

PROGRAMA ASTURIAS 2016-2017

RESULTADOS DEL PROYECTO:

METALES NANOESTRUCTURADOS PARA APLICACIONES AVANZADAS

REFERENCIA Nº: IDI/2016/000299

Entidad Beneficiaria:



Fecha inicio: 01/01/2017

Fecha fin: 31/12/2017

1 INTRODUCCIÓN

El objetivo del proyecto es el desarrollo de procesos de síntesis de nano/microestructuras de dimensión 1D, denominados genéricamente como nano o nanohilos, de materiales metálicos. Los metales objeto del presente estudio han sido platino, cobalto y níquel.

Recientemente los nanohilos metálicos han sido objeto de un elevado esfuerzo de investigación ya que poseen un potencial interesante en aplicaciones relevantes y estratégicas. El presente proyecto tiene como finalidad sistematizar un procedimiento de síntesis y purificación de nanohilos de platino, de cobalto y de níquel a escala de laboratorio que sea susceptible, en el futuro, de ser escalado a un proceso industrial.

La elección de los materiales seleccionados no es caprichosa ya que lo han sido en base a sus propiedades intrínsecas y con vistas a alguna de las aplicaciones mencionadas:

- Cobalto y níquel son materiales intrínsecamente magnéticos, propiedad que se mejora cuando dichos materiales se presentan a escala nanométrica. Además de su pequeño tamaño, su configuración en forma de nanohilos (1D nano) hace que dispongan de una relación superficie/volumen, es decir su superficie específica, muy elevada lo que facilita la posibilidad de “enganchar” de forma selectiva cualquier molécula de interés a su superficie externa.
- En cuanto al platino se trata de un metal con propiedades intrínsecas de catalizador de amplio espectro. Esta propiedad es una función de la presencia de “centros activos” en la superficie del metal y por tanto al aumentar la superficie específica, mejora considerablemente su capacidad catalizadora. Además su inercia química, su resistencia a la temperatura y su muy buena conductividad eléctrica los hacen idóneos para aplicaciones en ambientes severos como son los entornos de los electrodos de pilas de combustible y baterías.

2 OBJETIVOS

A continuación se resumen en detalle los objetivos específicos del proyecto, incluyéndose, entre paréntesis el grado de consecución a la finalización del mismo:

- Establecer un proceso de síntesis para cada uno de los siguientes materiales: nanohilos de platino, nanohilos de cobalto y nanohilos de níquel.
- Desarrollo de un procedimiento para la purificación de los anteriores nanohilos y la elección del líquido de conservación o vehiculación antes de su utilización final.
- Evaluación de la aplicación específica, a escala de laboratorio, de entre las que se proponen en el cuerpo del proyecto: separación de contaminantes emergentes, Transporte y aplicación localizada de fármacos, aditivo de aceites lubricantes y electrodos de trabajo de pilas y baterías.

3 ACTIVIDADES REALIZADAS

3.1 ESTADO DEL ARTE Y DEFINICIÓN DE RUTAS DE SÍNTESIS

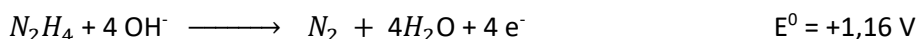
En este hito ha tenido lugar la revisión de bibliografía pertinente de cara a establecer los procedimientos de fabricación que se han utilizado hasta el momento en la literatura para la obtención de las nanoestructuras objetivo. Los artículos relevantes consultados se encuentran relacionados en el apartado 5, Bibliografía.

Desde hace unos pocos años la presencia de los nanomateriales en aplicaciones comerciales e industriales ha aumentado de forma exponencial impelida por las especiales propiedades de estos nanomateriales.

Para el Ni y Co, se han encontrado en la bibliografía consultada multitud de procedimientos de fabricación, desde métodos físicos (ablación láser, plasma térmico), hasta químicos (reducción hidrotérmica). Entre los más utilizados se encuentra la electrodeposición en el interior de membranas de alúmina (AAO) debido posiblemente a la relativa facilidad de ejecución y homogeneidad dimensional. Sin embargo la cantidad de nanohilos producidos hacen inviable este procedimiento salvo con fines de investigación aplicada. Los procedimientos más citados en la literatura son: métodos asistidos por microondas, Deposición en fase vapor (CVD), deposición electroquímica, Electrospinning y síntesis solvotérmica en autoclave (solvothermal synthesis)

Entre los procedimientos preferidos para producciones elevadas destaca la ruta de la reducción química. Una aproximación que puede ser realizada sin requerimientos especiales y con bajos costes, baja temperatura y en, relativamente, poco tiempo. No necesita “templates”, ni uso de corriente eléctrica elevada ni generadores de microondas; no necesita catalizadores ni productos químicos especiales. Es medioambientalmente sostenible y escalable a producción industrial

Una aproximación teórica a la ruta de síntesis de los nanohilos metálicos de cobalto y níquel debe pasar por su análisis electroquímico. Del examen bibliográfico se deduce que un reductor adecuado, por su potencial de reducción favorable y su estado físico es la hidracina, N_2H_4 , en disolución acuosa concentrada. Además la hidracina cuando actúa en las condiciones adecuadas sobre una sal metálica de níquel o cobalto se oxida a productos que no sólo no contaminan el producto final, sino que además se retiran espontáneamente del medio de reacción ya que son, típicamente, nitrógeno gas y agua:



Por tanto la hidracina es un reductor adecuado y capaz para los iones metálicos considerados a la vista de los potenciales estándar de reducción:



A la vista de la ecuación de oxidación de la hidracina, resulta que el pH de la disolución puede limitar la morfología del metal reducido al influir en la síntesis de los nanohilos como se puede ver en la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{\{[OH^-]^4 [Ni^{2+}]^2\}}$$

De hecho se ha establecido que no es posible obtener nanopartículas de Co y Ni si el pH es inferior de 9,5; si este alcanza el valor de pH≈7 entonces se favorece la precipitación de nanopartículas del hidróxido metálico correspondiente. Se ha determinado que para la obtención de nanohilos de estos metales es necesario mantener el pH de la disolución en un valor de 7,5 aproximadamente que es el valor más bajo de la ventana de aparición de nanopartículas. Dado que el valor del pH de la disolución inicial de los respectivos cloruros es de aproximadamente 4, se entiende que el trabajar en medio etilenglicol favorece la estabilización tanto de los nanohilos que se vayan produciendo como del valor de pH en el entorno de 7,5. Se ha comprobado que la reacción de producción de los nanohilos de Co y Ni, es una síntesis extremadamente robusta cuando se realiza en presencia de un campo magnético y en las condiciones de pH que se ha propuesto en el párrafo anterior, por lo que no se ha visto la necesidad de disponer de un segundo procedimiento alternativo al no considerar ninguna contingencia amenazante en el momento actual.

En el caso del platino, la cuestión de su síntesis es un poco más compleja debido probablemente a su intrínseca nobleza desde el punto de vista electroquímico, que se traduce por ejemplo en la dificultad de hacer reaccionar selectivamente una de sus facetas cristalinas respecto al resto, acción obligada para permitir el crecimiento de estructuras 1D. Entre los procesos publicados que han sido utilizados para fabricar nanohilos de Pt están: Polymer template, electrospinning, PVD, AAO y Electrodeposición sobre membranas de policarbonato porosas.

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LA SÍNTESIS DE LOS NANOHILOS DE Pt, Co Y Ni

3.2.1. PLATINO

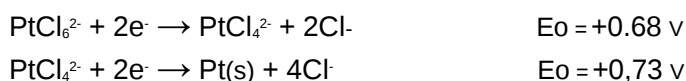
La fabricación de nanopartículas de platino es un procedimiento conocido y contrastado por muchas investigaciones. Parece que el cambio de morfología de nanopartículas a nanohilos podría verse como una estrategia importante para mejorar el comportamiento de catalizadores basados en el platino por ejemplo al utilizarse como ánodos en las células de metanol para catalizar su deshidrogenación. En esta línea se ha realizado un gran esfuerzo para poner a punto procedimientos para sintetizar de forma sencilla y masiva estos nanohilos de platino. Sin embargo estos procedimientos todavía permanecen como un gran reto debido, probablemente, a la alta afinidad intrínseca de crecimiento isotrópico de los cristales de Pt.

En la ejecución del proyecto se ha encontrado que ninguno de los procesos publicados en la literatura especializada (polymer template, electrospinning, PVD, AAO y membranas de policarbonato, electrodeposición) permiten el desarrollo de estructuras 1D de platino siguiendo un camino de síntesis en medio líquido.

Se consideraron entonces dos posibilidades de aproximación a la fabricación de los nanohilos de platino:

- Procedimiento Polyol con reducción química en medio PEG de una sal compleja de platino
- Reducción electroquímica de una sal de platino actuando sobre un nanohilo de un metal menos activo que se encuentre por encima en la tabla de actividades

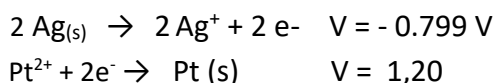
En el primer caso se ha descrito un procedimiento a partir del hexacloroplatinato de sodio en medio EG utilizando como agente de capado (capping agent) la PVP de alto peso molecular a alta temperatura. Como catalizador se han probado el Fe^{2+} y el Cu^{2+} . La reacción electroquímica se fundamenta en las dos semirreacciones de reducción:



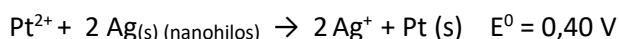
Tras repetidos ensayos variando adecuadamente las condiciones de ensayo e incluso dividiendo el proceso en dos fases: primera fase con generación de núcleos de coalescencia del platino y una vez separados y aislados, utilizarlos en un nuevo medio de reacción como centros de nucleación para el crecimiento individual de cada hilo de platino. En cualquier caso la dificultad de procurar una reacción diferencial de una de las facetas cristalinas del núcleo de la nanopartícula de platino parece ser la causa de que el producto obtenido sean nanopartículas, más o menos esféricas, y se impida el crecimiento 1D necesario para dirigir el crecimiento de los nanohilos deseados.

