT)<sub>2</sub>, aunado esto a la subsecuente caracterización del sistema. Esto es, si se requieren varios M(AOT)<sub>2</sub>, se debe realizar un trabajo considerable.

Por lo que, en este trabajo proponemos una ruta diferente en la obtención de nanopartículas de MHCFs en microemulsiones inversas. En primera instancia, se buscará que con un sólo tensioactivo sea posible la síntesis de diversos MHCFs. Con lo cual, pretendemos sentar las bases para sintetizar nanopartículas de otros compuestos de coordinación. Por lo anterior, en este trabajo se propone la modificación de un tensioactivo catiónico. En este caso, el ion bromuro ( $\text{Br}^-$ ) del tensioactivo bromuro cetiltrimetilamonio (CTAB) es sustituido por el anión hexacianoferrato ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) para formar el nuevo tensioactivo ferrocianuro de cetiltrimetilamonio (CTAFeII).

## 2. EXPERIMENTACIÓN

**2.1. Materiales.** Todos los reactantes usados en esta investigación tuvieron un grado analítico. Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) se obtuvo de *Sigma-Aldrich* (99%), sal de

ferrocianuro ( $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ) de *J.T. Baker* (99%), n-hexano ( $C_6H_{14}$ ) de *Caledon Laboratorios LDT* (98%), n-butanol ( $C_4H_9OH$ ) de *Productos Químicos Monterrey* (99%), y agua destilada de *Selectropura S.A. de C.V.* ( $\sigma = 1,5 - 3 \mu S/cm$ ).

**2.2. Modificación del tensioactivo.** La modificación del tensioactivo CTAB se lleva a cabo sustituyendo el ión  $Br^-$  por el ión  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  mediante una reacción de metátesis en fase acuosa:



donde los iones bromuro y potasio ( $Br^-$  y  $K^+$ ) son retirados mediante decantación. Por otro lado, para la obtención del tensioactivo CTAFeII, se mezclaron 1L de solución 40 mM de CTAB con 1 L de solución 34 mM de  $K_4[Fe(CN)_6]$  a temperatura ambiente y bajo agitación constante. Al entrar en contacto las soluciones, se produce un precipitado amarillento, el cual se decanta y se seca en una estufa de vacío a 25 pulg. Hg y 40°C.

**2.3. Análisis del tensioactivo.** Los grupos funcionales del CTAB y del CTAFeII fueron identificados con espectroscopia infrarroja (FTIR de *Perkin Elmer*, modelo: *Spectrum One*). Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en la región de  $4.000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4,00 \text{ cm}^{-1}$ .

**2.4. Diagrama de fase.** Para utilizar el tensioactivo CTAFeII se propone el sistema pseudoternario CTAFeII + CTAB + n-butanol/n-hexano/agua, en donde se consideró la mezcla de CTAFeII, CTAB, y butanol como el tensioactivo. Además se mantuvieron las siguientes relaciones en peso, con el fin de tener un sistema estable:  $W_{CTAB}:W_{CTAFeII}$  relación de 0,95:0,05, y  $(W_{CTAB} + W_{CTAFeII}/W_{but})$  relación de 1; donde  $W_{CTAB}$ ,  $W_{CTAFeII}$ ,  $W_{but}$  y  $W_{hex}$  son los pesos de CTAB, CTAFeII, n-Butanol y n-Hexano, respectivamente.

La elaboración del diagrama de fase del sistema propuesto se realizó mediante la técnica de titulación. A muestras preparadas a diferentes valores de  $H$ , ( $H = \text{líneas de dilución} = [W_{CTAB} + W_{CTAFeII} + W_{but}]/[W_{CTAB} + W_{CTAFeII} + W_{but} + W_{hex}]$ ), se les adicionó agua bajo agitación intensa en viales cerrados para evitar evaporación de los componentes. Después se colocaron en un baño de temperatura controlada a 25°C durante varios días hasta obtener la completa estabilización de las muestras. Las fronteras del diagrama fueron establecidas mediante las transiciones turbidez-transparencia.

## 2.5. Técnicas experimentales.

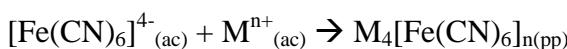
**2.5.1. Dispersión de luz dinámica (DLS).** Los experimentos de DLS se llevaron a cabo en un goniómetro ALV/CGS-3 con un correlador digital múltiple tau ALV/LSE-5004. La fuente de luz es

un láser He-Ne que opera a una longitud de onda de 633 nm. El ángulo de medición para todas las muestras fue de 90°. Durante las mediciones, las muestras se encuentran en un baño con tolueno (similar índice de refracción del vidrio usado como porta muestras) mantenido a 25°C. La velocidad de decaimiento promedio ( $I$ ) se obtuvo de las mediciones de la función de autocorrelación usando el método de cumulantes [12].

