

# *Propiedades y aplicaciones de los nanomateriales*

## Tema 3

1



Tema 3: *Propiedades y aplicaciones de los nanomateriales*

- 3.1 Aplicaciones*
- 3.2 Propiedades eléctricas: baterías ión litio*
- 3.3 Propiedades magnéticas*
- 3.4 Comportamiento mecánico*
- 3.5 Actividad catalítica*

2

- ☒ La investigación y producción de nanomateriales ⇒ área de continuo crecimiento
- ☒ Elevado interés en este desarrollo de este tipo de investigación:
  - 8.6 billones \$ en 2004
  - Incremento en publicaciones y patentes

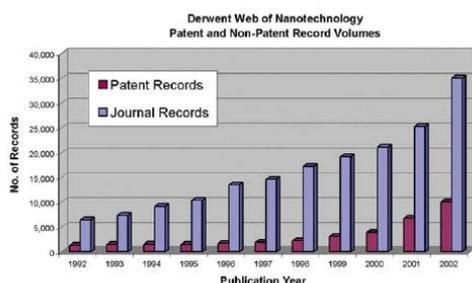


Fig.1 The growth in the number of patents and journal publications on nanotechnology<sup>2</sup>.

- ☒ El objetivo principal ⇒ *mantener el flujo constante actual de los descubrimientos relacionados con nuevas propiedades y capacidades de estos materiales*

3

- ☒ Investigación de gran importancia en el sector comercial ⇒ una ligera ventaja en la aplicación de los productos supone la sostenibilidad de la empresa.
  - El uso de nanomateriales se está incrementando y supone ganar cuota de mercado
- ☒ La preparación de materiales a escala nanométrica
  - No implica necesariamente una aplicación práctica
  - Posibilidad potencial de exhibir algunas aplicaciones muy interesantes
- ☒ Material objeto de estudio:
  - Los materiales en la escala de 1-250 nm se encuentran entre los efectos cuánticos de átomos y moléculas y las propiedades en masa de los materiales.
  - Las propiedades físicas están controladas por fenómenos que tienen sus dimensiones críticas en la nanoescala.
- ☒ Objetivo de investigación
  - Fabricar y controlar la estructura de las nanopartículas
  - Influir en las propiedades resultantes y diseñar materiales con propiedades deseadas

*Existe un amplio rango de aplicaciones en el que el tamaño físico de la partícula puede proporcionar unas propiedades mejoradas*

4

Table 1 Characteristic lengths in solid-state science model<sup>10</sup>.

Field	Property	Scale length
Electronics	Electronic wavelength	10-100 nm
	Inelastic mean free path	1-100 nm
	Tunneling	1-10 nm
Magnetics	Domain wall	10-100 nm
	Spin-flip scattering length	1-100 nm
Optics	Quantum well	1-100 nm
	Evanescent wave decay length	10-100 nm
	Metallic skin depth	10-100 nm
Superconductivity	Cooper pair coherence length	0.1-100 nm
	Meisner penetration depth	1-100 nm
Mechanics	Dislocation interaction	1-1000 nm
	Grain boundaries	1-10 nm
	Crack tip radii	1-100 nm
	Nucleation/growth defect	0.1-10 nm
	Surface corrugation	1-10 nm
Catalysis	Surface topology	1-10 nm
Supramolecules	Kuhn length	1-100 nm
	Secondary structure	1-10 nm
	Tertiary structure	10-1000 nm
Immunology	Molecular recognition	1-10 nm

Crecimiento de actividades comerciales

- ☒ Producción industrial de nanomateriales ⇒ principio del siglo XX (*carbon black* y humo de sílice).
- ☒ Comercialización de nanomateriales ⇒ últimos 10 años ⇒ industrias de electrónica y optoelectrónica.
  - Desarrollo y funcionalización de las industrias
  - Fabricación de productos cada vez más pequeños

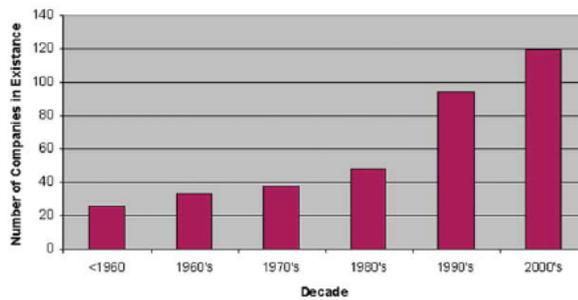


Fig. 4 Growth in number of nanomaterials companies<sup>17-19</sup>.

- ☒ Existen unas 320 compañías que producen nanomateriales en formas muy variadas, de ellas unas 200 producen nanopartículas

Table 2 The primary material product types and primary market focuses of nanomaterials companies <sup>17-19</sup>.