Por tanto se puso en marcha el plan de contingencia y se dirigieron los esfuerzos hacia el segundo procedimiento (sustitución galvánica). Como nanoestructura base se utilizó nanohilos de plata que se hacen reaccionar electroquímicamente con dos tipos de sales de platino, PtCl_2 y Na_2PtCl_6 .

En ambos casos, la sustitución se produce por reacción electroquímica basada en la reacción general:



Que corresponde a una reacción global:

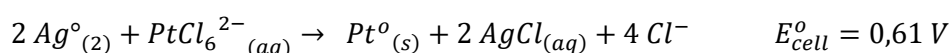


El voltaje estándar de la reacción es positivo lo que trasladado a la ecuación de Gibbs nos indica que dicha ecuación es espontánea:

$$\Delta G = - n F E^0$$

Dada la experiencia en la fabricación de nanohilos de plata, de diversa geometría, de los componentes del equipo de investigación del presente proyecto, se ha optado por utilizar este último procedimiento experimental, sustitución galvánica, para la síntesis de nanohilos de Pt, de acuerdo con la reacción:

La fabricación de los nanohilos de plata se ha realizado siguiendo la patente propia WO 2014114828 A1. Consiste en lo básico en la reducción de nitrato de plata en presencia de un agente capante del tipo de la polivinilpirrolidona en medio etilenglicol a alta temperatura. Los nanohilos de plata así preparados se purifican y separan del medio de reacción suspendiéndolos en agua desionizada. Una vez obtenidos los hilos de plata, estos se utilizan para la preparación de los coaxiales de acuerdo con la siguiente reacción:



El procedimiento seguido consiste en la preparación en un matraz de reacción de una disolución de $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada (0,05 g/10 ml). Se calienta a reflujo a 100°C durante 10 minutos. Se le añaden 3 ml de suspensión de nanohilos de Ag (1 mgAg/ml aproximadamente) gota

a gota durante 30 minutos aproximadamente y se deja reaccionar durante 90 minutos. La masa de reacción cambia de color rojo a una suspensión de color negro sucio.

Con la disolución aún caliente, se centrifuga a 10.000 rpm durante 10 minutos. El precipitado se lava dos veces más con agua desionizada y otras dos veces con alcohol etílico. Se conserva suspendido en etanol.

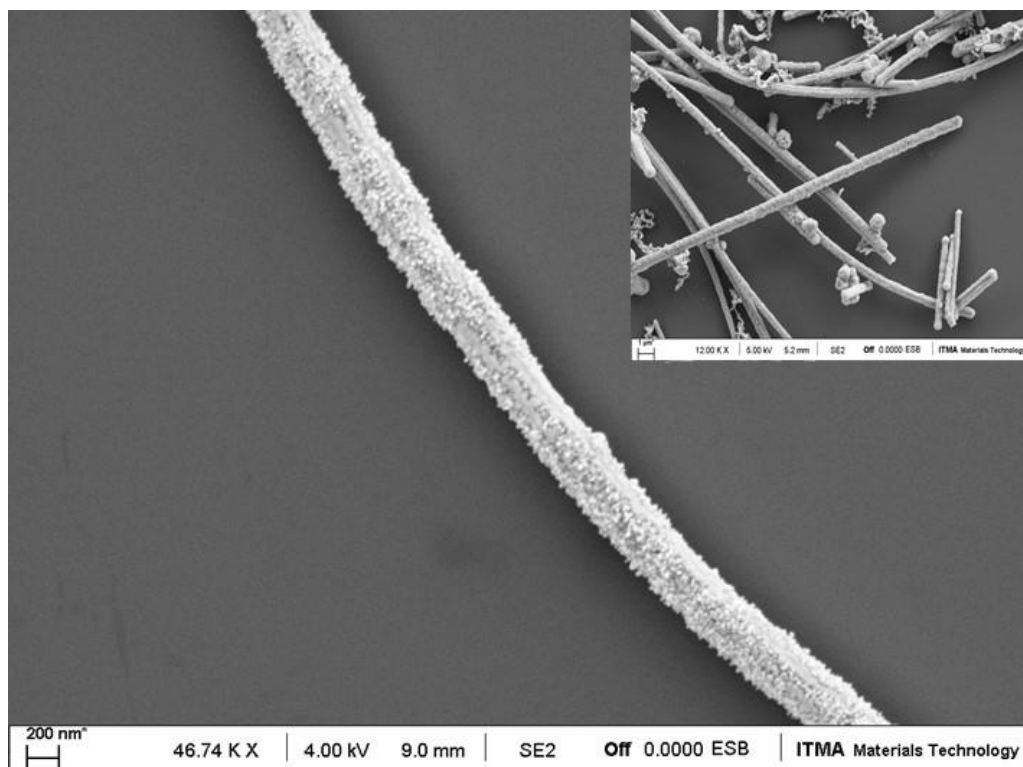
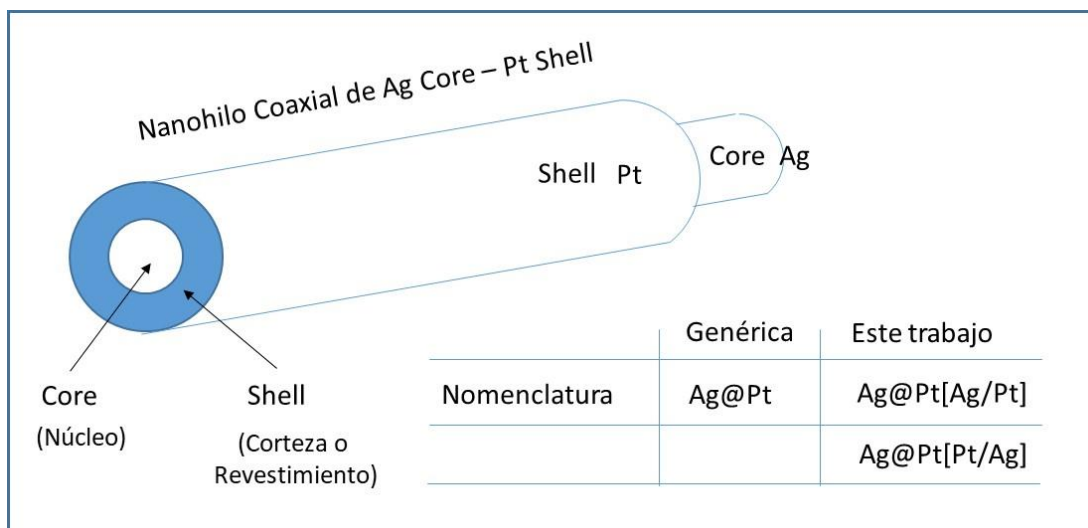


Figura 1. Detalle de la superficie de un nanohilo sintetizado Ag@Pt[Ag/Pt] visto al Microscopio electrónico de barrido. Inserto: vista general de los nanohilos sintetizados.

El desarrollo de esta línea de trabajo funciona perfectamente y además es robusta obteniéndose distintas variantes que se detallan a continuación.

Antes de comentar las acciones realizadas y los resultados encontrados, y dada la novedad de constitución de estos nanomateriales, es obligado comentar brevemente la nomenclatura que se ha implementado para nombrarlos y diferenciarlos.

Genericamente se utiliza el signo “@” para separar el símbolo químico (sea elemental o un compuesto) de la zona interior del nanohilo coaxial (denominado núcleo; “core” en inglés) del símbolo químico de la envuelta exterior (denominado corteza, revestimiento o “Shell” en inglés). Por ejemplo un nanohilo coaxial de fórmula Ag@Pt, es un nanohilo cuyo núcleo está formado por un alma de Plata, recubierto de una corteza de Platino; véase la figura adjunta.



Cuando, como es nuestro caso, se tienen dos nanohilos de distinta configuración (o han sido fabricados por distinto procedimiento) pero de la misma composición química core/Shell, nosotros añadimos, para distinguirlos, el orden o secuencia de reacción utilizada para fabricarlos, entre corchetes. Así un nanohilo coaxial de fórmula Ag@Pt[Ag/Pt] es un nanohilo coaxial, con Ag-core y Pt-Shell obtenido por reacción de adición de la disolución de Ag, tenga la composición que tenga esta disolución, gota a gota, sobre el total de la disolución de platino (tenga la composición química que tenga). Por contra un nanohilo coaxial Ag@Pt[Pt/Ag] , tiene el mismo core y shell que el anterior pero ha sido obtenido por goteo de la disolución de la sal de platino sobre el total de la disolución de la plata. Topológicamente es reconocer que la obtención de nanohilos coaxiales no tiene la propiedad conmutativa. Lógicamente si la morfología fuese la misma, las dos fórmulas anteriores se simplificarían en la fórmula core-shell, Ag@Pt .

Nos habíamos planteado que al preparar los nanohilos de AgPt core/Shell, había dos posibilidades, según el orden de adición de los reactivos y que habíamos supuesto inicialmente como equivalentes. En cualquier de los dos casos, se produce la misma reacción:



Sin embargo un análisis posterior dio lugar a nueva información que resulta ser relevante para posteriores estudios. Se pasa una somera revista a las dos posibilidades ensayadas:

Caso 1. Nanohilos coaxiales Ag@Pt[Ag/Pt] . Este es el caso del procedimiento presentado y detallado anteriormente. La disolución de Pt (en este caso hexacloroplatinato sódico) espera en masa en el matraz de reacción la adición, gota a gota, de la suspensión de los nanohilos de plata. En este caso la reacción de sustitución se lleva a término ya que la presencia de átomos de Pt en disolución es muy superior a la cantidad de plata superficial de los nanohilos de la gota en reacción. La morfología del nanohilo coaxial producido es característica de la operación y se corresponde con una superficie más regular y uniforme que en el siguiente método.

Se suele producir el soldado de varios nanohilos debido al contacto y a la cementación producida en este contacto por la deposición masiva de platino. Para evitarlo se debe mantener la reacción con agitación vigorosa o en baño de ultrasonidos o ambos a la vez.

