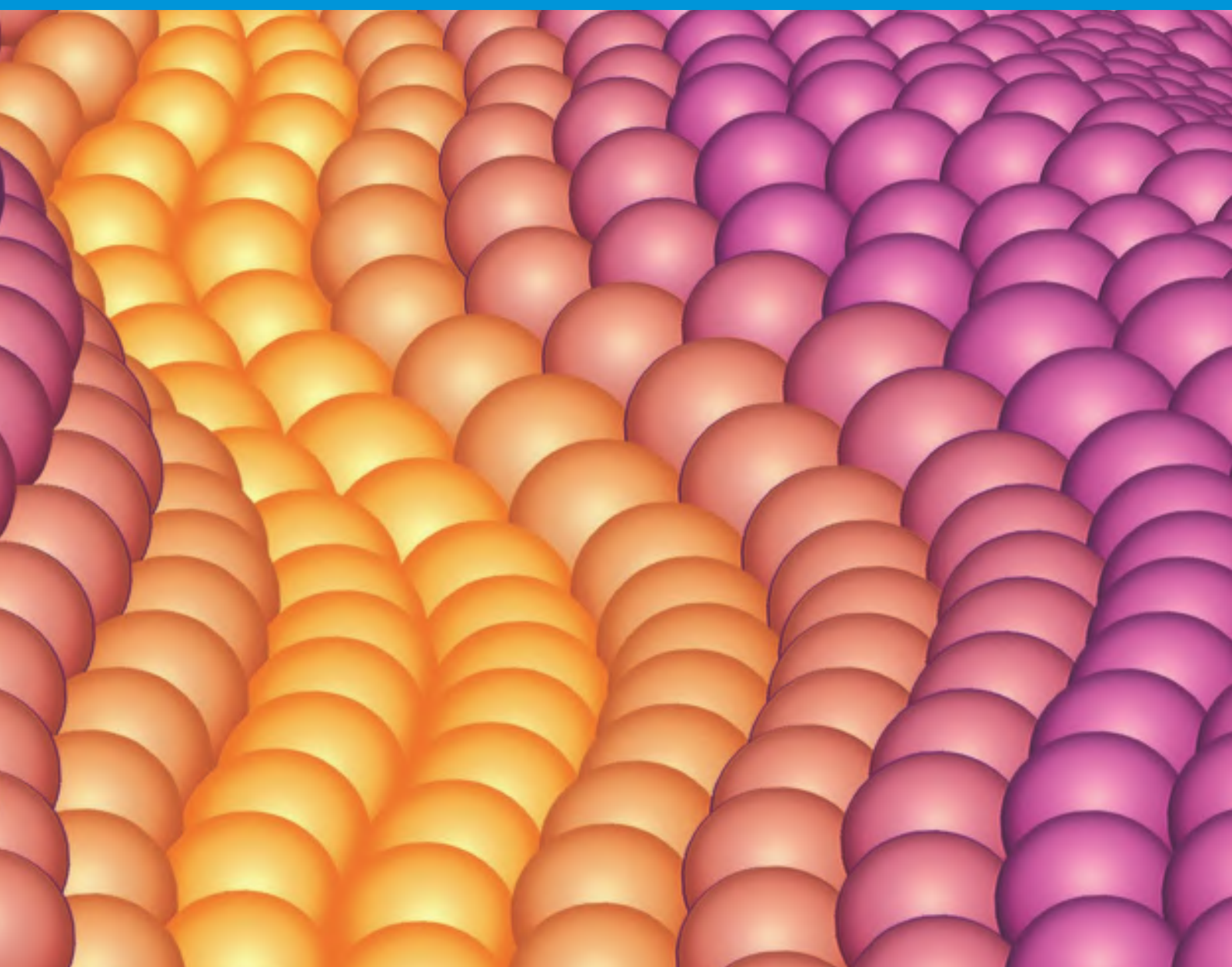


Utilización de nanopartículas en tribología, generación de energía y catálisis

JESÚS CALVO GÓMEZ

Nuevas posibilidades para combatir el desgaste de superficies metálicas deslizantes, la producción de electricidad y la optimización de catalizadores



