



Formación de partículas nanométricas en soluciones sobresaturadas

CARLOS LUNA CRIADO*, RAQUEL MENDOZA RESÉNDEZ**

Una de las aventuras más desafiantes de la ciencia moderna, y de mayor relevancia tecnológica, es la exploración y comprensión de los fenómenos asociados a los materiales cuando sus dimensiones se encuentran dentro del rango de unos pocos nanómetros. Dicho estudio ofrece una oportunidad excepcional de examinar comportamientos cooperativos y efectos cuánticos, de tamaño y de superficie, los cuales aparecen combinados en estos sistemas para dar lugar a propiedades no observadas en otros materiales y que satisfacen muchas exigencias de diversos campos tecnológicos, incluyendo la fotónica, la electrónica, el almacenamiento de energía e información, el diseño de sensores y la incipiente *nanomedicina*.¹

La producción natural o sintética de estos materiales, y de otras estructuras sofisticadas, puede llevarse a cabo con extraordinaria eficacia mediante su precipitación en soluciones sobresaturadas. Este fenómeno ha sido decisivo para el desarrollo de la vida desde sus orígenes, y la comprensión de sus fundamentos es esencial para el entendimiento de muchos procesos geológicos y bioquímicos, tales como la precipitación de rocas sedimentarias químicas² y la biomineralización de magnetosomas, huesos, conchas y caparazones.³

El gran éxito de esta vía de preparación radica en su sorprendente versatilidad, tanto para generar materiales con infinidad de composiciones y caracteres distintos, como para controlar con precisión la cinética de los procesos involucrados. Estos factores conducen a la producción de materiales cuyas características (uniformidad, tamaño, morfología, composición, estructura interna, fase cristalina, naturaleza de su superficie, estado de agregación, etc.) pueden modificarse para satisfacer los requerimientos específicos de numerosas funciones biológicas y usos fundamentales y prácticos. Sin embargo, a pesar de los logros experimentales alcanzados y del continuo avance en el conocimiento de los principios que originan este fenómeno, algunos aspectos relacionados no se han esclarecido por completo. De este modo, nuestra capacidad de establecer cuáles son los sutiles compromisos entre las condiciones termodinámicamente estables y las circunstancias cinéticamente favorables que originan la formación de cristales nanométricos sigue siendo bastante limitada. A este respecto, la naturaleza nos puede enseñar mucho acerca del control de la

* Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, UANL.
cluna_uanl@hotmail.com

** Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL.
mendozaresendez@hotmail.com

nucleación y el crecimiento de cristales, de la adsorción de ligandos y de los procesos de autoensamblaje a escala molecular y supramolecular.

En este estudio se revisan los aspectos fundamentales de la formación de partículas nanométricas en soluciones sobresaturadas, tomando en consideración la aproximación a este fenómeno dada por la teoría clásica de la nucleación homogénea. Asimismo, se muestran algunos de los resultados obtenidos recientemente en la preparación de nanopartículas cristalinas a modo de ejemplos ilustrativos.

Precipitación en soluciones homogéneas y la teoría clásica de la nucleación

Para caracterizar el nivel de sobresaturación de una solución, resulta conveniente introducir el parámetro adimensional $\beta = a/a_0$, definido como la actividad real del soluto y su actividad en el equilibrio en la solución. Para soluciones suficientemente diluidas, a y a_0 pueden sustituirse en esta relación por la concentración del soluto, C , y la concentración crítica de solubilidad del sistema, C_{Sol} , de modo que $\beta = C/C_{Sol}$. Si $\beta = 1$, diremos que la solución ha alcanzado su saturación, y si $\beta > 1$, diremos que la solución está sobresaturada.

La sobresaturación de una solución puede inducirse controladamente mediante la variación de la concentración crítica de solubilidad del sistema con respecto a un determinado soluto, C_{Sol} , a través de la modificación de la naturaleza del solvente, de la temperatura o del pH de la solución, la aplicación de altas presiones o la adición de otro soluto,^{4,5} o mediante el aumento de la concentración de las especies en solución, C , a través de la evaporación del solvente o mediante la generación *in situ* de dichas especies a través de reacciones químicas.^{4,5} En este último caso, sin duda el más utilizado en la preparación de partículas nanométricas y el que consideraremos a continuación, el nivel de sobresaturación y su evolución con el transcurso del tiempo pueden contro-

larse por medio de la modulación de la cinética de las reacciones químicas involucradas con, por ejemplo, el cambio de las concentraciones y naturaleza de los reactivos, la temperatura o el pH de la solución, o la presencia de impurezas, ligandos u otras sustancias foráneas.