**2.5.2. Voltamperometría.** Para realizar las mediciones voltamperométricas se utilizó una celda de tres electrodos. El electrodo de trabajo fue un microelectrodo de Pt, el de referencia un electrodo de Ag/AgCl (cuasi-referencia) y el auxiliar un electrodo de Pt. La preparación del microelectrodo y el electrodo de referencia fue la siguiente: (i) *Microelectrodo*. Un alambre de Pt de 25 µm de diámetro (99,99%, Alfa-Aesar) se unió a un alambre de W mediante tintura de Ag, ambos se encapsularon dentro de un capilar de vidrio. El extremo superior se selló con resina epoxida, mientras que el extremo inferior se fundió. El capilar se lijó hasta dejar expuesto un disco de Pt, con el objeto de obtener el radio del microelectrodo, se corrieron voltamperometrias en 25 mL de una solución 4 mM de  $K_3[Fe(CN)_6]$  en 0,1 M de KCl, se relacionaron las  $i_{lim}$  con la ecuación ( $i_{lim} = 4nFrD_sC_\infty$ ) y el coeficiente de difusión de esta solución ( $7,62 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [13]; (ii) *Electrodo de cuasi-referencia*. Un alambre de Ag se coloca en una solución 0,15 M de NaCl y durante una hora se le aplica una corriente de 0,5 mA [14]. Esto provoca la oxidación del alambre ( $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + e^-$ ) produciendo iones  $\text{Ag}^+$ , los que al reaccionar con los iones  $\text{Cl}^-$  de la solución, forman en la superficie una capa de  $\text{AgCl}$ . Cuando no se está usando, el electrodo debe mantenerse en HCl concentrado. Estos electrodos son ampliamente empleados como referencia en medios no acuosos.

Todos los voltamperogramas fueron obtenidos a  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . La velocidad de barrido se mantuvo a 5 mV/s para asegurar el estado estacionario. La ventana de potencial se fijó de 0,05 a 0,4 V vs. Ag/AgCl. El potencial de circuito abierto se mantuvo en un valor estable de  $0,22 \pm 0,02$  V vs. Ag/AgCl. La respuesta de la corriente es muy sensible a la separación microelectrodo-electrodo de cuasi-referencia, por lo que se procura el mismo acomodo para todas las mediciones, manteniendo una distancia despreciable entre ambos electrodos.

**2.6. Síntesis de nanopartículas.** A tres muestras ( $H = 0,4$ ) se le agregaron a cada una como fase acuosa, soluciones 0,01M de  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$  hasta alcanzar un valor de fracción en peso de agua ( $W_w$ ) de 0,056. Este procedimiento permite sintetizaron nanopartículas de NiHCF, CoHCF y FeHCF, respectivamente, mediante la siguiente reacción:



donde los iones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  y  $\text{M}^{n+}$  provienen del tensioactivo CTAFeII y de la solución,

respectivamente. Aquí  $n$  es igual a dos cuando se trata de Ni y Co, y tres cuando se trata de Fe.

Después de la síntesis se aislaron las nanopartículas de la microemulsión: (i) primero se diluye con butanol para después mediante decantación separar la mayor parte del tensioactivo, (ii) se lavó con acetona y agua bidestilada para eliminar cualquier rastro de tensioactivo o butanol, (iii) finalmente, se toma una gota del remanente y se coloca en una rejilla de cobre (porta muestra), la cual se almacena hasta que la acetona se evapora completamente. Se obtuvieran micrografías de cada compuesto mediante un microscopio electrónico, *HRTEM JEOL* 2010, en donde además fue posible obtener los patrones de difracción de electrones, lo que confirmo la naturaleza cristalina de las nanopartículas.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1. Tensioactivo CTAFeII.** El tensioactivo CTAFeII seco se muestra en la figura 1a. Con el objetivo de comprobar los grupos funcionales de este tensioactivo, se analizó mediante espectroscopia IR. La Figura 1b muestra los espectros obtenidos de los tensioactivos CTAB y CTAFeII. Los picos comunes en ambos tensioactivos son los siguientes: a 2.849 y 2.918  $\text{cm}^{-1}$  se deben al movimiento de estiramiento simétrico y antisimétrico de grupo - $\text{CH}_2$ , respectivamente [4].

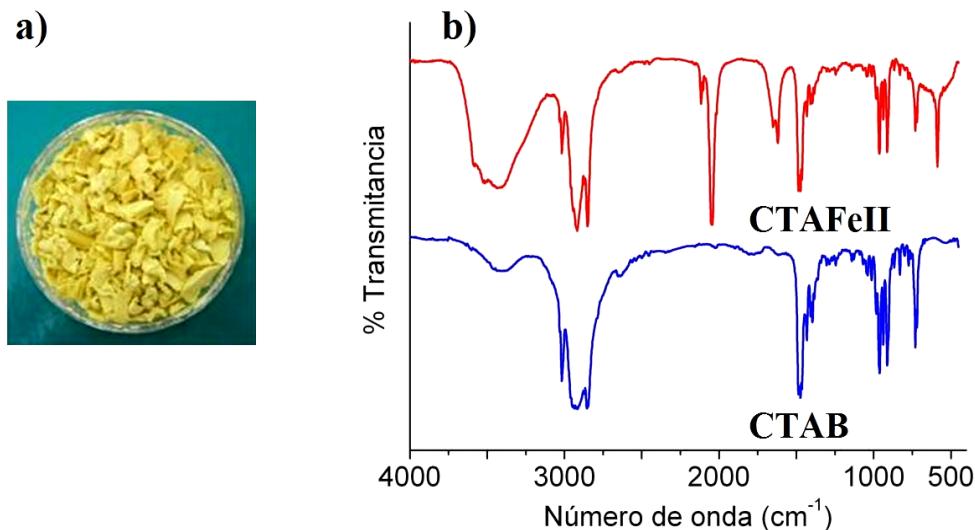


Figura 1. a) Tensioactivo CTAFeII purificado, y b) Espectros FTIR de los tensioactivos CTAFeII y CTAB.