El desarrollo de nuevos procesos de síntesis para la fabricación de nanopartículas y el uso de éstas en los nanodispositivos es un área de investigación que está avanzando sin cesar a causa de su aplicación en la electrónica, la óptica, el almacenamiento magnético, la biotecnología, las nanoestructuras de puntos cuánticos y, en los últimos tiempos, en la tribología, la generación de energía eléctrica y la catálisis. En realidad, las partículas de un tamaño entre 1 y 100 nanómetros son un estado especial de la materia con propiedades diferentes a las de los materiales masivos del macromundo. Estas propiedades únicas son el resultado del tamaño nanométrico, lo que significa que las nanopartículas constituyen un componente esencial para el progreso de la nanociencia y la nanotecnología. Hasta ahora, y en la mayor parte de las aplicaciones de las nanopartículas, se ha tratado de mejorar las propiedades de los materiales existentes y los procesos de síntesis, aunque se está trabajando intensamente en nuevos desarrollos. Por ejemplo, si se toma un material arcilloso o cerámico y se pulveriza hasta obtener partículas de polvo de dimensiones nanométricas y estas partículas después se mezclan con un polímero, se obtiene un compuesto nanoestructurado de dureza y tenacidad desconocidas en la naturaleza.

Los científicos predicen que las aplicaciones de la nanotecnología irán mucho más lejos que las actuales con la creación de nuevas nanoestructuras de materiales “mágicos” y el desarrollo de nuevos instrumentos de análisis que proporcionen información de la materia hasta límites insospechados. Sin embargo, habrá que esperar varias décadas para que estos pronósticos se cumplan y se haga realidad esa especie de autosatisfacción de algunos científicos que proclaman que con la nanociencia y la nanotecnología “vamos a poder hacer prácticamente cualquier cosa. No hay límites. La pregunta es qué queremos hacer”. Frente a esta inercia, existen ya nanomateriales y nanoestructuras de aplicaciones concretas obtenidas por técnicas de síntesis diversas y con propiedades determinadas. Éste es el caso de las nanopartículas, que en experimentos de laboratorio y en la práctica intervienen aportando ventajas muy notables.

En lo que sigue, se trata de informar sobre los materiales, características y efectos de las nanopartículas en las aplicaciones destinadas a combatir el desgaste de las superficies metálicas deslizantes, en la producción de electricidad con una nueva célula fotoelectroquímica

y en la optimización de los catalizadores en algunos procesos catalíticos avanzados.

Definición e importancia de la nanotecnología

La nanotecnología toma su nombre del prefijo de una unidad de longitud: el nanómetro, y en su definición más general se refiere a cualquier rama de la tecnología en la que los efectos resultantes de la capacidad humana para producir, controlar y manipular la materia están comprendidos entre 1 y 100 nanómetros (nm). Un nanómetro es igual a 10^{-9} m, es decir, una milmillonésima parte de un metro, o una millonésima de milímetro, que es una longitud más intuitiva de lo pequeñísimo. En términos de comparación, un nanómetro es una longitud aproximadamente 80.000 veces menor que el diámetro de un cabello humano. Actualmente una definición de trabajo que está adquiriendo más popularidad en la nanoingeniería, indica que la nanotecnología comprende el estudio, desarrollo y procesamiento de los materiales, dispositivos y sistemas, en los que la estructura con una dimensión menor de 100 nm es esencial para obtener el rendimiento funcional requerido. Según esta definición, la nanotecnología comprende un conjunto de prácticas científico-técnicas que posibilitan la manipulación de la materia para obtener productos y estructura de una amplia variedad de aplicaciones a escala nanométrica.