Type of product	Number	Primary market focus	Percentage
Nanoparticles	160	Medical/pharmaceutical	30%
Nanotubes	55	Chemicals and advanced materials	29%
Nanoporous materials	22	Information and communication technology (ICT)	21%
Fullerenes	21	Energy	10%
Quantum dots	19	Automotive	5%
Nanostructured materials	16	Aerospace	2%
Nanofibers	9	Textiles	2%
Nanocapsules	8	Agriculture	1%
Nanowires	6		
Dendrimers	5		
Total	321		

- ☒ Amplio número de aplicaciones:
  - ☐ Herramientas de corte ⇒ mejor rendimiento y tiempo de uso
  - ☐ Compuestos para pulido y chapeado ⇒ disminución de defectos
  - ☐ Medios de grabación magnética ⇒ almacenamiento de alta densidad
  - ☐ Catalizadores de automóvil
  - ☐ Filtros solares

Table 4 A selection of current and future applications using nanoparticles.

Area	Under development	Being introduced	Well established
Power/Energy	Dye-sensitized solar cells using TiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> storage using metal hydrides Improved anode and cathode materials for fuel cells Thermal control fluids using Cu	Nanocrystalline Ni and metal hydrides for batteries Environmental catalysts, ceria in diesel	Automotive catalysts
Healthcare/medical	Nanocrystalline drugs for easier absorption Inhalable insulin Nanospheres for inhaling drugs currently injected using biocompatible Si Bone growth promoters Virus detection using quantum dots Anticancer treatments Magnetic particles for the repair of the human body with prosthetics or artificial replacement parts Antioxidant drugs based on fullerenes	Molecular tagging using CdSe quantum dots Drug carriers for drugs with low water solubility Coatings for implants such as hydroxyapatite Marker particles for use in assays	Ag-based antibacterial wound dressings, ZnO fungicide Au for biolabeling and detection Magnetic resonance imaging contrast agents using superparamagnetic Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sunscreens using ZnO and TiO <sub>2</sub>
Engineering	Improved thermal barrier coatings Spark plugs using nanoscale metal and ceramic powders Nanoporous silica based on aerogels for high-efficiency insulators Controlled delivery of herbicides and pesticides Improved moisture barrier films for packaging Chemical sensors Molecular sieves	Abrasion-resistant coatings using alumina, Y-Zr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nanoclay reinforced polymer composites Lubricant/hydraulic additives: Cu MoS <sub>2</sub> Pigments Improved scratch-resistant coatings Self-cleaning glass using TiO <sub>2</sub> Propellants using Al	Structural enhancement of polymers and composites Thermal spray coatings based on TiO <sub>2</sub> , TiC-Co, etc. Nanostructured Al alloys incorporating nanoparticles Inks: conducting, magnetic, etc. using metal powders Processing catalysts Cutting tool bits: WC, TaC, TiC, Co Automotive tires

Table 4 A selection of current and future applications using nanoparticles.

Consumer goods		Anticounterfeit devices Nano-starch-based adhesives for cardboard packaging	Packaging using silicates Glass coatings for antiglare, antimisting mirrors using TiO <sub>2</sub> White goods with easy-clean coatings Ski wax Sports goods: tennis balls, rackets using nanoclays Water/stain-repellent textiles
Environmental	More sensitive sensors Environmentally friendly antifouling paints and coatings Soil remediation using Fe	Alumina fibers for water treatment Photocatalyst water treatments using TiO <sub>2</sub> Pollution-destroying paints using TiO <sub>2</sub>	Tiles coated using alumina and other sanitary ware Self-cleaning glass using nanostructured coatings based on TiO <sub>2</sub> Anti-reflection coatings
Electronics	EMI shielding using conducting and magnetic materials Electrically conductive plastics  Light-emitting Si LED nanoparticles for displays Electronic circuits, nonvolatile random access memory (NRAM) using Cu, Al Display technologies including field-emission devices using conducting oxides and carbon nanotubes	Ferrofluids using magnetic materials  Optoelectronics devices such as switches using rare-earth-doped ceramics Smaller multilayer capacitors (MLCs) using Ni and Cu nanopowders Conductive coatings and fabrics using rare-earth-doped ceramics Nanoscale magnetic particles for high-density data storage	Chemical-mechanical planarization alumina, ceria Coatings and joining materials for optical fibers based on Si

Table 3 Estimated global production rates for various nanomaterials and devices, based on international chemical journals and reviews (2003-2004) and market research (2001). Rates are intended for guidance only, as validated numbers are commercially confidential.