Los picos a 1.473 y 1.462  $\text{cm}^{-1}$  son causados por el movimiento de tijera del grupo - $\text{CH}_2$  [4]. Además, los picos a 3.017 y 1.487  $\text{cm}^{-1}$  pueden asignarse a los estiramientos simétricos y a los dobleces asimétricos [5] del grupo  $\text{CH}_3\text{-}(\text{N}^+)$  respectivamente. Por otro lado, el pico a los 2.000-2.100  $\text{cm}^{-1}$  aparece solamente en el tensioactivo CTAFeII y es atribuido al estiramiento del grupo

C≡N [15]. El pico a  $595\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración [16] del enlace Fe–C en el grupo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ). Estos resultados indican que ambos tensioactivos constan de una cadena alifática y una cabeza polar cargada positivamente  $\text{CH}_3-(\text{N}^+)$ . El tensioactivo CTAFell tiene picos que coinciden con los aniones utilizados en su síntesis.

**3.2. Diagrama de fase.** El diagrama de fase pseudo-ternario para el sistema CTAB + CTAFell + n-butanol/n-hexano/agua a  $25^\circ\text{C}$  se muestra en la Figura 2. La mezcla de tensioactivos y butanol es insoluble en hexano y para alcanzar la región de microemulsión w/o es necesario agregar una pequeña cantidad de agua ( $W_w \approx 0,02$ ). Cuando la cantidad de agua rebasa los  $W_w \approx 0,40$ , el sistema entra en la región de turbiedad permanente, lo que indica que el sistema ha alcanzado el límite de solubilización de agua. Se consideró microemulsión w/o cuando se observó en las muestras una transparencia permanente.

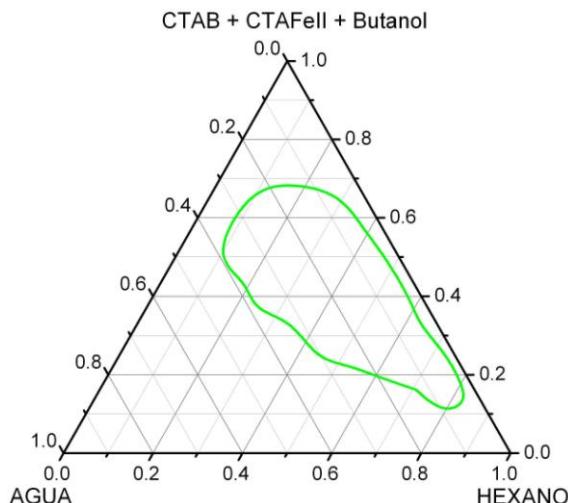


Figura 2. Diagrama de fase del sistema CTAB + CTAFell + n-butanol/n-hexano/agua a  $25^\circ\text{C}$ .

**3.3. DLS.** Para obtener el coeficiente de difusión mediante esta técnica, los datos experimentales se ajustaron mediante el método de los cumulantes. Un gráfico representativo ( $H = 0,4$ ,  $W_w = 0,056$ ) de la función de autocorrelación  $g^{(2)}(\tau)-1$ , y la curva de ajuste se muestra en la Figura 3. Los coeficientes de difusión calculados se muestran en el inserto de la misma figura. En las muestras analizadas se puede observar que cuando la concentración de agua aumenta, el coeficiente de difusión disminuye. Esto se debe a que el exceso de agua incrementa el tamaño de las micelas, haciendo que sus movimientos “libres” sean más lentos. Cuando se aumenta la concentración de tensioactivo manteniendo constante la cantidad de agua, el efecto es inverso. Al existir un número mayor de moléculas de tensioactivo, más moléculas de agua son necesarias para solubilizarlas, lo que provoca una disminución el tamaño de las micelas. Esto se refleja en un

aumento en el coeficiente de difusión. Los radios de las micelas calculados mediante los coeficientes de difusión obtenidos de la relación de *Stokes-Einstein* ( $R_h = kT/6\pi\eta D$ ), se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Tamaños de las micelas en función de las concentraciones de agua y tensioactivo.

$W_w$	$H = 0,4$		$H = 0,5$	
	$D \times 10^{-10} (\text{m}^2/\text{s})$	$R_h (\text{nm})$	$D \times 10^{-10} (\text{m}^2/\text{s})$	$R_h (\text{nm})$
0,056	2,21	3,58	2,75	2,70
0,078	2,21	3,46	2,49	2,97
0,120	1,70	4,61	2,35	3,15
0,160	1,67	4,86	2,19	3,38
0,200	1,53	4,77	1,60	4,64