Formas y estabilidad de las nanopartículas

El estudio de las formas y tamaños de las partículas en el régimen nanométrico es de gran importancia en muchas aplicaciones, principalmente en la electrónica. Por ejemplo, en el área de fabricación de nanodispositivos de alta densidad electrónica que utilizan puntos cuánticos, pero también para conocer sus propiedades y comportamiento en función del tipo de materiales con que están fabricadas, tanto si son metálicos como de semiconductores. El análisis a fondo de una gran cantidad de nanopartículas ha confirmado la idea común de que ellas adoptan formas y estructuras diferentes a las de los materiales masivos del macromundo. En la *figura 1* se muestran las diversas formas de las nanopartículas observadas con mayor frecuencia y las más interesantes. Sus dimensiones están en el rango de 1-100 nm y se generan aplicando técnicas diferentes de crecimiento, como son: la deposición química de un

vapor (CVD), los métodos coloidales y los electroquímicos. La partícula icosaédrica (b) de la *figura 1* ha sido obtenida por este último método.

Un problema de la mayor importancia es la estabilidad relativa de las nanopartículas en función de su tamaño y estructura. Se ha observado que las nanoestructuras más estables son las decaédricas siguientes: regular pentagonal (c), en estrella (d) y circular (f) (*figura 1*). Las técnicas de crecimiento influyen en la diversidad de formas producidas. Si las condiciones de crecimiento son rápidas, por ejemplo, cuando se usa la técnica de deposición de vapor, la distribución de formas y tamaños es mucho más diversa que si el crecimiento se ha generado por la técnica coloidal. Todos estos datos se han obtenido con nanopartículas de oro, las cuales están bien documentadas en la literatura técnica¹.

Nanopartículas de otros materiales

Existe una extensa información sobre la estructura y forma de las nanopartículas de otros materiales distintos que el oro. Con las nanopartículas de plata muchos resultados indican la presencia de formas icosaédricas parecidas a las del oro. Las partículas de paladio depositadas sobre un sustrato de magnesio son similares a las de plata, con tendencia a presentar todas las formas geométricas reunidas en la *figura 1*. Salvo unos pocos casos, las formas de las nanopartículas de hierro, cobalto, níquel y plomo se asemejan también a las de oro. Con el platino se ha comprobado una tendencia a la formación de formas cubo-octaédricas sin la presencia de las configuraciones icosaédricas y decaédricas. Por el contrario, los materiales semiconductores han sido poco estudiados. No obstante, un ejemplo destacado ha sido la producción de nanopartículas de silicio por condensación de vapores de este material en atmósfera de argón a baja presión². La mayoría de estas partículas presentaban una forma más redondeada que las de los metales anteriores, pero con muchos defectos.

Tribología de las nanopartículas

Cuando se manipula la materia a escala nanométrica, sus propiedades y características cambian. Se descubren las nuevas propiedades y permanecen disponibles hasta que con el tiempo y la necesidad llegan a ser de utilidad tecnológica. Así ha ocurrido con las nanopartículas. Empezaron a utilizarse en medicina como “balas” recubiertas de fármacos

RESUMEN

Las partículas metálicas minúsculas embebidas en matrices dieléctricas han sido utilizadas durante siglos por su valor estético para el coloreado de la cristalería de objetos domésticos y de vidrieras artísticas de castillos y catedrales. En nuestros días, con el desarrollo de la nanotecnología y la manipulación de la materia a escala atómica, las nanopartículas de diversos materiales se están usando con éxito en aplicaciones tecnológicas de mucha mayor complejidad.