Caso 2. Ag@Pt[Pt/Ag] En este caso la suspensión de nanohilos de plata espera en el matraz el goteo de la disolución de platino. Y como hecho novedoso, se preparan por reacción de los nanohilos de plata con una disolución, adecuadamente preparada, de PtCl_2 . El procedimiento, una vez verificado, queda como sigue:

Se prepara una disolución de PtCl_2 (0,1 g) en 20 ml de agua desionizada a la que se añade, como solubilizante-complejante, 9 gotas de NH_4OH al 25% con agitación vigorosa durante 20 minutos. La disolución resultante se deja reposar y se filtra a través de un filtro whatman de grado fino.

Se colocan 12 ml de nanohilos de plata (0,8 mg Ag/ml) de longitud promedio de 150 micras y diámetro estadístico de 200 nm en un matraz de 50 ml calentado en baño de aceite hasta 100°C y con buena circulación del agua de refrigeración. Se añaden 20 ml de agua desionizada. Se deja agitando a buena velocidad hasta que se alcance la temperatura de $95\text{-}100^\circ\text{C}$, momento en que se comienza la adición, gota a gota, de la disolución de platino durante unos 20 minutos. Se deja agitar hasta cambio de color de blanquecino (nanohilos de plata) a negro sucio. Se trata esta suspensión con ultrasonidos durante 15 minutos para una buena separación de los hilos sintetizados.

Se limpian con agua desionizada (x3), y con alcohol absoluto (x3) mediante centrifugación (4.000 rpm). Se almacenan en alcohol etílico absoluto.

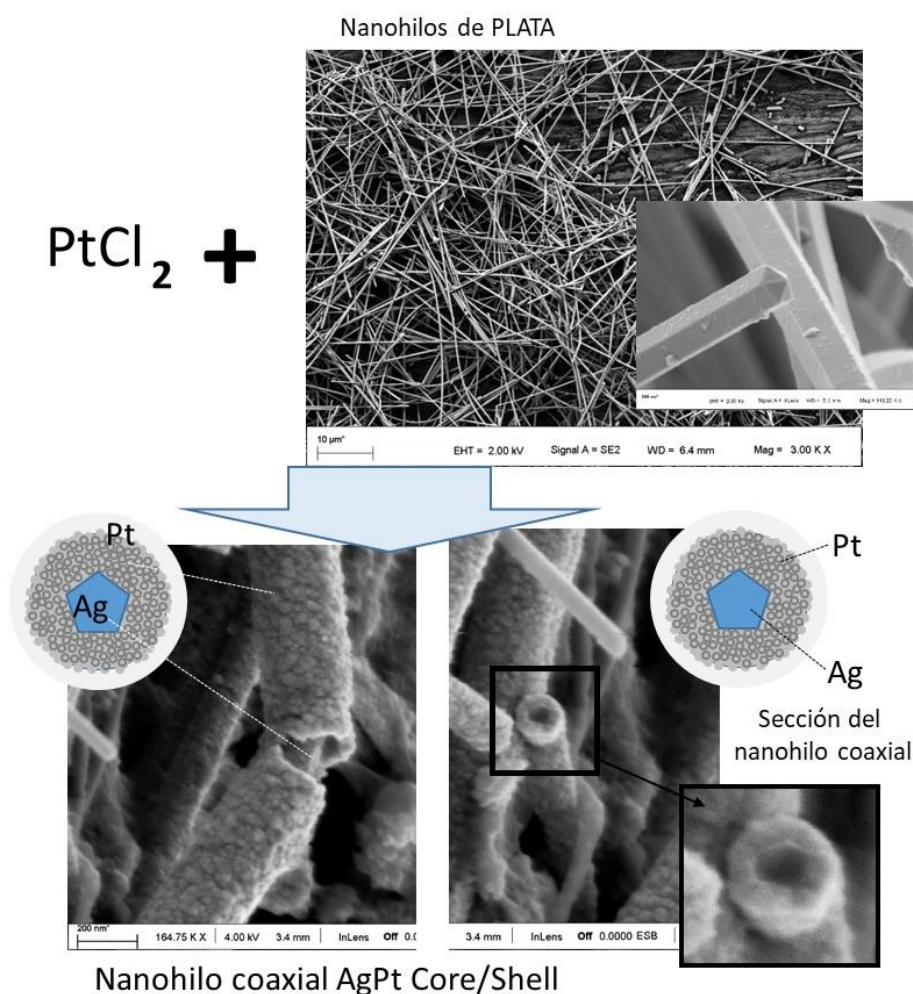


Figura 2. Micrografías realizadas al FEGSEM de las nanoestructuras precursoras y del nanohilo coaxial de Ag@Pt[Pt/Ag]. El dibujo representa una sección, no a escala, de los perfiles de Ag y Pt.

3.2.2 COBALTO

Para la síntesis de los nanohilos de cobalto se partió de un proceso de generación de nanopartículas al que se superpone el campo magnético que es el que causa la unión, básicamente por cementación, de estas nanopartículas en su estado incipiente de formación siguiendo las líneas del campo magnético. Por tanto se debe esperar que cuanto más tiempo se tenga en reacción más largos serán los hilos. Sin embargo la concentración de la sal precursora de las nanopartículas debe ser baja para evitar la precipitación masiva, y por tanto sin el orden lineal impuesto por la fuerza directora del campo magnético. Como consecuencia, el aporte de iones cobalto que se suman a la longitud del nanohilo que se está generando es limitada y cuando estos se agotan el crecimiento y la generación de nanohilos se detiene. El seguimiento de la evolución de la longitud de los nanohilos a lo largo de la reacción se ha realizado mediante microscopía electrónica de un volumen pequeño, del tamaño de una gota, que se aísla a intervalos regulares. La temperatura es un parámetro que influye en la longitud también, a través de un control del tamaño de las cuentas de cobalto que lo forman (al disminuir este tamaño hay más materia para formar bolas por lo que se alarga) dando lugar a hilos más delgados. Finalmente el procedimiento de generación de nanohilos de cobalto que se ha definido ha sido el siguiente:

A 50 ml de una disolución 0,01 M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ en Etilenglicol P.A. se añaden lentamente 30-36 gotas de disolución de hidracina al 80%. La disolución pasa de un color rosa-fucsia inicial al color salmón, presentándose una ligera turbidez. Se mantiene la mezcla en agitación durante 5 minutos. El pH de la disolución debe de ser de 7,5.

Se incorporan 22 gotas de disolución de NaOH 5M. El pH debe de pasar a 9. La disolución se vuelve de color morado oscuro. Se coloca el reactor sobre una base de imanes de neodimio de gran campo con un valor de 350 Gauss aproximadamente (El campo magnético creado por los imanes se midió con el dispositivo electrónico cuyas características se recopilan en el Anexo 1) y el conjunto se coloca sobre una placa calefactora calentada previamente a 50-60° C. La temperatura de la masa de reacción sube rápidamente, lo que parece indicar que la reacción es exotérmica, hasta los 87° C donde se estabiliza (parece que temperaturas de reacción inferiores producen hilos más delgados). A los 15 minutos la reducción es prácticamente total, quedando la disolución incolora, observándose producto metálico pegado en la cara interior del matraz a la altura de la posición de los imanes. A los 20 minutos se da la reacción por terminada.

El sólido pegado a las paredes se separa del líquido reteniéndolo sobre la pared con un imán. Se lavan tres veces con agua destilada y otras tres veces con alcohol etílico absoluto. Finalmente se conservan suspendidos en alcohol etílico absoluto.

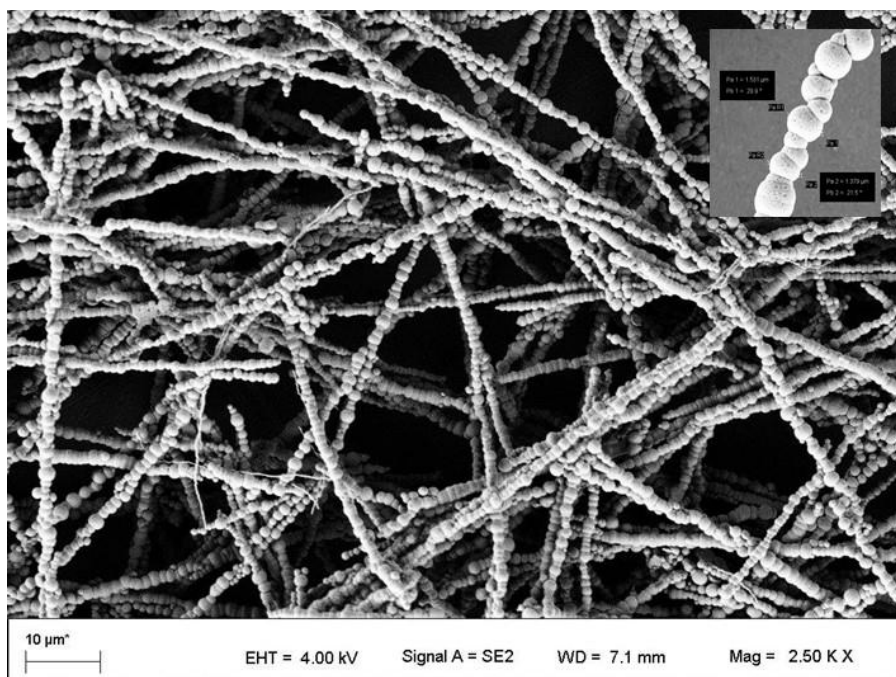


Figura 3. Imagen de nanohilos de cobalto sintetizados vistos al Microscopio electrónico de barrido. Inserto: detalle de su morfología.

3.2.3 NIQUEL

Todo lo dicho respecto de la síntesis de los nanohilos de cobalto es aplicable, íntegramente, a los nanohilos de níquel. Esto no puede sorprender ya que, como consecuencia de la posición de ambos metales en la tabla periódica (cuarta fila, Grupo VIII, primera transición d con electrones diferenciadores $3d^7 4s^2$ para cobalto y $3d^7 4s^2$ para níquel), su química resulta sorprendentemente similar, incluyendo a la química del hierro, tercer elemento de la tríada del grupo VIII. La analogía dentro de la tríada del hierro es mayor que la que podría esperarse en columnas: por ejemplo la química del hierro se parece muchísimo más al cobalto y al níquel que no al rutenio y al osmio, situados debajo de él. Por este motivo, dicha tríada se estudia separadamente del resto de elementos de columna pero conjuntamente entre sí. Por tanto esta similitud química da pie a pensar que, con un procedimiento similar al presentado aquí para los dos metales níquel y cobalto, se puedan preparar, probablemente, nanohilos de hierro y con pequeños cambios nanohilos de óxido de hierro que podrían tener interesantes aplicaciones en los registros basados en campos magnéticos de capa fina.