La precipitación de partículas en soluciones homogéneas puede explicarse en el contexto de las teorías de la nucleación.^{4,7} En éstas se estudia el proceso de la *nucleación*, aquél que ocurre en la etapa inicial donde una fase se transforma en otra más estable. En este proceso se generan, espontáneamente, dentro de la fase de partida, los primeros indicios de la fase nueva en forma de pequeños núcleos o embriones.

En el transcurso subsiguiente de la transformación, estos núcleos son lugares preferentes de crecimiento de la fase emergente. En el caso de las soluciones sobresaturadas, la fase inicial son las especies primarias en solución y la nueva fase es el sólido precipitado.

En la figura 1 se muestra la sucesión de procesos que se dan en la formación de partículas en soluciones homogéneas. Primeramente, las sales precursoras se disuelven y se producen las reacciones químicas que forman las especies primarias de soluto. En consecuencia, β aumenta hasta alcanzar un valor crítico de sobresaturación. En este instante, las especies en solución se condensan eficazmente, y generan nuevas partículas con la formación de embriones o núcleos. Este proceso requiere un gasto de energía y ocurre debido a efectos cinéticos. De hecho, la formación de los núcleos usualmente se describe como un proceso espontáneo en el que los monómeros del soluto se asocian cuando éstos colisionan entre sí con ciertas energías y orientaciones. Esta incorporación es reversible y los monómeros pueden volver a dispersarse en la solución, describiendo un mecanismo *Sziland*.⁸ A bajos niveles de sobresaturación, el número de colisiones efectivas producidas entre dichos monómeros se reduce, de modo que los núcleos formados alcanzan tamaños muy pequeños y tienden a redisolverse. A estos núcleos

diminutos los llamaremos *núcleos subcríticos*. En cambio, si el incremento del nivel de sobresaturación del sistema es suficientemente alto, el número elevado de colisiones por unidad de tiempo hace que el núcleo crezca irreversiblemente más allá de un cierto tamaño crítico, y venen su tendencia a ser redissuelto (figura 2).

Aunque existen otras aproximaciones más apropiadas⁹ al fenómeno de la cristalización en soluciones homogéneas, es preciso considerar la derivación convencional de la teoría clásica de la nucleación^{4,7} para realizar un primer acercamiento a dicho fenómeno. Según esta teoría, la variación de la energía libre de Gibbs, ΔG , debida a la formación de un núcleo, viene dada por la suma de dos términos: la variación de la energía libre debida a la formación del volumen V del núcleo, ΔG_{Vol} , que es una cantidad negativa cuando la solución está sobresaturada, y la energía libre debida a la formación de la superficie a del núcleo, ΔG_{Sup} , que es una cantidad positiva. De este modo, se puede escribir:

$$\Delta G = \Delta G_{Vol} + \Delta G_{Sup} = -\frac{V}{\Omega} k_B T \ln \beta + \gamma a \quad (1)$$

donde Ω es el volumen molecular del material precipitado, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, y γ es la energía superficial libre por unidad de área, la cual caracteriza la *tensión interfacial* entre la superficie del cristal en formación y la solución sobresaturada en la que se encuentra el núcleo. Hemos considerado solamente un valor γ para describir la energía libre en toda la superficie del núcleo. Si el núcleo exhibiera caras cristalográficas no equivalentes, deberíamos considerar en la expresión (1) los valores respectivos de g para cada cara y su contribución a la superficie total, o definir valores efectivos de γ y a . Obviamente, la ecuación (1) conlleva fuertes simplificaciones. Por ejemplo, las definiciones de área superficial, de ΔG_{Sup} y de ΔG_{Vol} , se vuelven ambiguas cuando el tamaño de los núcleos se aproxima a las dimensiones de las unidades elementales que los constituyen. Adicionalmente, en este modelo no se describe cómo las especies que se agre-

gan ajustan sus posiciones para dar lugar a una red cristalina de una determinada fase. Por tanto, se debe enfatizar el carácter simplista de esta aproximación.