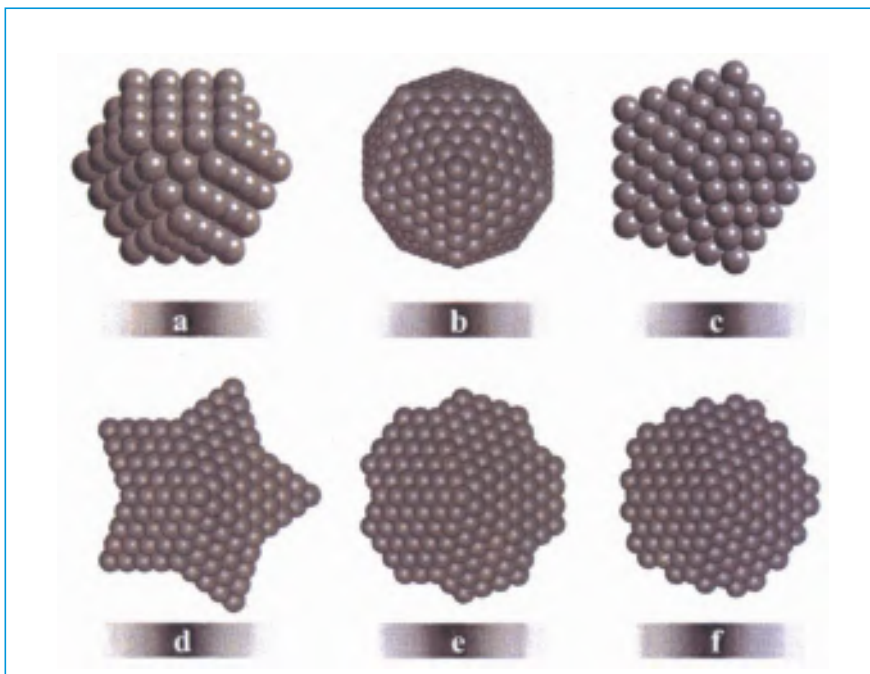
dirigidas a localizar y destruir las células perjudiciales del organismo humano enfermo, por ejemplo, tumores. Después, la óptica descubrió que incorporándolas a los cristales de lentes y de otros dispositivos ópticos actuaban como filtros solares eficaces de protección contra la radiación infrarroja y ultravioleta, etcétera, etcétera. Era la época en que algunos catalizadores de nanopartículas presentaban ventajas en ciertas reacciones industriales. Ahora que las partículas nanoescalares se conocen mejor, los esfuerzos de I+D están enfocados hacia su aplicación en otros campos de la nanotecnología, aunque ciertamente no se hayan explotado a fondo muchas de sus posibilidades. La tribología de las partículas de níquel que se describe a continuación es una de esas posibilidades.

Desgaste y lubricación

Los aditivos antidesgaste y los modificadores de la fricción, ambos solubles en

los aceites lubricantes, se están empleando ampliamente para reducir la fricción y el desgaste de las superficies deslizantes de máquinas y dispositivos. Sin embargo, el uso industrial de algunos aditivos plantea en la práctica problemas de toxicidad, generación de residuos peligrosos y contaminación del aire, lo que ha conducido a legislar la prohibición de su empleo en la industria. Ante esta situación, se ha recurrido a la utilización de lubricantes sólidos pulverulentos de menor riesgo como aditivo de sustitución con resultados poco efectivos. El problema principal de estos polvos es que no se distribuyen bien en los aceites, ni su forma física es suficientemente homogénea. Después del descubrimiento de los fullerenos C_{60} , se llevaron a cabo varias tentativas y experimentos con estas nanoestructuras esféricas, con unos resultados indicadores de que serían buenos aditivos potenciales para las aplicaciones tribológicas.

Figura 1. Formas principales de partículas que se han observado a escala nanométrica: a) cubo-octaédricas, b) icosaédricas, c) decaédricas regulares pentagonales, d) decaédricas en estrella, e) decaédricas en estrella sin picos y f) decaédricas circulares.



Propiedades tribológicas de las nanopartículas de níquel

Basándose en el compartamiento favorable de los fullerenos, recientemente se ha informado de una serie de ensayos con resultados positivos de resistencia al desgaste y del coeficiente de fricción de superficies metálicas deslizantes, empleando como aditivo inocuo de un aceite lubricante la dispersión de nanopartículas de níquel³. Las nanopartículas se prepararon por medio de una microemulsión de sulfato de sodio, isopentanol, ciclohexano y agua. Después de mezclar a fondo estos componentes, se añadió una solución acuosa de nitrato de níquel, agitando el conjunto para mantener la estabilidad de la emulsión. Las nanopartículas, de color negro, producidas de esta manera se separaron de la emulsión por centrifugación, lavándolas seguidamente con etanol y acetona. El tamaño medio de las partículas separadas era de 10 nm de diámetro y su forma claramente esférica.