Por tanto la ruta que nos ha llevado a la síntesis de los nanohilos de níquel es similar a la del cobalto, llegándose al procedimiento de fabricación que se relaciona a continuación:

A 50 ml de una disolución 0,01 M de $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ en Etilenglicol P.A. se añaden lentamente y bajo agitación, 30 gotas de disolución de hidracina al 80%. La disolución pasa del color verde claro inicial a un color azul fuerte, presentándose una ligera turbidez. Se mantiene la mezcla en agitación durante 5 minutos. El pH de la disolución debe de ser de 8.

Se incorporan 22 gotas de disolución de NaOH 5M. Se intensifica el color azul. Se coloca el reactor sobre una base de imanes de neodimio de gran campo con un valor de 350 Gauss aproximadamente (Anexo 1) y el conjunto se coloca sobre una placa calefactora calentada previamente a $32^\circ C$. A los $35^\circ C$ ya existe un fuerte burbujeo y comienza la reacción detectándose hilos de níquel en el fondo

del reactor. La temperatura de la masa de reacción sube rápidamente hasta los 55° C donde se estabiliza. A los 15 minutos la reducción es prácticamente total, quedando la disolución incolora, observándose producto metálico pegado en la cara interior del matraz a la altura de la posición de los imanes y en flotación arrastrados los hilos por las burbujas de nitrógeno generado durante la reacción. Se da la reacción por terminada.

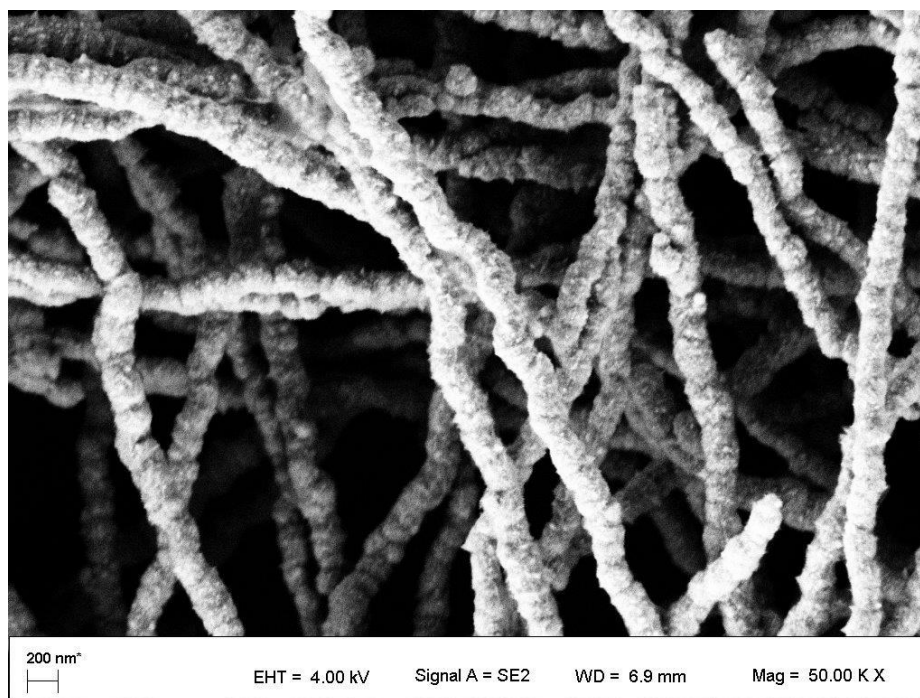


Figura 4. Detalle de nanohilos de níquel sintetizados vistos al Microscopio electrónico de barrido.

3.3 PURIFICACIÓN Y PUESTA EN SUSPENSIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS SINTERIZADAS

Una vez sistematizado el procedimiento de fabricación de los distintos nanohilos, es necesario, para que puedan ser utilizados, separarlos cuantitativamente del medio de reacción y proceder, simultáneamente, a su limpieza. La dificultad de separación y purificación es distinta según la naturaleza del nanohilo.

El aislamiento de los nanohilos de platino ha resultado particularmente viable por centrifugación intensiva, ya que aunque se esperaba que se hiciese de forma similar a la purificación de otro tipo de nanohilos (cuando se sintetizan los nanohilos de plata aparecen indefectiblemente, otros productos secundarios de plata, nanopartículas, que deben ser eliminadas con objeto de evitar su interacción con los nanohilos) no ha sido necesario. El método final utilizado en la síntesis de los nanohilos de platino al ser una reacción de sustitución química entre unos hilos de plata (que ya están purificados y por tanto exentos de nanopartículas) y una disolución ya de por sí químicamente pura, no da lugar a la contaminación con otras nanoestructuras por lo que la purificación se ha convertido en una separación de los nanohilos de platino del medio de reacción. Con este fin se ha utilizado la centrifugación intensiva a velocidades por encima de 4.000 rpm (un valor usual es de 6.000 rpm) y tiempos del orden de 10 minutos. Como consecuencia el rendimiento de la reacción

es, virtualmente, del 100%. Es decir que todas las estructuras son de platino, no perdiéndose ni este ni el soporte de plata en reacciones secundarias que den lugar a otro tipo de nanoestructuras no deseadas. Una vez centrifugados, se descarta el medio líquido de reacción, se añade agua desionizada y procede nuevamente a una centrifugación en las mismas condiciones de velocidad de rotación y tiempo. Se repite la operación con un cambio de tres veces del agua de lavado y posteriormente tres veces más sustituyendo el agua por alcohol etílico absoluto. Se guardan suspendidos en medio alcohólico como disolvente de conservación estándar. El grado de eliminación de disolvente se ha seguido mediante microscopía electrónica de una gota de suspensión de los hilos tras cada lavado.

La ventaja del uso de un campo magnético para sintetizar los nanohilos susceptibles de interaccionar con dicho campo, caso del cobalto y el níquel (Tareas T3.2 y T3.3), es que la conversión de reactivo en nanohilo es virtualmente del 100%. El mismo procedimiento magnético permite separar el medio de reacción agotado de los nanohilos magnéticos para su purificación de una manera casi cuantitativa. Mediante un imán los nanohilos de cobalto y níquel quedan retenidos en el matraz de reacción evacuándose el medio de reacción del matraz sin pérdida de los nanohilos. El proceso de limpieza se sigue en el mismo matraz, incorporándose agua desionizada como disolvente de lavado. Se repite la operación un total de tres veces y otros tres lavados posteriores con alcohol etílico absoluto. Se almacenan en alcohol etílico absoluto.

Por último, se ha estudiado el uso de disolventes para aplicaciones especiales donde el etanol no sea adecuado o sea incompatible con el sustrato o cualquier otra propiedad de los materiales.

En la siguiente tabla se han reunido los resultados experimentales de miscibilidad de algunos dispersantes de uso común en un laboratorio que podrían ser utilizados para una aplicación concreta de los nanohilos sintetizados en este proyecto. Se han reunido una gran variedad de compuestos orgánicos, además del agua, con distintos grados de polaridad y de funcionalización química con objeto de que pueda resultar útil a la hora de elegir un dispersante para una aplicación concreta.

Tabla 1. Compatibilidad de los dispersantes considerados según su polaridad y naturaleza química.

	Agua	Etanol	Isopropanol	Etilenglicol	Glicerina	Etanolamina	Formamida	Acetonitrilo	Dioxano	Tetrahidrofurano	Acetona	Eter etílico	Cloroformo	Hexano	Tolueno
Agua															
Etanol															
Isopropanol															
Etilenglicol															
Glicerina															
Etanolamina															
Formamida															
Acetonitrilo															
1,4 Dioxano															
Tetrahidrofurano															
Acetona															
Eter etílico															
Cloroformo															
Hexano															
Tolueno															

Inmiscible: Casilla de color rojo

Miscible: Casilla de color azul

Sin definir: Blanco

El dispersante de elección es el etanol absoluto así como el disolvente que se utiliza siempre durante el almacenamiento de las nanoestructuras que se han sintetizado. La estrategia para transferir la suspensión de nanohilos de un disolvente concreto a otro que sea inmiscible con él es realizarlo a través de un pase de Etanol ya que este, como se puede apreciar en la tabla de miscibilidades de disolventes construida, es miscible con todos ellos en toda proporción.

En la tabla adjunta se encuentran más disolventes que son miscibles con el etanol.

Tabla 2. Otros compuestos miscibles con el etanol.

Alcoholes	n-Butanol
	Metanol
	n-Propanol
Cetonas	Metil etil cetona
Éteres	Metil-butyl éter
	di-iso Propil éter
	di-iso Propil éter
Amidas	Dimetilformamida
Ésteres	Acetato de etilo
	Acetato de butilo
Derivados clorados	1,2 Diclorometano
	Tricloroetileno

	Tetracloruro de carbono
hidrocarburos	Pentano
	Heptano
	Ciclohexano
Hidrocarburos aromáticos	Benceno
	Xileno
Varios	Dimetilsulfóxido

La metodología seguida en la realización de los ensayos de dispersión de nanohilos según el disolvente se detalla a continuación:

A partir de la suspensión de almacenamiento se transfiere una cantidad definida y constante pero arbitraria (1 ml) de nanohilos, de Co, Ni y Pt, a agua destilada con objeto de lavar los nanohilos y establecer como condición inicial, su estado de ausencia de reactivos en su superficie. A partir de esta disolución se van transfiriendo a cada uno de los disolventes de la tabla por intermedio de una o varias centrifugaciones. En el estado de suspensión del nuevo disolvente se le somete a 15 minutos de ultrasonidos para permitir una puesta en suspensión adecuada. A partir de este tiempo se evalúa su comportamiento en la dispersión de acuerdo a las siguientes posibilidades:

D: la suspensión dispersa bien y acaba sedimentando no antes de 10 minutos

S: la suspensión sedimenta en menos de 1 minuto

C: los nanohilos coagulan sin llegar a dispersar

Dispersante	Co	Ni	Pt
Agua	S	D	D
Etanol	S	D	D
Etilenglicol	D	D	D
Acetonitrilo	C	D	D
Acetona	C	D	D
Eter	C	D	D
Cloroformo	C	C	C
Hexano	C	C	C
Tolueno	C	D	D

En la actual etapa de la investigación, a las suspensiones no se les añade ningún dispersante ni protector superficial que resultará necesario en las siguientes fases de aplicación, estando estos ensayos encaminados a la evaluación de su comportamiento en estado “limpio”.