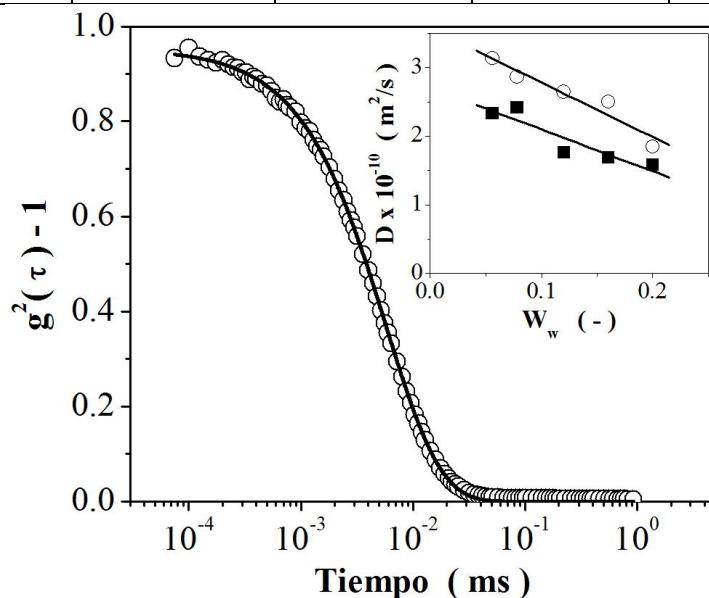


Figura 3. Variación de la intensidad de la función de autocorrelación  $g^{(2)}(\tau) - 1$  contra el tiempo para una muestra  $H = 0,4$  y  $W_w = 0,056$ . Inserto: Coeficientes de difusión en función de la cantidad de agua.

**3.4. Voltamperometría.** Mediante voltamperometría cíclica se analizó la actividad electroquímica de los iones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  encapsulados dentro de las micelas. El aumento de la corriente mostrado en los voltamperogramas de la Figura 4 se debe únicamente a la oxidación  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^-$ , ya que ningún otro componente es electroactivo a estos potenciales. En la parte superior de la misma figura, se muestra las mediciones obtenidas a dos sistemas ( $H = 0,4$  y  $0,5$ ) a diferentes concentraciones de agua, cuyo comportamiento es el característico del uso de microelectrodos como electrodo de trabajo. Con el objetivo de obtener valores confiables de la  $i_{lim}$ , se corrigió la línea de base de las curvas experimentales. Esta corrección se obtuvo tomando la

tangente de las curvas  $i$ - $E$  lejos del potencial de respuesta del par redox, en este caso fue de 0,1 a 0,15 V vs. Ag/AgCl (Figura 4 inferior).

Los valores de la  $i_{lim}$  en función de la cantidad de agua obtenidos de los gráficos corregidos se muestran en la Figura 5. El aumento en la concentración de agua tiene dos efectos opuestos en la  $i_{lim}$ . Por un lado, favorece la disociación de los iones  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  del tensioactivo ( $CTA_4[Fe(CN)_6] + nH_2O \rightarrow 4CTA_{(ac)}^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}_{(ac)}$ ), por lo que  $i_{lim}$  aumenta; y por el otro, provoca una disminución en el coeficiente de difusión debido al aumento en el tamaño de las micelas, lo que disminuye el valor de  $i_{lim}$ . A bajas concentraciones de agua ( $0,08 \leq W_w \leq 0,16$ ), el segundo efecto domina sobre el primero, observándose una disminución lineal de la  $i_{lim}$ . A concentraciones mayores ( $W_w < 0,16$ ), ambos efectos se anulan, lo que provoca una tendencia a alcanzar un valor de  $i_{lim}$  constante. Mediciones a  $W_w$  mayores de 0,20 podrían confirmar dicha tendencia.