La evaluación de las propiedades tribológicas se llevó a cabo dispersando las nanopartículas en un aceite lubricante (500 SN), sometiendo la dispersión a ensayos de fricción y desgaste en un tribómetro de cuatro bolas a velocidad de 1.200 rpm. En la *figura 2* se muestra la variación de la huella del desgaste en función del tiempo de duración del ensayo en tres condiciones de la dispersión: a) sólo del aceite, b) del aceite + 0,2% de nanopartículas de níquel, y c) del aceite + 0,5% de nanopartículas de níquel. Los resultados reunidos en la *figura 2* indican que el desgaste de las partículas aumenta con el tiempo de duración de la prueba, pero es menor cuando el aceite contiene las partículas. Se demuestra así las buenas propiedades antidesgaste de las nanopartículas de níquel. Por lo que se refiere a la fricción en las mismas condiciones del ensayo anterior, se ha encontrado que el coeficiente de fricción empleando el aceite sólo, era mayor ($\approx 0,09$) que en los dos casos donde existían partículas dispersas de níquel (entre 0,07 y 0,075), como puede verse en la *figura 3*. La concentración óptima de las partículas en el aceite lubricante fue de 0,2%-0,5%, pero si se sobrepasaba este último porcentaje el coeficiente de fricción aumentaba. La conclusión de estos experimentos tribológicos es clara: la dispersión de las nanopartículas de níquel en un aceite lubricante constituye una buena solución como aditivo antidesgaste y antifricción de propiedades ecológicas.

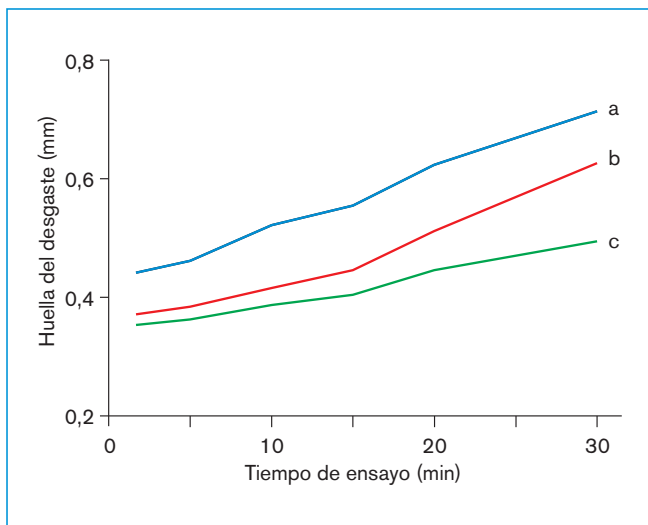


Figura 2. Variación del diámetro de la huella del desgaste con el tiempo de ensayo. Condiciones experimentales: a) sólo con aceite; b) con aceite + 0,2% de nanopartículas de Ni y c) con aceite + 0,5% de nanopartículas de Ni.

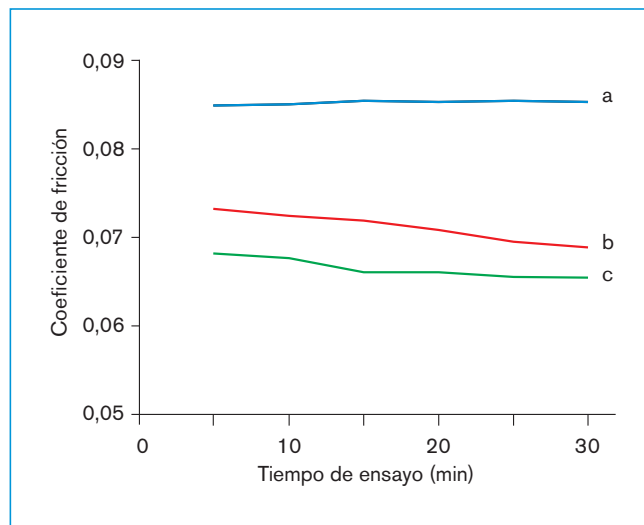


Figura 3. Variación del coeficiente de fricción con el tiempo de ensayo. (Condiciones experimentales: las mismas indicadas en la figura 2).