En cualquier caso la elección del vehículo adecuado para la aplicación que se estudie resulta una decisión crítica. El disponer de varios disolventes amplía notablemente el número de materiales y por ende de aplicaciones finales, sobre los que se pueden disponer las nanoestructuras, y que resulta casi exclusivamente de un efecto de compatibilidad química.

Se ha realizado una revisión bibliográfica de las estrategias que se han utilizado para la mejora de la capacidad de suspensión de las nanoestructuras en distintos dispersantes y en especial el paso de un tipo de disolventes a otros.

El uso de agentes de protección superficial (capping agent) resulta obligado tanto para la transferencia entre disolventes como para permitir una suspensión estable sin segregaciones ni sedimentaciones, en especial entre disolventes polares y disolventes orgánicos. Entre los que se encuentran citados en la bibliografía consultada están, en primer lugar, los tioles y derivados (contienen el radical $-SH$, también denominado sulfhidrilo o, tradicionalmente, mercaptanos); por ejemplo dodecanotiol, **polietilenglicol-tiol** (PEGSH) además de otros compuestos orgánicos complejos y de actividad biológica como cisteína y cisteamina. La funcionalización con estos compuestos permite una transferencia a los líquidos orgánicos, rápida y con una estabilidad muy buena (incluso de meses).

Una segunda estrategia consiste en la adición de surfactantes, del tipo de los oleatos, succinatos y otros compuestos comerciales, específicamente como tensioactivos del tipo de la familia del Tween® y del Triton®.

Dentro de esta clasificación se encuentra el bis(2-etilhexil)-sulfosuccinato sódico, que se utiliza como surfactante y agente de mojado en fase acuosa. Al ser una molécula anfifílica (también llamadas **anfipáticas, por poseer** un extremo hidrofílico, y otro hidrófobo simultáneamente) permite preparar nanoestructuras que son dispersables tanto en agua y medios polares como en fases orgánicas. La transferencia a la fase orgánica desde una acuosa se induce por la adición de una pequeña cantidad de ácido ortofosfórico durante la agitación de la mezcla bifásica. Las nanoestructuras así preparadas son estables y se resuspenden rápidamente en una variedad de líquidos polares (incluida el agua) y no polares sin un tratamiento superficial posterior.

Una tercera posibilidad es utilizar compuestos poliméricos con capacidad de “capping”, como por ejemplo la poli-N-vinil-2-pirrolidona (PVP) que se presenta en una multitud de pesos moleculares (10.000-360.000) lo que permite adaptarse al microentorno de reacción necesario y capacidad de aislamiento. En agua la PVP permite la dispersión sobre un rango de pH de 1 a 14. En medios orgánicos se puede producir la desorción de la PVP con fenómenos no deseados de segregación y asociación.

3.4 ENSAYOS DE FUNCIONALIZACIÓN DE NANOHILOS PARA APLICACIONES CONCRETAS A ESCALA LABORATORIO.

En esta sección se describen cuatro aplicaciones, con distinto grado de desarrollo, de los distintos nanohilos sintetizados en el proyecto, presentándose los resultados obtenidos para cada una de ellas.

3.4.1 Aplicación de nanohilos coaxiales de Pt en células de combustible Aluminio-aire

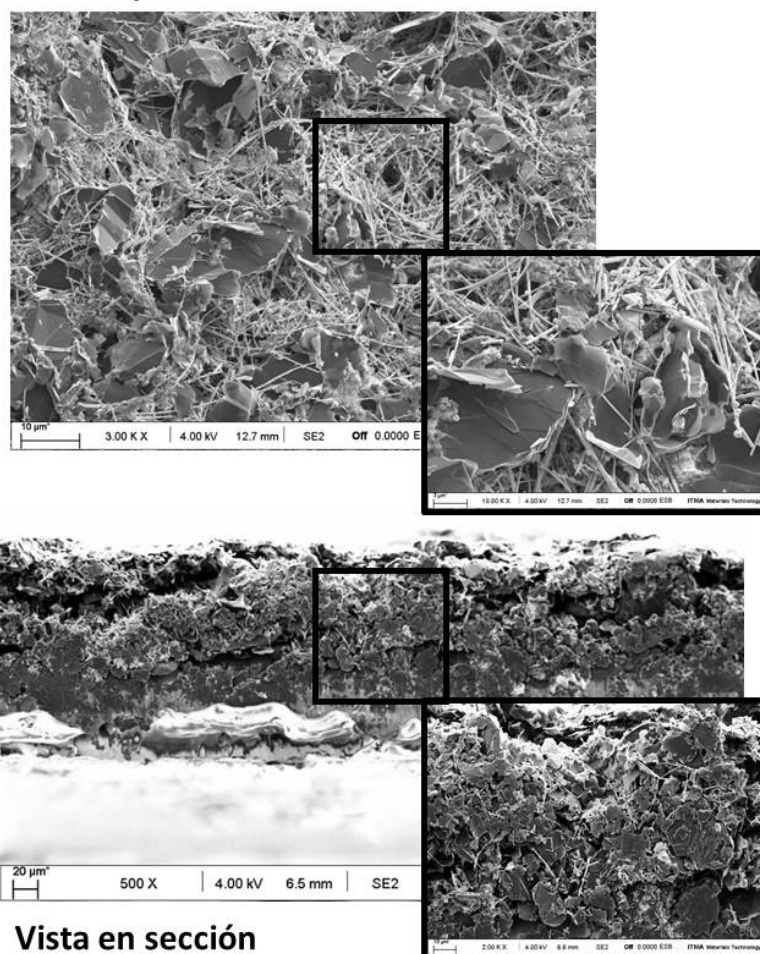
En la literatura se encuentran trabajos que apuntan a que la presencia de materiales porosos de platino mejoran el comportamiento de las células de combustible metal-aire. Con la idea de comprobar el comportamiento de los materiales nanoestructurados de platino preparados en el presente proyecto, se ha realizado una prueba preparando un cátodo de grafito dopado con nanohilos de platino preparados siguiendo el caso 2 planteado para la obtención de nanohilos coaxiales de Ag/Pt core/Shell.

La preparación consiste en la adición a 4 g de grafito sintético Aldrich (tamaño medio <20 micras) de porciones de una mezcla compuesta por 2,8 ml de alcohol etílico absoluto (como disolvente y vehículo), más un 30% de agua desionizada en la que se había disuelto 0,3 ml de Tritón X (como tensioactivo). La incorporación se hace de forma lenta y agitando cuidadosamente entre adiciones con la intención de obtener una pasta homogénea. Una vez conseguida se trata en baño de ultrasonidos durante 30 minutos y posteriormente se la agita durante otros 30 minutos. Acabada la etapa de homogeneización se le añade 1 g de ácido poliacrílico al 35% en agua, también lentamente y 2,5 ml de dibutil ftalato. Se le vuelve a tratar en ultrasonido otros 30 minutos.

A la suspensión así preparada se le añaden, lentamente, 2 ml de suspensión alcohólica concentrada de nanohilos de AgPt core/Shell preparados según el caso 2 del apartado anterior, seguido de 30 minutos de baño de ultrasonidos.

Se prepara una lámina de 30x30 mm de tela grafitizada tipo FM 50K, con realces laterales de Kapton sobre la que se deposita la pasta previamente preparada con la ayuda de una varilla de vidrio. El espesor obtenido de capa es del orden de 100 micras en húmedo. Sobre una chapa a 60°C se permite la evaporación de disolventes y posteriormente se sube hasta 150°C para curar el recubrimiento durante una hora.

Vista superficial



Vista en sección

Figura 5. Detalle superficial y en sección del recubrimiento de grafito con nanohilos de AgPt realizado. Se aprecian los nanohilos interconectando los distintos granos de grafito.

Con este cátodo se construye una pila de 30x30 mm, utilizándose como electrolito una disolución de AlCl_3 en EMI. Parte de la carga de grafito del electrodo se desprende durante la operación. A pesar de que la batería carga aceptablemente no se consigue su descarga, por lo que se vuelve inoperativa posiblemente debido a una reacción química entre el platino y el electrolito compuesto por el AlCl_3 . Se seguirá trabajando sobre esta incompatibilidad aunque fuera del presente proyecto.

3.4.2 Aplicación de nanohilos de níquel como catalizadores de la síntesis de nanofibras de carbono a partir de polietilen glicol

Las nanofibras de carbono (NFC) son uno de los materiales más prometedores debido a su peculiar estructura y a sus excelentes propiedades, ofreciendo un amplio espectro de potenciales aplicaciones (celdas de combustible, baterías ion-litio, catalizadores, adsorbentes, etc.). La técnica más popular de síntesis de NFC es por Deposición Química en fase de Vapor (CVD). Recientemente Huang and Li (1) han reportado un nuevo método de síntesis de NFC a partir de la pirólisis de PEG (polietilen glicol) con catalizador de Níquel.

En esta misma línea, hemos verificado la capacidad catalítica de los Ni-NWs sintetizados en el desarrollo del presente proyecto. Se han realizado diversos ensayos, diferenciándose básicamente unos de otros en la secuencia del tratamiento térmico seguida en el proceso de pirolisis y en el grado de polimerización del polietilenglicol utilizado.