Application	Material/device	Estimated production rates (tonnes/annum)		
		Present	2005-2010	2011-2020
Structural	Ceramics, catalysts composites, coatings, thin films, powders, metals	10	10 <sup>3</sup>	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>
Skincare products	Metal oxides (TiO <sub>2</sub> , ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>3</sup> or less
Information and communication technology (ICT)	Single-walled nanotubes, nanoelectronics, optoelectronic materials (TiO <sub>2</sub> , ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), organic light-emitting diodes (OLEDs)	10	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup> or more
Biotechnology	Nanoencapsulates, targeted drug delivery, biocompatible materials, quantum dots, composites, biosensors	less than 1	1	10
Instruments, sensors, characterization	Microelectromechanical systems (MEMS), nanoelectromechanical systems (NEMS), scanning probe microscopy (SPM), dip-pen lithography, direct-write tools	10	10 <sup>2</sup>	10 <sup>2</sup> -10 <sup>3</sup>
Environmental	Nanofiltration, membranes	10	10 <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>

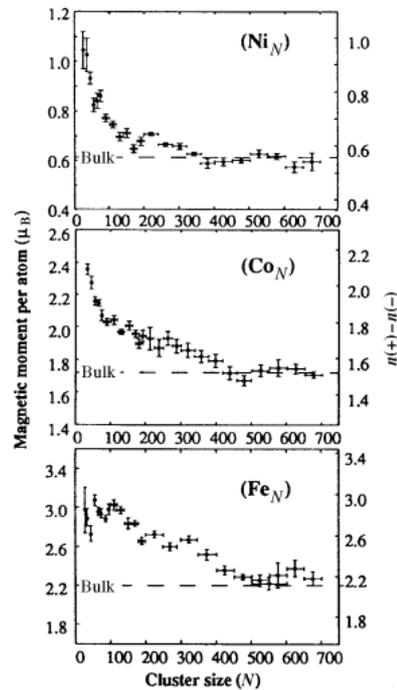
- ⊗ Las partículas a nanoescala ⇒ comportamiento inusual vs. partículas en masa
  - Efectos de un tamaño finito en el que las bandas electrónicas dan paso a los orbitales moleculares, así como disminución de tamaño
  - Efectos superficie/interface.
  
- ⊗ La relación superficie/interface condiciona las propiedades magnéticas
  - En una partícula a nanoescala la relación de átomos en superficie/masa es alta (~ 50% para un diámetro de 3 nm) ⇒ efectos superficie/interface puedan dominar las propiedades magnéticas.
  - Las partículas pequeñas presentan cantidades macroscópicas de materia en superficie: 10 mg de partículas de Co de 3 nm contienen 5 mg en superficie.
  
- ⊗ Entre efectos superficie/interfaciales se distinguen:
  - ① La ruptura de la simetría en la superficie o interface origina cambios → de estructura de bandas, coordinación de átomos y constantes de red
  - ② La transferencia electrónica entorno/carga en la interface → con ligandos, otros metales, aislantes y semiconductores

26

- ⊗ Estudio de clusters de átomos en fase gaseosa ⇒ conocimiento considerable de los efectos del tamaño de partícula sobre las propiedades magnéticas.
- ⊗ Cluster estudiados:
  - Metales de transición *3d* (Fe, Co, Ni)
  - Metales de transición *4d* (Rh)
  - Tierras raras (Gd, Tb)
- ⊗ Para los metales de transición *3d* mostraron un comportamiento superparamagnético, con una mejora de los momentos magnéticos por átomo de un 30-40 %.
  - Cambios en la coordinación atómica, simetrías y/o constantes de red.
- ⊗ Los cluster de  $Rh_n$  ( $n = 9 - 31$ ), un metal *4d*, son ferromagnéticos
  - Se asocia al efecto superficial de una coordinación reducida y simetría icosaédrica
- ⊗ **Los cambios observados se deben en última instancia al muy pequeño tamaño de la partícula**
- ⊗ Si se incorporan clusters de  $Pd_{561}$  a compuestos clusters,  $Pd_{561}Phen_{36}O_{200}$ , se encuentra un comportamiento paramagnético
 

*¿Por qué estos cluster no son ferromagnéticos como los de Pd?*

27



28

- ⊗ la banda  $d$  de un conjunto de átomos de metales de transición es menor en la superficie que en la masa.
  - El número de coordinación para cada átomo es menor que en el interior de la masa.
  - Se origina una elevada densidad de estados y una mejora del magnetismo
- ⊗ Los momentos magnéticos se mejoran en un 10-30 % respecto a los valores de masa en las superficies de los elemento ferromagnéticos **Fe, Ni, Co**.
- ⊗ En la superficie (001) del **Cr** se alcanza una transición de fase ferromagnética, con una mejora en el momento magnético de  $3 \mu_B$  comparado con su valor en masa (antiferromagnético en la naturaleza)
- ⊗ Capas delgadas de Fe, Ni y Co muestran mejoras del momento magnético en la superficie de un 30 %, 20 % y 150 %, respectivamente.
- ⊗ Las interfaces o pequeñas partículas tienen cambios significativos de la constante de red en relación con la calculada en masa.
  - Disminución del valor de  $T_c \Rightarrow$  vg. co-depositado de partículas de **Ni** con  $\text{SiO}_2$
  - Una red expandida de cromo pudiera alcanzar un ferromagnetismo.