Célula fotoelectroquímica basada en nanopartículas

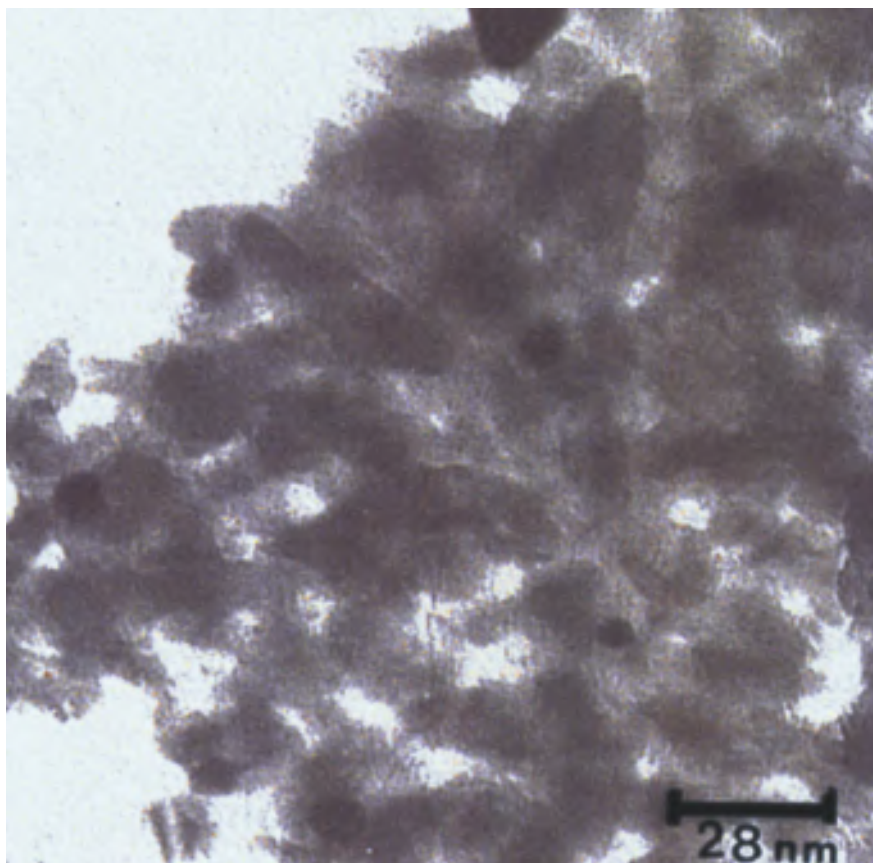
Como es sabido, las células fotovoltaicas (también conocidas como células solares) convierten directamente la luz solar en electricidad. Sin embargo, podrían imaginarse otros dispositivos de conversión solar que produjeran energía de la misma manera que lo hacen las plantas en los procesos de fotosíntesis. Las células solares convencionales funcionan según principios bastante diferentes a los que se originan en las plantas, salvo en las etapas iniciales de la exposición solar en las que ocurre la fotosíntesis. Según esto, una posibilidad muy interesante consistiría en imitar cuanto fuera posible el fenómeno de fotosíntesis para producir energía. Hasta ahora no se podía mantener la fotosíntesis continuamente bajo la acción solar, pero se ha descubierto que el mecanismo fotosintético funciona cuando se han incorporado moléculas coloreadas en el material receptor de la radiación.