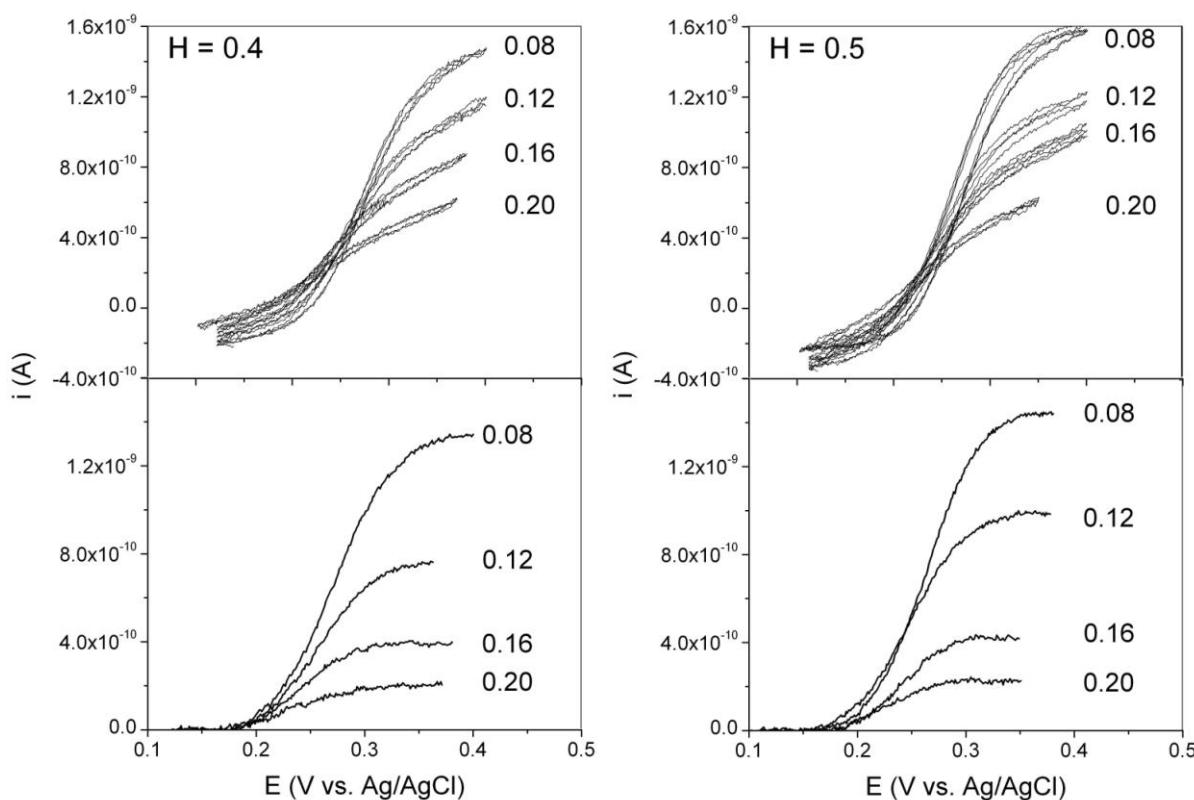


Figura 4. Superior: voltamperogramas obtenidos a 25°C y 5 mV/s utilizando un microelectrodo de Pt, para dos sistemas ( $H = 0,4$  y  $0,5$ ) a diferentes concentraciones de agua ( $W_w = 0,08, 0,12, 0,16$  y  $0,20$ ). Inferior: voltamperogramas con la línea de base corregida.

Una vez obtenidos los valores de  $i_{lim}$ , es posible relacionarlos con los coeficientes de difusión obtenidos por DLS y, mediante la ecuación ( $i_{lim} = 4nFrD_sC_\infty$ ), calcular la concentración “aproximada” de iones  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  disociados en el interior de las micelas. Ésta concentración es aproximada debido a que los coeficientes de difusión medidos por ambas técnicas son en esencia

diferentes. En DLS se mide el coeficiente de difusión mutuo a tiempo corto, mientras que en voltamperometría se obtiene el coeficiente de auto-difusión a tiempo largo [15]. La principal diferencia entre estos coeficientes son los desplazamientos necesarios que las partículas deben realizar a fin de ser medidos. En DLS es posible detectar desplazamientos pequeños (nm) de una micela cualquiera en un intervalo de tiempo (ms). Por otro lado, en la voltamperometría el desplazamiento es mayor, ya que para alcanzar la superficie del microelectrodo, las micelas deben cruzar la capa de difusión del microelectrodo, cuyo espesor está en el orden de los  $\mu\text{m}$ , es decir, mil veces mayor que el detectado en DLS [15]. Ya que en sistemas diluidos ambos coeficientes son indistinguibles, se hizo la suposición que nuestros sistemas se comportan como tal, y se siguió con la metodología antes mencionada para obtener la concentración aproximada de iones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  [16].

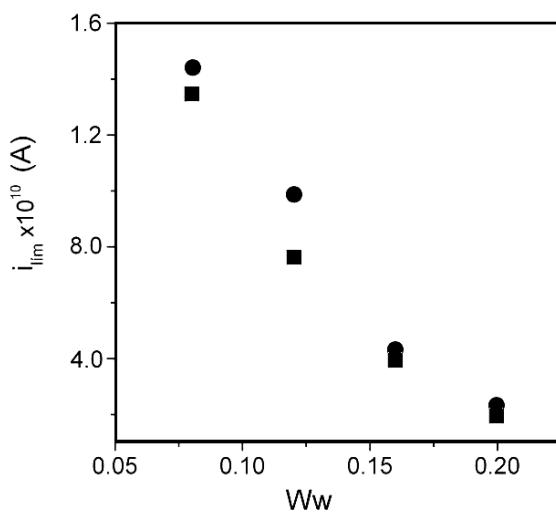


Figura 5. Variación de la  $i_{\text{lim}}$  en función de  $Ww$  obtenidos de los voltamperogramas corregidos.

En la Figura 6 se observa que la concentración de iones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  disociados disminuye al aumentar la concentración de agua. Esto podría explicarse si se considera que el aumento en el volumen de las micelas debido a la adición de agua, produce un efecto de dilución en la concentración de los iones. Es interesante notar que la concentración de iones no cambia demasiado al variar la concentración inicial del tensioactivo CTAFeII. Como ya se mencionó anteriormente, el tamaño de las micelas del sistema con  $H = 0,5$  es menor que el del sistema con  $H = 0,4$ . Esto quiere decir que, para que las concentraciones de los iones sean semejantes en ambos sistemas como es el caso, la cantidad de agua en los sistemas con mayor cantidad de iones iniciales ( $H = 0,5$ ) no es suficiente para disociar la misma cantidad de iones que si es posible disociar cuando  $H$  es 0,4. Realizar más voltamperometrías a diferentes valores de  $H$  en función de la concentración de agua,

permitirá establecer el comportamiento de los iones  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  disociados.

De los voltamperogramas es posible obtener también el potencial medio ( $E_{1/2}$ ) de la oxidación del ión  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . El  $E_{1/2}$  se define como el potencial donde  $i_{lim}/2$ , y su valor depende de las características del medio en el que se encuentran las especies electroactivas. Por lo tanto, su cálculo puede darnos información sobre las interacción entre los iones  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  y los demás componentes de las micelas. Para obtener  $E_{1/2}$  es necesario tomar en cuenta la caída óhmica ( $iR_{oh}$ ) debido a la alta resistividad de estos sistemas. Una reacción electroquímica de tipo reversible puede modelarse con la ecuación:  $E = E_{1/2} + iR_{oh} + 2,303(RT/nF) \text{ Log}(i/i_{lim}-i)$ , donde  $E$  e  $i$  son el potencial y la corriente obtenidos de los voltamperogramas respectivamente,  $R_{oh}$  es la resistencia óhmica,  $i_{lim}$  es la corriente límite,  $D_s$  es el coeficiente de auto-difusión,  $n$  es el número de electrones,  $r$  es el radio del microelectrodo,  $F$  es la constante de Faraday, y  $C_\infty$  es la concentración de la especie electroactiva).