29

- ⊗ La interface de un metal adyacente perturba la banda d.
  - Cobre sobre níquel origina una disminución del momento por átomo de Ni.
  - Fe próximo a Ag observa una mejora en el momento magnético
- ⊗ En el caso del compuesto  $[\text{MgFe}_2]\text{Fe}$ , ocurre una donación de electrones desde  $\text{MgFe}_2$ , que rodean a las partículas de hierro.
  - La disminución del momento magnético es mayor para las partículas más pequeñas  $\Rightarrow$  mayor fracción superficie/interface de átomo de hierro

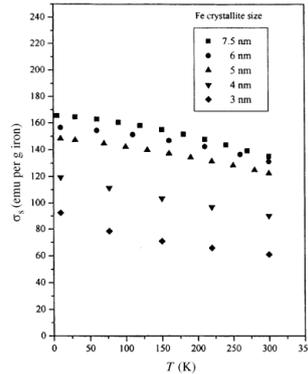


FIGURE 6.33 Saturation magnetization versus temperature for different-sized iron crystallites in the  $[\text{MgFe}_2]\text{Fe}$  system. For bulk iron,  $\sigma_s = 220 \text{ emu g}^{-1}$ . Reprinted with permission from D. Zhang et al, *Phys. Rev. B*, 1998, 58, 14167, American Physical Society.

30

- ⊗ Se puede constatar que un importante efecto interfacial es la interacción de electrones entre materiales adyacentes
  - El parámetro relevante es la electronegatividad de las dos sustancias
- ⊗ En muchos casos, las partículas muestran una capa inactiva en su superficie en la que la magnetización se reduce a cero.
  - Si la capa es de un espesor constante (independientemente del tamaño de la partícula)  $\Rightarrow$  la magnetización es inversamente proporcional al diámetro.

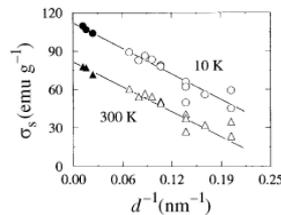


FIGURE 6.34 Saturation magnetization versus inverse mean particle diameter for  $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$  particles prepared by aerosol spray pyrolysis (solid symbols) and aqueous phase precipitation (open symbols). The lines are guides for the eye. From *Aerosol Science & Technology*: "Aerosol Spray Pyrolysis Synthesis of Magnetic Manganese Ferrite Particles". 19, 453–467. Copyright 1993. Cincinnati, OH. Reprinted with permission.

- ⊗ En las nanopartículas, se miden valores de coercitividad muy superiores a los encontrados para las partículas en la masa

31

- ☒ *Metales nanocristalinos* ⇒ estructuras con un tamaño de grano promedio inferior a 100 nm

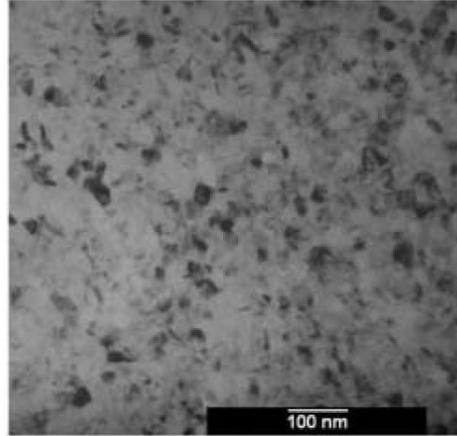


Fig. 1 Transmission electron micrograph of a 20 nm nc-Cu sample synthesized by inert gas condensation. (Courtesy of K. Zhang, Northwestern University.)

32

- ☒ El comportamiento mecánico de un metal nanocristalino de alta densidad se caracteriza por:
  - ☐ Una mejora significativa del campo de carga
  - ☐ Una limitada elongación extensible
- ☒ *¿Cuál sería el comportamiento de dislocación a escala nanométrica?*
  - ☐ La deformación plástica es imposible para pequeños tamaños de grano
  - ☐ La limitada ductibilidad es una propiedad intrínseca de los materiales nanométricos
- ☒ La operación que origina las dislocaciones es dependiente del tamaño de grano:
  - ☐ Existe una escala de longitud crítica por debajo de la cual las fuentes no pueden operar
  - ☐ Por ejemplo, en metales de simetría cúbica centrada en las caras (fcc), se estima que el tamaño de grano crítico cae en el rango de 20-40 nm
  - ☐ Los granos nanocristalinos ofrecen un limitado espacio ⇒ limita los mecanismos de multiplicación intragranular