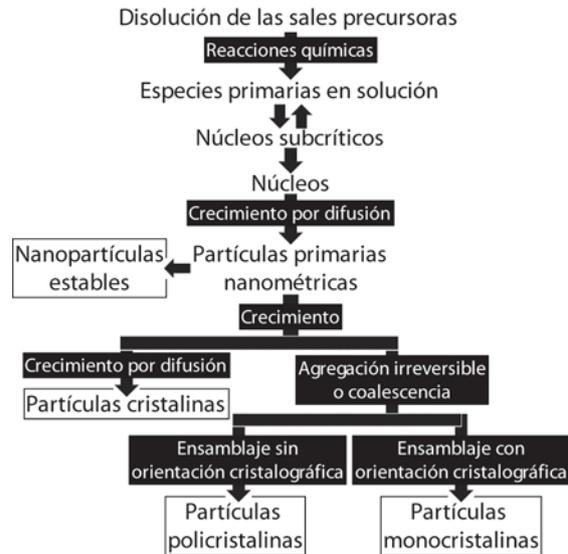


Fig. 1. Etapas de la formación de partículas por precipitación química en soluciones homogéneas.

En nuestro análisis, por razones de sencillez, asumiremos que los núcleos son esféricos y con un radio r , de modo que la ecuación (1) puede reescribirse así:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3\Omega} k_B T \ln \beta + 4\pi r \gamma^2 \quad (2)$$

Según la ecuación (2), en soluciones no sobresaturadas ($\beta < 1$), ΔG es siempre positiva y crece con r , de modo que la precipitación química no es espontánea en estas condiciones. En cambio, cuando la solución está sobresaturada, $\beta > 1$, la competencia entre los términos de superficie y de volumen da como resultado que ΔG exhiba un máximo positivo, ΔG_{max} , cuando el radio de los núcleos generados alcanza un valor crítico $r=r_C$, según se puede observar en la figura 3. Este máximo relativo de energía es la *energía de activación de la nucleación*.

El valor de r_C puede calcularse fácilmente, considerando la ecuación (2) e imponiendo la condición de punto crítico, $d(\Delta G)/dr = 0$, y se obtiene

$$r_c = \frac{2\gamma\Omega}{k_b T \ln \beta} \quad (3)$$

Asimismo, conocido r_c es fácil obtener el valor de ΔG_{\max} . Así pues, se deduce que:

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\Omega^2\gamma^3}{3[k_b T \ln \beta]^3} = \frac{4\pi\gamma r_c^2}{3} \quad (4)$$

Obsérvese que, según esta última ecuación, la energía requerida para generar un núcleo con radio r_c para un valor de la sobresaturación b dado, es un tercio de la energía necesaria para generar su superficie.

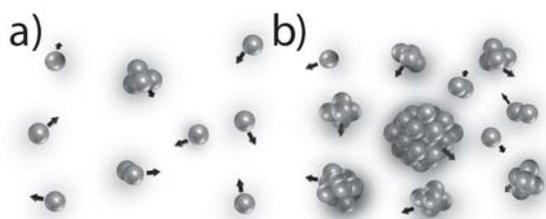


Fig. 2. Representación esquemática de la formación de núcleos en solución: a) a pequeños niveles de sobresaturación, el número de colisiones efectivas entre las unidades de soluto es pequeño y se forman núcleos diminutos que tienden a redisolverse (núcleos subcríticos). b) Al aumentar el nivel de sobresaturación, el número de colisiones efectivas aumenta y genera núcleos más grandes.

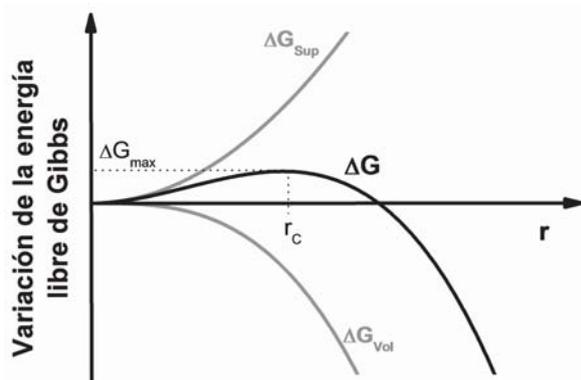


Fig. 3. Dependencia de la variación de la energía libre de Gibbs asociada a la formación de un núcleo esférico, con respecto a su radio r en una solución sobresaturada.