- **ENSAYO 1.**

Se hacen dos ensayos en paralelo. Se toma 1ml de suspensión de Ni-NWs (aprox. 9 mg de Ni-NWs) y se ponen en contacto con 5ml de PEG400 y por otra parte con 1g de PEG6000. Se tratan en estufa, desde Tª ambiente hasta 400 °C. Se mantiene el tratamiento a 400 °C durante 2h. Los sólidos obtenidos se caracterizan al FEG-SEM.

El residuo que se genera con el PEG400 no tiene interés. No se observan estructuras interesantes, y sí trozos de material amorfo, probablemente carbón. El tratamiento con PEG6000 resulta más prometedor (*Figura 6*). Se quiere apreciar, en este caso, que la morfología de los NiNWs ha cambiado, su aspecto externo es menos abrupto, son más lisos y presentan una cavidad central hueca.

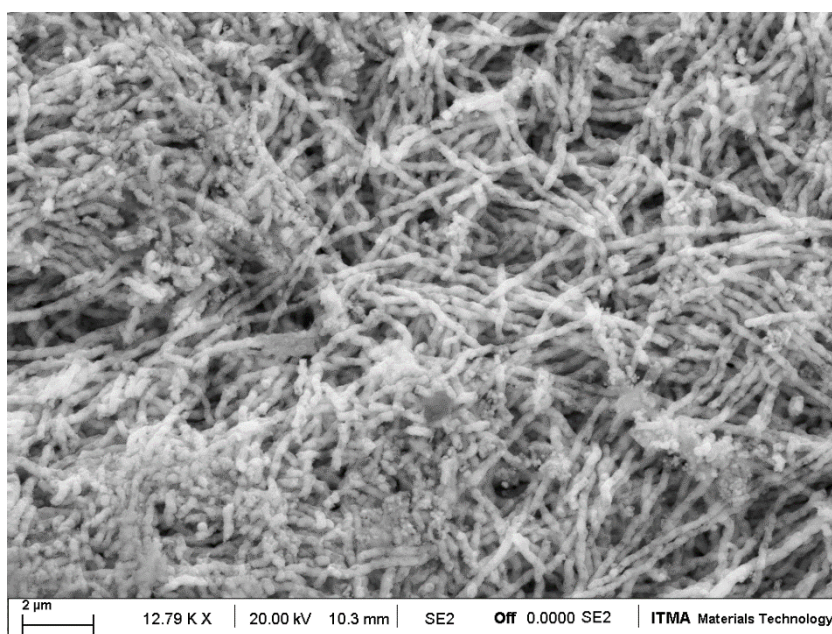


Figura 6. Síntesis de NFC a partir de PEG6000, con tratamiento térmico a 400 °C-2h, utilizando como catalizador Ni-NWs.

Al determinar la composición de estas estructuras con la sonda EDAX, el análisis semicuantitativo refleja un 75% de Ni y un 25% de C. Todo parece indicar que los nanohilos de Ni están recubiertos de una fina película de carbono procedente de la descomposición del PEG6000.

A la vista de los resultados, todo parece indicar que la temperatura de 400°C resulta insuficiente para la descomposición completa del PEG6000.

- ENSAYO 2

Los reactivos involucrados son los mismos que en el ensayo anterior, 1g de PEG6000 se pone en contacto con 1ml de la suspensión alcohólica de Ni-NWs. El recipiente que contiene la mezcla se tapa, con el objeto de confinar los gases que se desprenden de la pirolisis del PEG6000 y de facilitar la deposición de los mismos sobre los Ni-NWs. Se trabaja en atmósfera de N₂. En este caso se aplica un perfil de calentamiento por etapas. Se lleva la temperatura desde temperatura ambiente hasta 400°C, con una permanencia de 1h a 400°C, de 400°C a 500°C, con permanencia a 500°C de 1h, y finalmente de 500°C hasta 750°C, con permanencia de 1h a 750°C. La velocidad de calentamiento en cada rampa es de 15°C/min.

El rendimiento de la reacción, en cuanto a producto obtenido, es mucho mayor que en el caso anterior, donde el tratamiento no sobrepasa los 400°C y se ha trabajado en atmósfera oxidante.

El residuo sólido obtenido es de color grisáceo. Se caracteriza por microscopia electrónica (*Figura 7*) y por EDAX. En este caso el análisis químico pone de manifiesto que el material fibrilar sintetizado está compuesto en un 95% de C y un 5% de Ni.

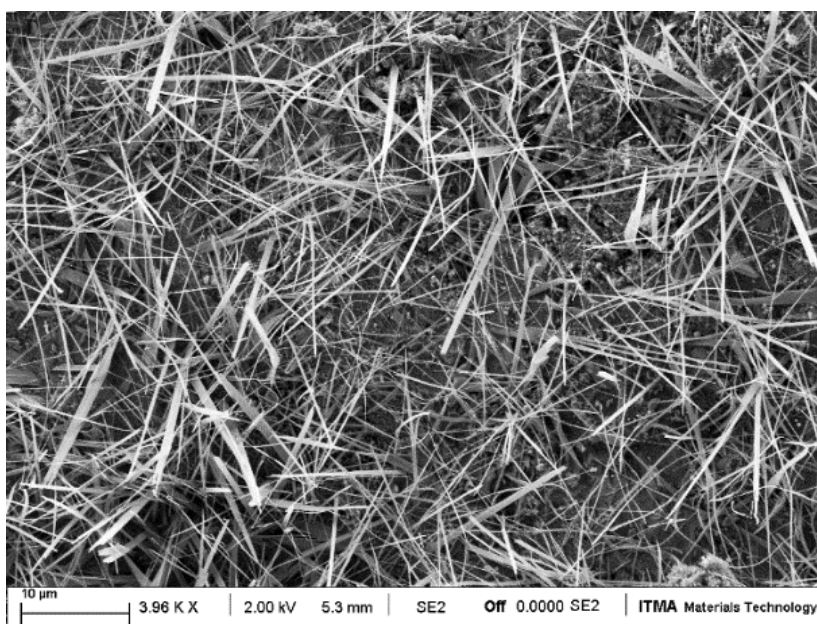


Figura 7. Imagen FEG-SEM de NFC sintetizadas por descomposición térmica de PEG6000 en presencia de Ni-NWs. Tratamiento térmico por etapas: Tª ambiente-400°C-500°C -750°C

3.4.3 Aplicación de Nanohilos de cobalto en procesos catalíticos de Hidrodecloración para el tratamiento de aguas contaminadas con clorofenoles

Los compuestos organoclorados, presentes en las aguas contaminadas con efluentes industriales, suponen un grave riesgo para la salud humana y constituyen uno de los tipos de contaminantes que más preocupación ha despertado en las últimas décadas.

La mayoría de estas sustancias son muy estables y difícilmente biodegradables, permaneciendo en el medio durante cientos de años, de ahí su denominación de compuestos orgánicos persistentes (COP). Su toxicidad es muy elevada, confirmando los estudios que inducen actividades enzimáticas mediante radicales libres, afectan a los procesos reproductivos, alteran el metabolismo lipídico,

trastornan la respuesta inmunológica, el transporte de vitaminas y de glucosa, llegando incluso a considerarse como agentes mutagénicos, teratogénicos o carcinogénicos. Una aproximación de su poder contaminante se obtiene de la respuesta tóxica observada en ratas y ratones (Tabla 3).

En el caso concreto de los clorofenoles, están incluidos en la lista de contaminantes prioritarios seleccionados por la Comunidad Europea (D76/464/CEE) y están registrados por la EPA como compuestos no deseables debido a su toxicidad y baja biodegradabilidad.

Tabla 3. Concentraciones tóxicas de 4-clorofenol para ratas, ratones y organismos acuáticos.

Especie	Respuesta Tóxica	Organismo Acuático	Respuesta Tóxica
Ratas	DL ₅₀ oral: 250 - 350 mg/kg	Pulga de agua (<i>Daphnia magna</i>)	EC ₅₀ : 4,82 µg/L
	DL ₅₀ dérmica: 1500 mg/kg	Alga (<i>Selenastrum capricornutum</i>)	EC ₅₀ : 4,79 µg/L
	DL ₅₀ percutáneo: 250 mg/kg		
Ratones	DL ₅₀ oral: 860 mg/kg	Alga (<i>Skeletonema costatum</i>)	EC ₅₀ : 3,27 µg/L
	DL ₅₀ inhalación: 11 mg/m ³	Pez de colores (<i>Carassius auratus</i>)	CL ₅₀ : 9,00 µg/L

Actualmente, como método eficaz, sencillo y económico, para destruir los clorofenoles presentes en el agua, se utiliza la hidrodecloración catalítica en fase líquida (HDC).

La hidrodecloración catalítica consiste en tratar el compuesto organoclorado con el hidrógeno proveniente de un agente reductor, para formar cloruro de hidrógeno fácilmente absorbido con álcalis, y los respectivos hidrocarburos menos tóxicos que los compuestos de partida (Figura 8). La reacción engloba tres etapas: disociación de la molécula de H₂, hidrogenolisis del heteroenlace C-Cl y formación de los heteroenlaces H-C y H-Cl.

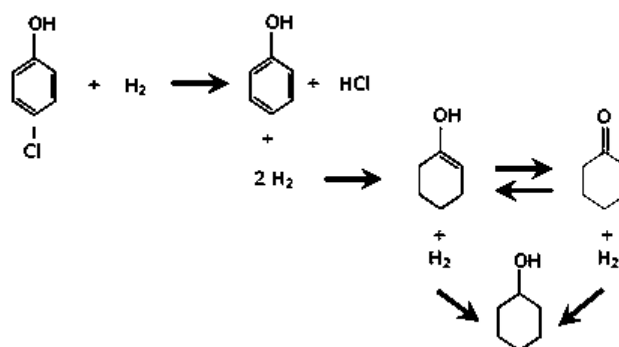


Figura 8. Esquema de reacción de la hidrodecloración del 4-clorofenol

Entre las ventajas de esta técnica cabe destacar la posibilidad de operar en condiciones suaves de presión y temperatura y su baja sensibilidad a la concentración de los contaminantes por lo que pueden tratarse concentraciones elevadas de compuestos clorados.