33

- ☒ La plasticidad es predominantemente el resultado de una actividad de dislocación
- ☒ En metales nanométricos, la dislocación se acumula en los límites de grano (LG) ⇒ *Aumenta la fuerza al disminuir el tamaño de grano*
  - A mayor refinamiento de grano, la actividad de dislocación resulta muy difícil
- ☒ Al aumentar la fracción de volumen de las interfaces ⇒ los procesos de límites de grano son más efectivos
  - A veces el material es más blando con un posterior decrecimiento del tamaño de grano

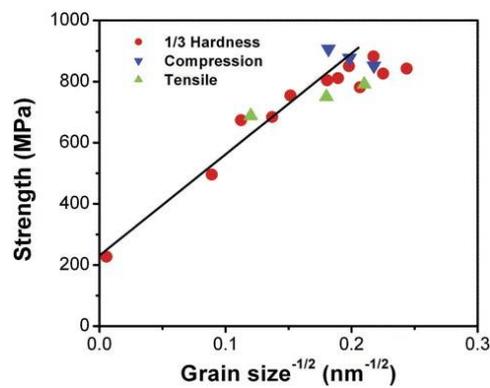


Fig. 2 Hall-Petch plot (yield strength versus inverse square root of the average grain size) for Cu. Yield strengths obtained from tension, compression, and hardness tests on nc-Cu synthesized by various methods are shown.

- ⊗ Aún cuando no se observe plasticidad de dislocación, se puede considerar la posibilidad de mecanismos de acomodación de LG:
  - Deslizamientos de LG
  - Elongaciones de átomos a lo largo del eje de tensión
- ⊗ Las velocidades de tensión asociadas a estos procesos son proporcionales al coeficiente de difusividad de LG e inversamente proporcional al diámetro de grano
  - Por ejemplo, solamente a altas temperaturas se observa la deformación por estos mecanismos en materiales policristalinos
- ⊗ En materiales nanocristalinos se espera que tales mecanismos basados en la difusión puedan ser activos a temperatura ambiente
  - La posibilidad de que los coeficientes de difusividad de LG sean más altos en los materiales nanocristalinos
  - La elevada proporción de átomos afectados por LG (5-10 % de átomos en una muestra con tamaño de grano promedio de 20 nm)

36

- ⊗ La utilización de plataformas computacionales ⇒ posibilidad de simular muestras con multimillones de átomos
  - Es posible simular estructuras nanocristalinas tridimensionales con tamaños de grano del mismo orden del que puede ser obtenido experimentalmente
- ⊗ Las muestras obtenidas por simulaciones atómicas se utilizan para estudiar el comportamiento de deformación
  - Comparar los resultados con los datos de carga-tensión obtenidos experimentalmente

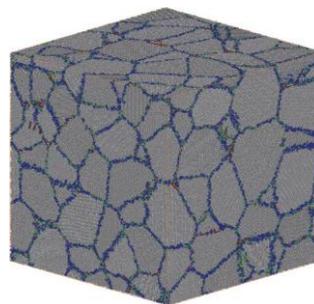
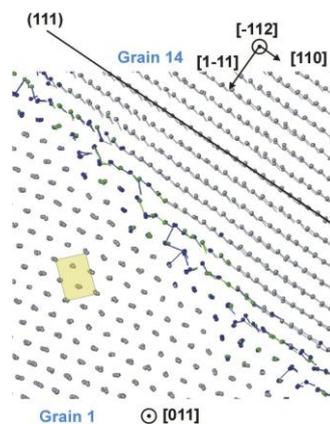


Fig. 3 Computational nc-Ni with a mean grain size of 10 nm using local crystallinity as color code: gray – fcc; red – hcp; green – non-12-coordinated; and blue – other 12-coordinated. (Reprinted with permission from<sup>18</sup>. © 2002 American Association for the Advancement of Science.)

37

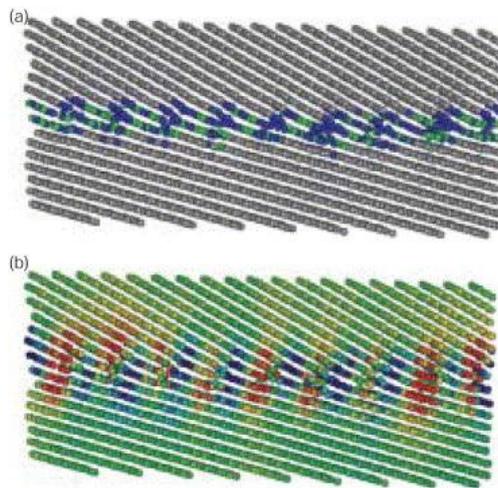
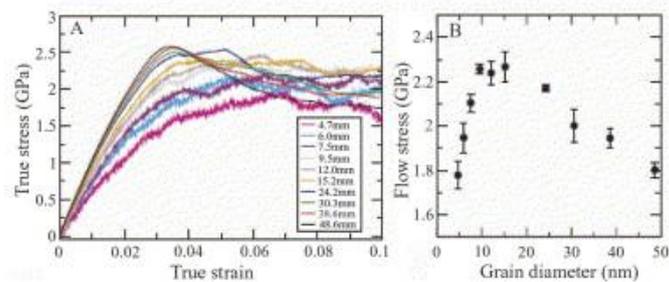


Fig. 4 Section of a GB with a 28° misorientation visualized with (a) local crystallinity color code, and (b) hydrostatic pressure (red = 2 GPa compression, blue = 2 GPa tension).