Este hallazgo ha sido el punto de partida para que un investigador suizo haya inventado una clase de célula solar fotoelectroquímica completamente nueva, que está basada en los efectos de una capa de nanopartículas de dióxido de titanio y es similar, en parte, al concepto de fotosíntesis⁴. El dióxido TiO_2 es un material muy utilizado como pigmento de la pintura blanca en forma de cristalitos a escala de la micra, mientras que en la nueva célula las partículas de dióxido tienen un tamaño entre 10 y 80 nm y están recubiertas con una capa molecular de un tinte de color. Cuando la luz solar es absorbida por las moléculas

del tinte, se inicia el fenómeno de fotosíntesis y la generación de energía. El hecho de que haya que usar nanopartículas de TiO_2 es muy importante por las razones siguientes: a) para crear un área superficial suficiente con el fin de absorber una parte significativa de la radiación solar y así iniciar la conversión de la energía luminosa, y b) man-

tener un recorrido conductor continuo de cada molécula coloreada hasta el electrodo donde se dirigen los electrones. La eficiencia de esta célula no convencional es del orden del 10%, un valor inferior al de las células de silicio corrientes que está entre 13% y 18%. Se ha afirmado que las nuevas células fotoelectroquímicas ofrecen muchas

Figura 4. Partículas monocristalinas de platino de un sistema catalítico Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ usado en tubos de escape de automoviles.



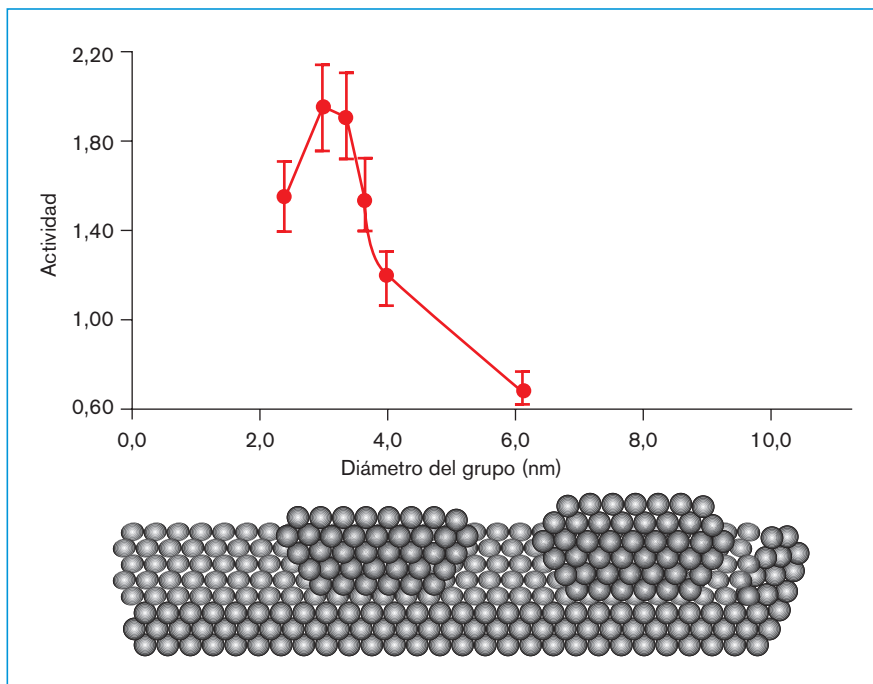


Figura 5. Efectos del tamaño de las agrupaciones de nanopartículas de oro sobre la actividad catalítica de oxidación del monóxido de carbono.

posibilidades de aumentar su eficiencia y reducir los costos de fabricación hasta límites muy satisfactorios de competitividad industrial.

Catalizadores y catálisis

En general, los catalizadores de interés práctico presentan áreas superficiales grandes, lo que obliga a preparar los materiales catalíticos en un estado de división extraordinariamente fino. La mayoría están formados por nanopartículas catalíticas activas de 1-20 nm distribuidas aleatoriamente en un retículo tridimensional poroso de dimensiones nanométricas o micrométricas de los poros. En la *figura 4* se presenta un ejemplo típico operativo en el tubo de escape de un automóvil, en el que las partículas de platino (Pt) del catalizador de 12 nm de diámetro están embebidas en un soporte poroso de alúmina (γ - Al_2O_3). Los catalizadores son componentes críticos que actúan de intermediarios para producir reacciones químicas específicas, facilitando la formación selectiva de productos y funciones deseables con rendimientos aceptables. Se puede afirmar que sin ellos muchas necesidades de la vida moderna no podrían satisfacerse. En realidad, los catalizadores son hoy en día el grupo más importante de los nanomateriales comerciales. Como ejemplo de la importancia económica de los procesos catalíticos en la industria de los EE UU, se ha publicado que una tercera parte del total de

los materiales del PIB americano ha sido involucrada en tales procesos durante alguna etapa de la cadena de producción⁵. Por estas y otras razones, la catálisis seguirá siendo un área importante de la nanotecnología, puesto que las soluciones a muchos problemas de recursos, utilización, energía y ecología necesitarán nuevos catalizadores de nanoestructuras apropiadas a los objetivos de cada aplicación.