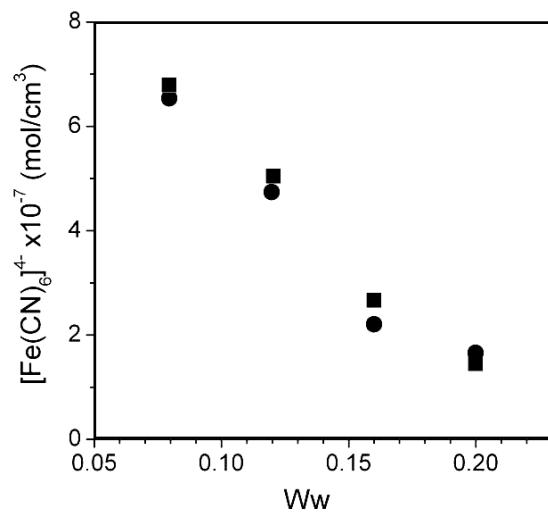


Figura 6. Concentración aproximada de iones  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  en función de  $Ww$  calculados mediante la ecuación ( $i_{lim} = 4nFrD_sC_\infty$ ).

Al analizar los datos experimentales con la ecuación anterior, y mediante un método de regresión no lineal en donde se supuso  $R_{oh}$  hasta obtener el mínimo error en los demás parámetros. Con este procedimiento se obtuvo  $E_{1/2}$  y la pendiente de Nernst ( $2,303RT/nF$ ) simultáneamente. La Figura 7 muestra una curva representativa con los datos corregidos, donde  $i_{lim}$  permanece constante. En el inserto de la misma figura se aprecia que  $E_{1/2}$  se vuelve más negativo conforme se aumenta la cantidad de agua. Este comportamiento se ha atribuido a tres diferentes fenómenos: (i) a los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua que solvatan tanto a contraiones como a iones  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  [17], (ii) al pH del agua en el interior de las micelas [17], (iii) interacciones entre los iones  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  y cationes como  $K^+$  y  $Na^+$  [18].

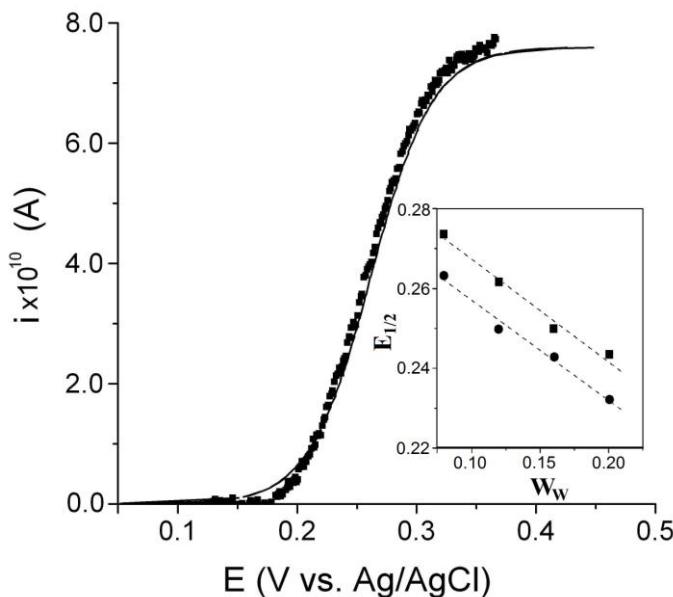


Figura 7. Comparación entre los datos experimentales ( $H = 0.4$ ,  $W_w = 0.12$ ) sin corregir (puntos) y corregidos (línea continua) para la caída óhmica. Inserto: variación de  $E_{1/2}$  contra  $W_w$ .

Como se mencionará enseguida, ninguna de estas hipótesis puede explicar satisfactoriamente el comportamiento de nuestros sistemas. En el primer punto se propone que la concentración de los iones  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  sin disociar (en la interficie agua-n-hexano) permanece relativamente constante. La Figura 6 muestra que para nuestro sistema esto no se cumple, pues existe una variación en la concentración en función de la cantidad de agua. En el segundo punto se extrae el comportamiento que tienen los iones  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  en solución acuosa al que tendrían en el interior de las micelas. En una solución acuosa de  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  el  $E_{1/2}$  se vuelve más negativo conforme el pH de la solución se vuelve más básica [19]. Esta misma explicación se propone para sistemas micelares, es decir, que es el aumento del pH del agua encapsulada ( $pH \geq 9$ ) el que provoca que el  $E_{1/2}$  se vuelva más negativo. Esta explicación no es satisfactoria, ya que se ha demostrado que el pH del agua en el interior de las micelas no supera un valor de 8 independientemente del pH del agua con el que se prepare el sistema [20]. Por último, el tercer punto se propone la hipótesis de que la mayoría de las micelas contiene solamente un ion  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  disociado, mientras que los demás se encuentran sin disociar ( $K_4[Fe(CN)_6]$ ) en la interficie agua-n-hexano. Nuestro sistema no acepta esta hipótesis ya que de ser cierta, sería imposible llevar a cabo síntesis de nanopartículas debido a la extremadamente baja concentración de iones  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ . Como se verá más adelante, se ha tenido éxito en el uso de estos sistemas en la síntesis de nanopartículas de compuestos de coordinación. Es necesario realizar más voltamperometrías a diferentes concentraciones de

tensioactivo y agua a fin de establecer una hipótesis que explique mejor la variación del  $E_{1/2}$ .