38



- ☒ Las simulaciones atómicas junto con los datos experimentales demuestran:
  - ➔ En los metales nanocristalinos el volumen de activación es menor y la sensibilidad a la velocidad de tensión es diez veces mayor
- ☒ Modelos analíticos:
  - ☒ Las fuentes de dislocación en los LG tienen una longitud proporcional al límite de grano
  - ☒ Las dislocaciones son consecuencia de concentraciones de tensión en los LG

39

- ☒ Los catalizadores se utilizan ampliamente en la producción a gran escala de productos químicos y farmacéuticos. (vg. procesado de la gasolina, tecnologías medioambientales)
- ☒ Se estima que más del 20 % del producto nacional bruto de los países industrializados conlleva de un modo u otro el empleo de catalizadores.
  
- ☒ *Catálisis heterogénea*
  - ➔ las moléculas adsorbidas reaccionan de forma catalítica sobre la superficie del sólido activo.
  - ➔ Muchos de los catalizadores heterogéneos utilizados hoy en día en la industria emplean nanopartículas (1-10 nm).
- ☒ ¿Por qué usar nanopartículas?  
*Aumenta el área de contacto entre el material activo del catalizador y el gas o líquido que los rodea.*
  
- ☒ Desafíos tecnológicos y científicos:
  - ➔ Comprender cómo la composición y estructura atómica a escala
  - ➔ Sintetizar esas partículas con el máximo control sobre la composición y la estructura.

40

- ☒ *Las propiedades catalíticas de un material están drásticamente influenciadas por el tamaño de partícula.*
  - ➔ En 1987 se demostró que partículas de **Au** < 5 nm actúan de forma efectiva como catalizadores.
  
- ☒ Las propiedades catalíticas inusuales de las nanopartículas de **Au** ha despertado el interés en buscar una explicación a este fenómeno inesperado y a las reacciones químicas que catalizan.
  - ➔ Efectos de tamaño cuántico
  - ➔ Transferencia de carga desde y hacia el soporte
  - ➔ Emisión de oxígeno desde y hacia el soporte
  - ➔ Estado de oxidación del Au
  - ➔ Función que desempeñan átomos de Au con bajo número de coordinación en las nanopartículas.

41

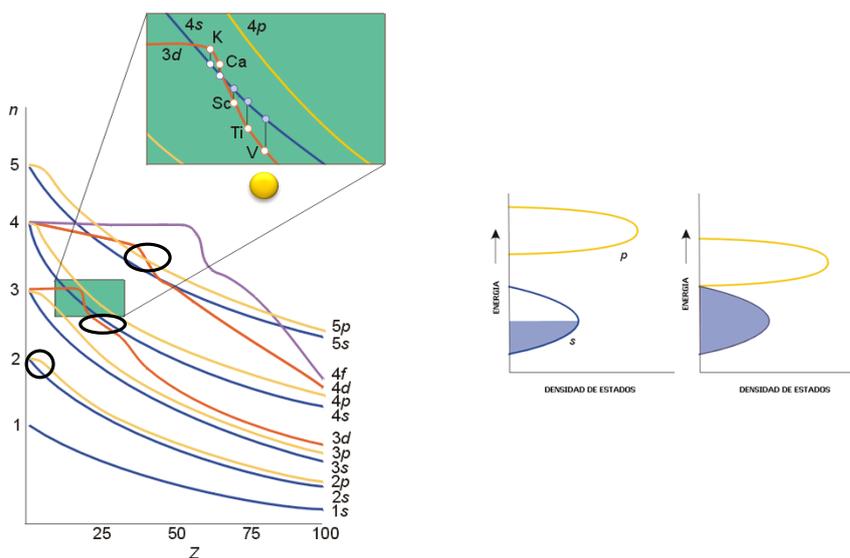
Reactividad del Au y de las nanopartículas de oro

- ☒ La capacidad de una superficie metálica de formar enlaces con un gas es una medida de lo noble que es.
- ☒ El **carácter noble** se asocia con la capacidad de la superficie metálica a oxidarse.