Aunque las reacciones de hidrodecloración son exotérmicas, no ocurren en ausencia de catalizador, salvo a altas temperaturas y en presencia de radicales libres. Los catalizadores utilizados son metales nobles tales como Pd, Pt y Rh, soportados usualmente en alúmina, carbón activado, titania o zeolitas. Hasta el momento los mejores resultados se han logrado con paladio soportado, aunque presenta la limitación de que se desactiva relativamente rápido.

Las investigaciones y esfuerzos, se centran en la búsqueda de un catalizador sólido, de elevada superficie específica y un tamaño de poro adecuado para que se favorezca el acceso a los reactivos presentes en el medio de reacción, que sea selectivo y resistente. Si adicionalmente el catalizador desarrollado presenta propiedades magnéticas se podrá recuperar del medio de reacción.

A la vista de los requisitos exigidos al catalizador y de las propiedades físicas y características morfológicas que presentan los microhilos de cobalto (Co-MWs), desarrollados en Fundación ITMA, se cree que pueden ser los candidatos adecuados para desempeñar la función catalítica exigida.

La parte experimental, correspondiente a la verificación del poder catalítico de los Co-MWs, en el proceso de hidrodecloración de clorofenoles, ha sido realizada en colaboración con el grupo de Catálisis y Procesos de Separación, del Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas, de la Universidad Complutense de Madrid.

Los Co-MWs se han suministrado en forma de suspensión alcohólica, con una concentración de 0,5 mg/ml (*Figura 9*). Con el objeto de potenciar los fenómenos de superficie, y aprovechar la superficie interna de cada una de las microesferas que conforman el microhilo de Co, se han modificado las condiciones de síntesis, de manera que un porcentaje alto de esferas se han abierto transversalmente, tal como se aprecia en la *Figura 10*.

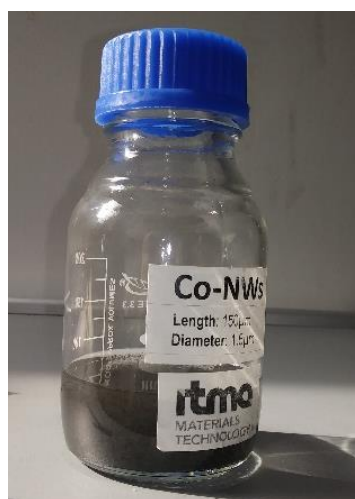


Figura 9. Suspensión de Co-MWs

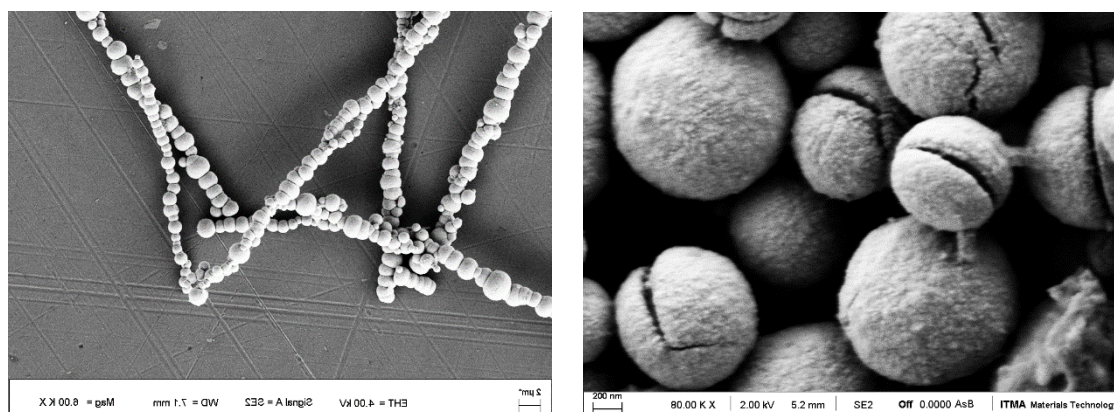


Figura 10. Imagen FEG-SEM de Co-MWs con apertura transversal, destinados a hidrodecloración catalítica de clorofenoles.

Se testaron varias disoluciones de clorofenoles, resultando que los contaminantes se degradan de manera muy rápida y prácticamente en su totalidad. Resulta destacable que tan solo cinco minutos después de iniciarse la reacción de hidrodecloración, la concentración de los mismos se reduce en más de un 80%.

3.4.4. Aplicaciones de microhilos de cobalto como aditivos en los aceites lubricantes

La particular morfología de los micro/nanohilos de cobalto sintetizados, nos ha sugerido la posibilidad de utilizarlos como aditivos en formulaciones de aceites antidesgaste. Se presenta a continuación un ensayo preliminar para evaluar la disponibilidad de estos nanomateriales para disminuir el rozamiento. La morfología particular de estos nanohilos compuestos por un rosario de nanobolas de cobalto que al introducirse entre las superficies en contacto permite que “rueden” apoyadas sobre ellas, lo que permite visualizar el posible comportamiento de estos materiales.

Para la preparación del aceite a ensayar, se toman una porción de suspensión alcohólica de nanohilos de cobalto preparados según la receta desarrollada en este proyecto, y tras evaporación del solvente en estufa a 85°C durante una hora, se pesan 0,343 g de nanohilos de cobalto secos que se mezclan con 4 ml de aceite sintético comercial, de cárter de automóvil, de la marca Shell Oil Co. (Shell Helix Ultra, 5W-40). La mezcla se trata en baño de ultrasonidos para una adecuada dispersión de los nanohilos hasta aspecto homogéneo (30 min). Esta mezcla, se compara con el mismo aceite sin aditivar en un ensayo de desgaste sobre un sustrato de acero galvanizado.

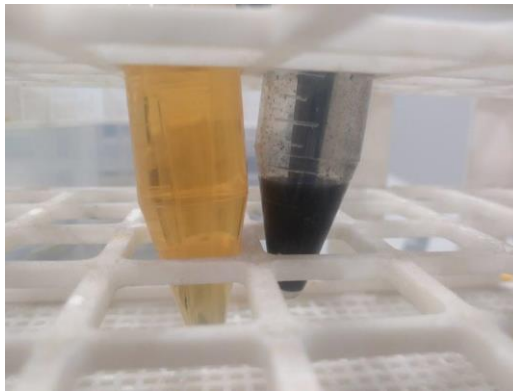


Figura 9. Izquierda vial con aceite lubricante de automóvil. Derecha: el mismo aceite aditivado con nanohilos de cobalto. El color negro es debido a la dispersión de los nanohilos de cobalto.

Sustrato metálico: dos cupones de 22 x 22 mm aproximadamente, de espesor 0,3 mm. Acero al carbono galvanizado de calidad Z100. Rugosidad pico-valle 630 nm y una rugosidad superficial de 73 nm.

Máquina de ensayo: Plint Phoenix Tribology, TE 77 High Frequency Friction Machine (Phoenix, EE.UU.). Las condiciones de ensayo fueron: Carga de 100 N; frecuencia del pin rozador 10 Hz y tiempo de ensayo 60 minutos.

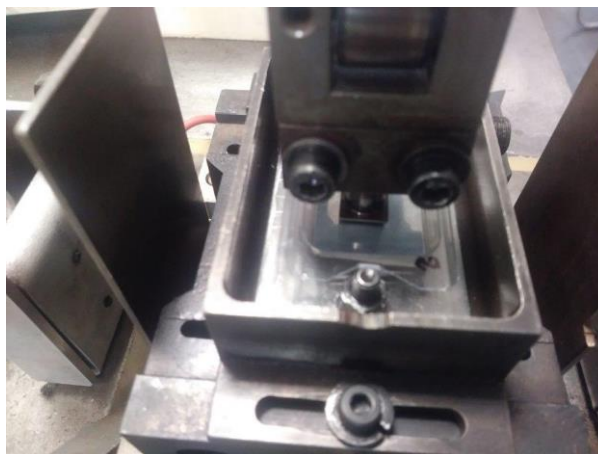


Figura 10. Detalle del equipo de ensayo durante la prueba.

Una vez ensayadas en las condiciones anteriores, se procedió a evaluar el desgaste por pérdida de masa. Los resultados obtenidos se resumen en la tabla siguiente:

Tabla 4. Pérdidas de masa de las probetas galvanizadas tras el ensayo con aceite lubricante, con y sin nanohilos de cobalto.

Muestra	Composición	Peso antes (g)	Peso después (g)	Pérdida de masa (g)
1	Aceite + Co NW	1,0980	1,0960	0,002
2	Aceite	1,1121	1,1071	0,005

Se aprecia que la presencia de los nanohilos afecta favorablemente a disminuir la pérdida de masa y por tanto a minimizar el arranque de material disminuyendo el rozamiento. En futuros trabajos y ya fuera del presente proyecto se proseguirá el estudio y puesta en valor de este conocimiento.

4 CONCLUSIONES

- Se han sintetizado los siguientes nanohilos mediante procedimientos fiables y de relativa sencillez, aportándose los procedimientos detallados de fabricación, separación y purificación y almacenamiento en un medio adecuado con la manipulación necesaria para transferirlos a otros tipos de disolventes.

Magnéticos simples	Coaxiales catalíticos
- Nanohilos de Cobalto - Nanohilos de Níquel	Núcleo de Ag con revestimiento de Pt Ag@Pt [Ag/Pt] Ag@Pt [Pt/Ag]

- Se ha explorado la utilidad de algunos de los nanohilos sintetizados en las siguientes aplicaciones:
 - Nanohilos de Ag@Pt[Pt/Ag] core/Shell para células de combustible
 - Micro/nanohilos de Níquel como catalizadores en la síntesis de nanofibras de carbono a partir de PEG
 - Aplicación de nanohilos de cobalto en procesos catalíticos de hidrodecloración para el tratamiento de aguas contaminadas con clorofenoles
 - Microhilos de cobalto como aditivos de aceites lubricantes

En relación a las cuatro aplicaciones estudiadas, los resultados más prometedores parecen ser los obtenidos para las dos últimas aplicaciones. En concreto, para el caso de empleo de nanohilos de Co como catalizador en procesos de hidrodecloración de aguas contaminadas por clorofenoles, se han alcanzado reducciones del 90% de la presencia de contaminantes en tiempos de reacciones reducidos. Por otro lado, el empleo de microhilos de Co como aditivo de aceites lubricantes parece afectar favorablemente a disminuir la pérdida de masa derivada de procesos de desgaste, por lo que también se considera como una línea de trabajo a explorar.