Factores que influyen en los catalizadores

La naturaleza de las nanopartículas, como elemento activo de los fenómenos de catálisis, ha estimulado los esfuerzos dirigidos a desarrollar las herramientas adecuadas para su caracterización. De este modo, y con los avances nanotecnológicos, se ha obtenido un conocimiento detallado de los efectos de la composición, tamaño y estructura de las nanopartículas catalíticas sobre el rendimiento (actividad y selectividad) de los catalizadores. Se ha comprobado que el rendimiento es mucho mayor cuando los catalizadores se encuentran en forma nanoestructurada, debido a que las partículas a escala nanométrica presentan superficies activas elevadas por unidad de volumen y masa que aumentan su actividad. En la *figura 5* se muestran los efectos del tamaño de las nanopartículas catalizadoras. En este caso se trata de nanopartículas de oro (Au) usadas en la oxidación del monóxido de carbono a

bióxido que en condiciones normales de temperatura son muy activas. Sin embargo, los datos de la *figura 5* indican que su actividad depende mucho del tamaño, puesto que únicamente las de 2 a 3 nm tienen la mayor actividad. La composición y la estructura de las nanopartículas afectan también al rendimiento del catalizador.

Por otra parte, los avances en la síntesis de nuevos materiales y nanoestructuras están creando oportunidades interesantes para producir nanopartículas de catalizador todas del mismo tamaño y forma, así como de facilitar la generación de matrices porosas bien definidas como soporte catalítico de una gran variedad de materiales catalíticos⁶. En este sentido, los nanotubos de carbono ofrecen muchas ventajas como soporte de las nanopartículas metálicas, en particular cuando deliberadamente esas nanoestructuras tubulares se sintetizan formando conjuntos enmarañados sin ningún orden. Por ejemplo, las pruebas llevadas a cabo han puesto de manifiesto que las nanopartículas de iridio depositadas en ese tipo de conjuntos nanotubulares son mucho más eficientes en la descomposición de la hidracina que si el iridio se encuentra sobre un soporte convencional de alúmina. Este descubrimiento tiene un gran interés para su aplicación en los propulsores alimentados con hidracina de las naves espaciales⁷.

Referencias

1. Yacaman, M.J. y cols. *Structure Shape and Stability of Nanometric Sized Particles*, J.Vac. Sci. Technol., Julio/Agosto 2001, 1091.
2. Ijima, S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1, 1987, 357.
3. Quiu, S. y cols. *Preparation of Ni Nanoparticles and Evaluation of Their Tribological Performance as Potential Additives in Oils*, J. of Tribology, Vol. 123, 2001, 441.
4. Grätzel, M. *Photoelectrochemical Cells*, Nature, 414, 2003, 338.
5. Chemical Ind., Enero 2002, 22.
6. Bell, A.T. *The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis*, Science, Vol. 299, 2003, 1688.
7. De Jong, K.P. y Geus, J.W. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 42, 2000, 481.

AUTOR

Jesús Calvo Gómez

Ingeniero técnico industrial químico por la Escuela de Bilbao. Ha desarrollado una larga actividad profesional en la industria de materiales especiales y de las técnicas avanzadas de fabricación. Miembro emérito de la American Vacuum Society (AVS), tiene publicados diversos artículos de su especialidad en revistas técnicas extranjeras y nacionales, incluida *Técnica Industrial*. Actualmente, su ámbito de interés tecnológico está centrado en la preparación y aplicaciones de las micro y nanoestructuras.