**3.5. Síntesis y caracterización de nanopartículas.** La formación de las nanopartículas se lleva a cabo en 4 principales etapas como se muestra en la Figura 8. A un sistema a un cierto valor de  $H$ , se le adiciona una cierto volumen ( $W_w$ ) de solución que contenga el catión necesario para la reacción, en este caso  $\text{NiCl}_2$ . La adición de la solución provoca la disociación de los iones  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (etapa a), los que al entrar en contacto con los iones  $\text{Ni}^{2+}$  reaccionan para formar los primero con núcleos de NiHCF (etapa b). La principal ventaja que tiene el uso del tensioactivo CTAFeII es clara en esta etapa. Con otros tensioactivos, es necesario mezclar dos diferentes sistemas, cada uno conteniendo un reactante para llevar a cabo la reacción. Pero en este sistema propuesto un reactante se encuentra ya disociado, mientras que el otro es agregado en la fase acuosa. Los diversos núcleos ya formados comienzan a agregarse formando nanopartículas cada vez más grandes debido a las colisiones entre las micelas (etapa c). El crecimiento se detiene cuando el tamaño de la nanopartícula alcanza el tamaño interior de la micela (etapa d). Este mecanismo propuesto necesita ser confirmado con los resultados obtenidos de las técnicas estudiadas anteriormente.

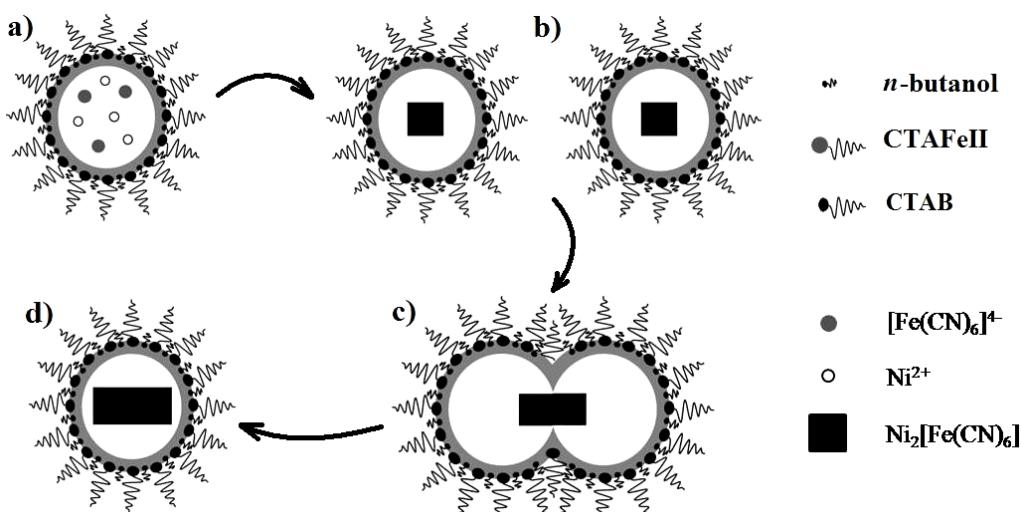


Figura 8. Mecanismo de formación de las nanopartículas de NiHCF a) disolución de las especies, b) reacción de formación del NiHCF:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{(\text{ac})} + \text{Ni}^{2+}_{(\text{ac})} \rightarrow \text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , c) y d) crecimiento de las nanopartículas debido al choque de las micelas.

La Figura 9 muestra las micrografías de las nanopartículas de CoHCF, NiHCF y FeHCF. Para la síntesis, se partió de la preparación de tres sistemas con  $H = 0,4$ . Después, a cada uno de ellos se le agregó como fase acuosa, soluciones 5 mM de  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ , y  $\text{FeCl}_3$ , hasta alcanzar un  $W_w = 0,056$ . Al adicionar las soluciones, cada sistema cambió de coloración adaptando la coloración

típica del MHCF formado. La formación de las nanopartículas no produce precipitados, lo que indica que los sistemas son lo suficientemente estables como para permitir que la síntesis se lleve a cabo. Sin embargo, dicha estabilidad se rompe al paso de varios días, obteniéndose un precipitado que corresponde con las características de los MHCFs sintetizados por vía acuosa. En la micrografía de NiHCF se aprecian dos tamaños de partículas diferentes: (i) partículas pequeñas (3 nm en promedio) que corresponde con el tamaño de las micelas obtenido mediante DLS y SANS y (ii) partículas con un tamaño considerablemente mayor. La formación de dichas partículas puede atribuirse a la agregación de partículas al momento de depositar la muestra en la rejilla de cobre. El patrón de difracción de electrones indica un crecimiento hacia la dirección (0 4 0) y que coincide con el grupo espacial F43m característico del NiHCF [21]. Las micrografías del CoHCF y del FeHCF son más complicadas de analizar debido a la película de tensioactivo que las cubre. Sin embargo, la obtención del patrón de electrones indica que las partículas observadas tienen estructura cristalina.