<b>Cr</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>
		-6,30	-5,07	-3,90	-2,51
<b>Mo</b>	<b>Tc</b>	<b>Ru</b>	<b>Rh</b>	<b>Pd</b>	<b>Ag</b>
-7,48		-4,62	-4,03	-1,20	-0,65
<b>W</b>	<b>Re</b>	<b>Os</b>	<b>Ir</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>
-8,62			-4,65	-2,17	+0,54

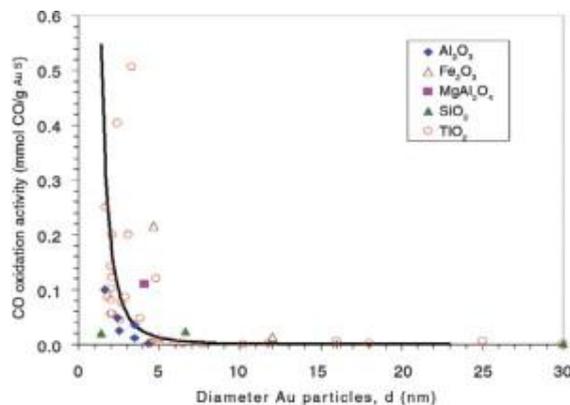
Energía de quimisorción disociativa para el oxígeno sobre superficies de metales de transición respecto a la molécula en vacío.

- ☒ Las tendencias observadas se explican al considerarse el enlace químico que se forma como resultado del acoplamiento de los estado de valencia del O y los estados *d* de los metales en el denominado **modelo de bandas-d**.



☒ Consideraciones:

- ➔ La energía de los estados  $d$  del Au es demasiado baja para interactuar con los estados  $p$  del O.
- ➔ La oxidación del CO es una de las reacciones químicas en las que las nanopartículas de Au son muy buenos catalizadores, incluso a temperatura ambiente.

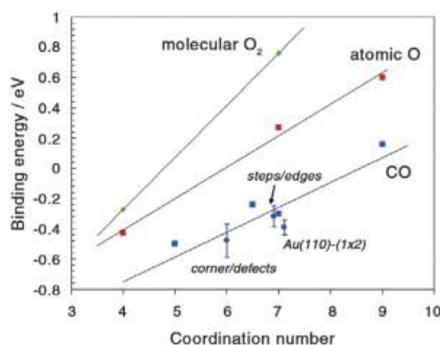


Actividades catalíticas (en mmol/g Au s) para la oxidación de CO a 273 K en función del tamaño de partícula de Au y diferentes soportes materiales. La línea sólida muestra el la fracción calculada de átomos localizados en las esquinas de las nanopartículas en función del diámetro para partículas de forma uniforme siendo ésta la mitad de un cubo octaédrico.

44

☒ Mecanismo de oxidación de CO:

- ➔ Se puede describir mediante dos posibles rutas:
  - ☒ La disociación de O<sub>2</sub> antes de reaccionar con CO para dar CO<sub>2</sub>
  - ☒ La reacción molecular de O<sub>2</sub> y CO.
- ➔ La superficie de la partícula es muy importante, pues tanto O<sub>2</sub>, O como CO se han de adsorber sobre los clúster de átomos.
- ☒ Resulta ser influyente el número de coordinación para los átomos de Au que han de enlazarse a O<sub>2</sub>, O ó CO.

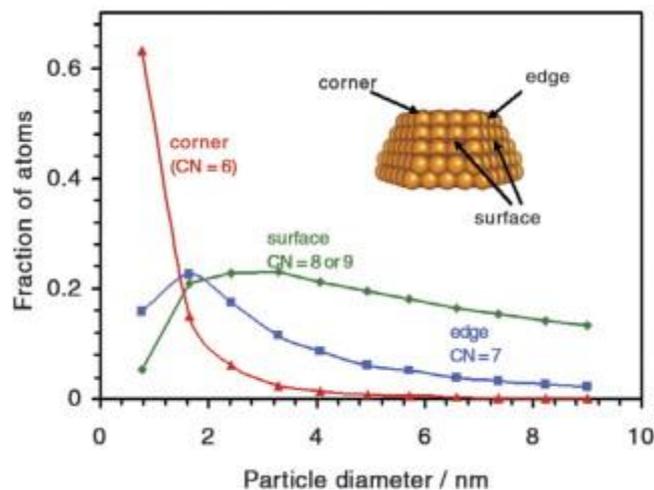


Relación entre las energías de enlace para O<sub>2</sub>, O, y CO sobre Au y el número de coordinación de los átomos de Au en diferentes superficies y clusters.

45



- ⊗ Coordinación de los átomos de **Au** en un empaquetamiento compacto:
  - ➔ En superficie se rodean nueve átomos vecinos
  - ➔ En los escalones de la superficie la coordinación es de siete átomos
  - ➔ En las esquinas de una pequeña partícula se puede reducir a solamente 3 ó 4 átomos.
  
- ⊗ Las partículas más pequeñas tienen un mayor número de átomos de Au con bajo número de coordinación, que se colocan en las aristas y más específicamente en las esquinas de las partículas.
  