5 BIBLIOGRAFIA

- Bao Yu Xia, Hao Bin Wu, Ya Yan, Xiong Wen (David) Lou, and Xin Wang
Ultrathin and ultralong single-crystal Platinum nanowire assemblies with stable electrocatalytic Activity.. J. Am. Chem. Soc., 135(25): 9480-9485 (2013).
- Pt-Based nanowires as electrocatalysts in proton Exchange fuel cells
Du, S.
International Journal of Low-Carbon Technologies, 7: 44-54 (2012).
- Shape-controlled syntheses of rhodium nanocrystals for the enhancement of their catalytic properties
Xie, S., Yang, L. and Xia, Y.
Nano Research, 8(1): 82-96 (2015).
- Electrodeposición de nanohilos magnéticos: aleaciones de FeNi y óxidos de hierro y de cobalto.
Llavona Serrano, Angela
Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (2012).
- Kinetic study of Pt nanocrystal deposition on Ag nanowires with clean surfaces via galvanic replacement Yu-Lin Shen, Shih-Yun Chen, Jenn-Ming Song and In-Gann Chen Nanoscale Research Letters, 7:245 (2012)
- Growth of Cobalt Nanowires under External Magnetic Field
Donnabelle, M., Yagi, S. and Matsubara, E.
Advanced Materials Research 911: 136-140 (2014)
- A Review on the fabrication and properties of platinum nanoparticles
Stepanov, A.L., Golubev, A.N., Nikitin, S.I. and Osin, Y.N.
Rev. Adv. Mater. Sci. 38: 160-175 (2014).
- A facile fabrication of silver-coated copper nanowires by galvanic replacement
He, X., He, R., Lan, Q., Duan, F., Xiao, J., Song, M., Zhang, M., Chen, Y. and Li, Y.
Journal of Nanomaterials, Article ID 2127980, 8 pages (2016).
- Reaction mechanisms of the hydrazine electrode
Barak, M., and Lomax, G.R.
United States: N. p., 1969. Web.
- Synthesis of Nickel and Nickel Hydroxide Nanopowders by Simplified Chemical Reduction
Tientong, J., García, S., Thurber, C.R. and Golden, T.D.
Journal of Nanotechnology, 2014, Article ID 193162, 6 páginas
- A General Method for Solvent Exchange of Plasmonic Nanoparticles and Self-Assembly into SERS-Active Monolayers.

- Serrano-Montes, A.B., Jimenez de Aberasturi, D., Langer, J., Giner-Casares, J.J., Scarabelli, L., Ada Herrero, A., y L.M. Liz-Marzán
Langmuir 31: 9205–9213 (2015)
- Phase Transfer of Large Anisotropic Plasmon Resonant Silver Nanoparticles from Aqueous to Organic Solution.
Abhishek P. Kulkarni, Keiko Munechika, Kevin M. Noone, Jessica M. Smith and David S. Ginger
Langmuir 25 (14): 7932–7939 (2009)
 - A gold nanocomposite made soluble in both water and oil by the addition of a second adsorption layer of poly-N-vinyl-2-pyrrolidone on gold nanoparticles that have been made hydrophobic
Yun Yang, Jinru Li, Jin Mu and Long Jiang
Nanotechnology 17(2):461-465 (2005)
 - Solvent-Adaptable Silver Nanoparticles
B. L. V. Prasad , Sujatha K. Arumugam, Tanushree Bala and Murali Sastry
Langmuir 21(3): 822–826 (2005)
 - Dispersion of nanoparticles: from organic solvents to polymer solutions
Nguyen VS, Rouxel D, and Vincent B
Ultrason Sonochem. 21(1):149-53 (2014)
 - Preparation and Characterization of Porous Carbon Nanofibers from Thermal Decomposition of Poly(ethylene glycol)
Chao-Wei Huang , Sheng-Cheng Chiu , Wang-Hua Lin , and Yuan-Yao Li .
J. Phys. Chem. C, 2008, 112 (4), pp 926–931
 - Synthesis and characterization of Co@Ag core-shell nanoparticles
García-Torres, J., Vallés E., Gómez, E.
J. Nanopart Res 12(6): 2189-2199 (2010)
 - Separation and measurement of silver nanoparticles and silver ions using magnetic particles
Mwilu, S.K., Siska, E., Nasir Baig, R.B., Varma, R.S., Heithmar, E. and Rogers, K.R.
Science of the Total Environment 472: 316-323 (2014)
 - Removal of Ag⁺ from water environment using a novel magnetic thiourea-chitosan imprinted Ag⁺
Fan, L., Luo, Ch., Lv, Z., Lu, F. and Qiu, H.
Journal of Hazardous Materials 194: 193-201 (2011)

- Covalently functionalized cobalt nanoparticles as a Platform for magnetic separations in organic synthesis
Grass, R.N., Athanassiou, E.K., Wendelin, J.S.
Angewandte Chemie 46(26): 4909-4912 (2007)
- Facile Fabrication of Magnetic Chitosan Beads of Fast Kinetics and High Capacity for Copper Removal
Jiang, W., Wang, W., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W. and Lv, L.
ACS Appl. Mater. Interfaces, **2014**, 6 (5), pp 3421–3426 (2014)
- A Facile Fabrication of Silver-coated Copper Nanowires by Galvanic Replacement
He, X., He, R., Lan, Q., Duan, F., Xiao, J., Song, M., Zhang, M., Chen, Y. and Li, Y.
Journal of Nanomaterials 2016. 1-8. 10.1155/2016/2127980.
- Using Biofunctional Magnetic Nanoparticles to Capture Vancomycin-Resistant Enterococci and Other Gram-Positive Bacteria at Ultralow Concentration
Gu, H., Ho, P.-L., Tsang, K.W.T., Wang, L. and Xu, B.
J. Am. Chem. Soc. 125: 15702-15703 (2003)
- Facile control of copper nanowire dimensiond *via* the Maillard reaction: using food chemistry for fabricating large-scale transparent flexible conductors
Kevin, M., Lim, G.Y.R. and Ho, G.W.
Green Chemistry 17:1120-1126 (2015)
- Removal of Heavy Metals from Aqueous Systems with Thiol Functionalized Superparamagnetic Nanoparticles
Yantasee, W., Warner, C.L., Sangvanich, T., Addleman, R.S., Carter, T.G., Wiacek, R.J., Fryxell, G.E., Timchalk, C. and Warner, M.G.
Environ. Sci. Technol. 41(14): 5114-5119 (2007)
- Functionalised Silver Nanowire Structures
Andrew, P. and Ilie, A.
Journal of Physics: Conference Series 61: 36-40 (2007)
- Effective and Selective Recovery of Precious Metals by Thiourea Modified Magnetic Nanoparticles
Lin, T.-L. and Lien, H.-L.
Int. J. Mol. Sci. 14: 9834-9847 (2013)
- Preparation of Thiourea Functionalized Polyvinyl Alcohol-Coated Magnetic nanoparticles and Their Application in Pb²⁺ Ions Adsorption
Xiong, W., Guan, Y., Guo, C., Yang, M., Xia, T. and Zhao, S.
Journal of Applied Polymer Science 131(18): 40777-40786 (2014)
- Preparation of a functionalized magnetic metal-organic framework sorbent for the extraction of lead prior to electrothermal atomic absorption spectrometer analysis
Wang, Y., Xie, J., Wu, Y., Ge, H., and Hu, X.
Journal of Materials Chemistry A 31: 10.1039/C3TA11178D
- Cysteine-functionalized silica-coated magnetite nanoparticles as potential nanoadsorbents

Enache, D.F., Vasile, C.M., Simonescu, C.M., Razvan, A., Nicolescu, A., Nechifor, A.-C., Oprea, O., Patescu, R.-E., Onose, C. and Dumitru, F.
Journal of Solid State Chemistry 253: 318-328 (2017)

- Synthesis and Alignment of Silver Nanorods and Nanowires and the Formation of Pt, Pd and Core/Shell Structures by Galvanic Exchange Directly on surfaces
Slawinski, G.W. and Zamborini, F.P.
Langmuir 23(20): 10357-10365 (2007)
- Kinetic study of Pt nanocrystal deposition on Ag nanowires with clean surfaces via galvanic replacement
Shen, Y.-L., Chen, S.-Y., Song, J.-M. and Chen, I.-G.
Nanoscale Research Letters 7:245 (2012)
- Cysteamine-functionalized silver nanowires as hydrogen donor for type II photopolymerization
Altinkok, C., Oytun, F., Basarir, F. and Tasdelen, M.A.
Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 346: 479-484 (2017)
- Studies on the Reversible Aggregation of Cysteine-Capped Colloidal Silver Particles Interconnected via Hydrogen Bonds
Mandal, S., Gole, A., Lala, N., Gonnade, R., Ganvir, V. and Sastry, M.
Langmuir 17(20): 6262-6268 (2001)
- Magnetic EDTA: coupling heavy metal chelators to metal nanomagnets for rapid removal of cadmium, lead and copper from contaminated water
Koehler, F.M., Rossier, M., Waelle, M., Athanassiou, E.K., Limbach, L.K., Grass, R.N., Günther, D. and Stark, W.J.
Chem. Commun., 32: 4862-4864 (2009)
- Synthesis of Cysteine capped Silver Nanoparticles by Electrochemically Active Biofilm and their Antibacterial Activities
Khan, M.M., Kalathil, S., Lee, J. and Cho, M.H.
Bull. Korean Chem. Soc. 33(8): 2592-2596 (2012)
- Solubilization, dispersion and stabilization of magnetic nanoparticles in water and non-aqueous solvents: recent trends
Kharisov, B.I., Rasika, H.V., Kharissova, O.V., Alejandro Vázquez, A., Pena, Y. and Gómez, I.
RSC Adv. 4: 45354-45381 (2014)