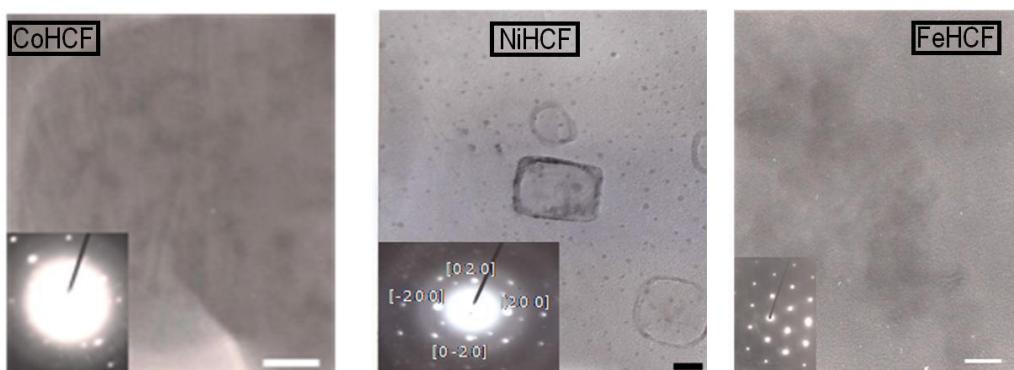


Figura 9. Micrografías de nanopartículas de diferentes MHCFs ( $H = 0,4$  y  $W_W = 7,5$ ), los insertos son los respectivos patrones de difracción de electrones. Las barras indican 20 nm.

#### 4. CONCLUSIONES

Sistemas micelares preparados con el tensioactivo CTAFeII pueden utilizarse en la síntesis de nanopartículas de MHCFs mostrando tener ventajas considerables en comparación con otros sistemas propuestos en la literatura. Las mediciones de DLS confirman que el sistema CTAFeII + CTAB + n-butanol/n-hexano/agua forma micelas globulares en un amplio intervalo de concentraciones. Se encontró que el tamaño de estas estructuras aumenta al aumentar la cantidad de agua. Las primeras voltamperometrías indican que a bajas concentraciones de agua no todos los iones  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  se encuentran disociados. Se realizaron pruebas preliminares de síntesis de nanopartículas de MHCFs con el sistema CTAFeII + CTAB + n-butanol/n-hexano/solución. La capacidad de obtener diferentes MHCFs (CoHCF, NiHCF y FeHCF) con solo un sistema, le da a

este medio de síntesis la posibilidad de aplicarse en la obtención de nanopartículas de otros compuestos de coordinación.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Miller JS, *Inorg. Chem.*, **39**, 4392 (2000)
- [2] Zhou PH, Xue DS, Luo HQ, Chen XG, *Nano Lett.*, **2**, 845 (2002)
- [3] Pyrasch M, Toutianoush A, Jin WQ, Schnepf J, Tieke B, *Chem. Mater.*, **15**, 245, (2003)
- [4] Iyata K, Uchida I, Toshima S, *J. Phys. Chem.*, **87**, 105, (1983); Iyata K, Akahoshi H, Toshima S, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4767, (1982)
- [5] Kaneko M, Okada T, *J. Electroanal. Chem.*, **225**, 45 (1988); Kaneko M, *Macromol. J. Sci. Chem.*, **A24**, 357 (1987)
- [6] Petit C, Taleb A, Pileni MP, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1805, (1999)
- [7] Qi L, Ma J, Cheng H, Zhao Z, *Colloids surfaces A.*, **108**, 117 (1996)
- [8] Pileni MP, *Langmuir*, **17**, 7476 (2001)
- [9] Li M, Mann S, *Langmuir*, **16**, 7088, (2000)
- [10] Vaucher S, Fielden J, Li M, Dujardin E, Mann S, *Nano Lett.*, **2**, 225 (2002)
- [11] Moulik SP, De CG, Panda KA, Bhowmik BB, Das AR, *Langmuir*, **15**, 8361 (1999)
- [12] Burchard W, Schmidt M, Stockmayer WH, *Macromolecules*, **13**, 580 (1980)
- [13] von Stackelberg M, Pilgram M, Toome VZ, *Elektrochem.*, **57**, 342 (1953)
- [14] Hassel AW, Fushimi K, Seo M, *Electrochem. Commun.*, **1**, 180 (1999)
- [15] Charlton ID, Doherty AP, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 33 (2000)
- [16] Dickinson E, *Annu. Rev. Prog. Chem.*, **C 3-37** (1983)
- [17] Mackay RA, Myers SA, Bodalbhui L, Brajter-Toth A, *Anal. Chem.*, **62**, 1084 (1990)
- [18] Molina PG, Silber JJ, Correa NM, Sereno L, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4269 (2007)
- [19] *Handbook of Physics and Chemistry*, Ed. 54; CRC Press: Boca Raton, FL, 1972, D111
- [20] Baruah B, Roden J, Sedgwick M, Correa NM, Crans DC, Levinger NE, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12758 (2006)
- [21] Rigamonti R, *Gazz. Chim. Ital.*, **68**, 803 (1938)