- ⊗ Los **átomos con bajo número de coordinación** son capaces de enlazarse a CO y oxígeno ➔ permiten la reacción catalítica.
  - ➔ Barreras energéticas son pequeñas
  - ➔ Los intermedios y CO<sub>2</sub> que se forman están unidos débilmente

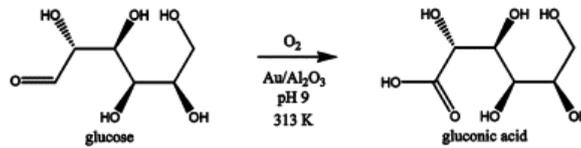


Fracciones calculadas de átomos de Au en las esquinas (rojo), aristas (azul), y caras del cristal (verde) – en partículas uniformes que se forman por la mitad superior de un octaedro truncado –, en función del diámetro de la partícula de Au.

- ⊗ La actividad catalítica aumentará con el número de átomos con baja coordinación existente en las partículas, y no con el área.
- ⊗ Las peculiares características de las nanopartículas de Au como catalizadores, son muy interesantes → nuevos objetivos:
  - Preparación de éstas en formas que sean estables durante largos periodos de tiempo.
  - Extender esta investigación a otro tipo de materiales catalíticos.

Aplicaciones de las nanopartículas de Au como catalizadores

- ⊗ Ventaja potencial: bajo coste y estabilidad de precio de este metal noble en comparación con el Pt.
- ⊗ **Procesos químicos:** preparación del ácido glucónico, el glicolato de metilo ó el monómero del acetato de vinilo.



Conversión de glucosa a ácido glucónico en una solución acuosa alcalina

Catalyst	VAM space-time yield (g l <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )*	VAM selectivity (%)*
Pd	124	94.7
Au-Pd	594	91.6
Pd/KOAc	100	95.4
Au-Pd/KOAc	764	93.6

\*Fixed bed performance after 40 hours on stream. Test conditions: 438 K, 115 psig with feed of ethene, acetic acid, oxygen, and nitrogen.

### ☒ Control de contaminación ambiental

- Catalizadores muy activos a la oxidación de muchos componentes ambientales a baja temperatura, particularmente CO y compuestos de mal olor que contienen nitrógeno, como la trimetilamina.
- También se ha descrito el uso con éxito de nanopartículas Au-Pd en la hidroclicación de tricloroeteno, un contaminante común del agua.

### ☒ Celdas combustibles

- Las nanopartículas de Au sobre óxido pueden utilizarse para catalizar la producción de hidrógeno a partir de CO y vapor de agua:



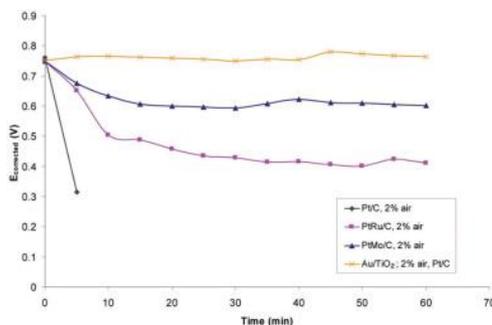
- El CO remanente de esta reacción reversible ha de ser retirado para evitar el envenenamiento del catalizador de Pt de la celda. Los catalizadores de Au se han mostrado ser efectivos para este uso.

### ☒ Sensores

- Se han desarrollado sensores para varios gases, entre otros el CO y NO<sub>x</sub>.
- También es prometedor su uso como sensores de cambio de color utilizados para monitorizar componentes de líquidos corporales.

50

## Bibliografía



Comparación de resultados de tolerancia de CO para celdas combustible tipo PEM que se alimentan con hidrógeno que contiene 1000 ppm de CO.

Pérdidas de rendimiento para cuatro tecnologías diferentes de catalizadores de celdas combustibles PEM

System	Performance loss (mV)	Performance loss (%)
Pt/C	>500	>67
PtRu/C	399	45
PtMo/C	147	20
Pt/C + Au/TiO <sub>2</sub>	0	0

\*Reproduced by permission of Mintek, the copyright holder.

51

- M.J. Pitkethly, *Nanotoday*, (diciembre 2004) 20.
- C. Jiang, E. Hosono, H. Zhou, 1(4) *Nanotoday* (2006) 28.
- “*Nanoscale Materials in Chemistry*”, Ed. K.J. Klabunde, John Wiley & Sons, (2001) 212.
- H. van Swygenhoven, J. Weertman, 9(5) *Materials Today* (2006) 24.
- B. Hvolbaek, T. V. W. Janssens, B. S. Clausen, H. Falsig, C.H. Christensen, J.K. Nørskov, 2(4) *Nanotoday* (2007) 14.
- D.T. Thompson, 2(4) *Nanotoday* (2007) 40.