Según la teoría que acabamos de describir, la estabilidad de los núcleos en solución depende de su tamaño. Una vez generado un núcleo debi-

do a la secuencia continua de *colisiones efectivas* de las unidades de soluto, la energía libre debe reducirse. Por consiguiente, si el volumen del núcleo alcanzado es inferior al volumen crítico, $r < r_c$, su disolución será energéticamente favorable; en cambio, si el núcleo ha alcanzado un volumen mayor que el crítico, $r > r_c$, éste tenderá a crecer espontánea e irreversiblemente.

La *tasa de nucleación*, J_N , se define como el número de núcleos formados por unidad de volumen y tiempo. Dado que el proceso de la nucleación puede analizarse, en aproximación, dentro del ámbito de la teoría de colisiones, parece razonable esperar que J_N pueda expresarse como una función de ΔG_{\max} en términos de una ecuación de Arrhenius:

$$J = J_{\max} \exp(-\Delta G_{\max} / k_b T) \quad (5)$$

donde J_{\max} es el factor preexponencial. Por tanto, la tasa de nucleación depende principalmente de los parámetros T , γ y β . No obstante, existen dependencias que no aparecen explícitas en las anteriores expresiones que deben tenerse en cuenta. Por ejemplo, la energía interfacial entre la partícula en formación y la solución no es independiente de la solubilidad del material. De este modo, si aumentamos la solubilidad del soluto cambiando la naturaleza del solvente, el valor de g disminuirá.

Evolución de la relación de sobresaturación durante la precipitación de partículas en una solución homogénea

Es importante destacar que los procesos de nucleación y de crecimiento (por difusión) disminuyen considerablemente el grado de sobresaturación de la solución. De este modo, dado que el radio crítico r_c depende fuertemente de la relación de sobresaturación β (ver ecuación (3)), la estabilidad de los núcleos en solución evoluciona con el transcurso del tiempo, según se van formando los cristales.

LaMer y Dinegar estudiaron cómo la sobresaturación de soluciones de azufre cambia con el tiempo durante la precipitación de partículas coloidales, y propusieron su famoso modelo en 1950.¹⁰ En dicho modelo, representado en la figura 4, se describe cómo la concentración de las especies en solución, C , cambia con el tiempo, según van teniendo lugar las diferentes etapas de formación de las partículas.

En una primera etapa, denominada *de prenucleación* o *de inducción*, las sales precursoras se disuelven y comienzan a producirse las reacciones químicas que generan las especies primarias de soluto. Por consiguiente, la concentración C aumenta con el tiempo hasta alcanzar un valor crítico C_{Min} , necesario para que se empiecen a formar núcleos con radios $r > r_c$. A partir de este instante, llamado *tiempo de inducción*, la solución experimenta una transición de un estado metaestable a un estado inestable, y se inicia el proceso de la *nucleación*.¹¹ Según transcurre esta etapa, la concentración C empieza a disminuir hasta alcanzar de nuevo el valor C_{Min} (figura 4). Posteriormente, las especies en solución se precipitan sobre la superficie de los núcleos ya formados, de modo que éstos crecen hasta que la concentración C alcanza valores próximos al valor crítico de solubilidad, C_{Sol} , y $\beta \approx 1$. En esta etapa de *crecimiento*, dependiendo de las condiciones de la síntesis, pueden formarse nanopartículas primarias estables, o partículas con tamaños mayores. En este último caso, el aumento de volumen no solamente puede ocurrir por difusión, formándose usualmente partículas monocristalinas, sino que las partículas aumentan su volumen promedio mediante procesos de agregación y coalescencia que dan lugar a crecimientos secundarios no considerados en el modelo de LaMer y Dinegar, y se obtienen partículas monocristalinas de decenas o centenas de nanómetros, si las nanopartículas primarias se ensamblan con la misma orientación cristalográfica; o partículas policristalinas, si las nanopartículas primarias se ensamblan con orien-

taciones aleatorias o con alineamientos imperfectos (figura 1).

De estas consideraciones podemos concluir que la cristalización en soluciones sobresaturadas consiste en una secuencia de eventos interdependientes que da lugar a una evolución continua. Sin embargo, cabe destacar que, en ocasiones, dichos eventos no aparecen en sucesión, sino que pueden ocurrir simultáneamente. Por ejemplo, en una solución sobresaturada pueden ocurrir varios eventos de nucleación, de modo que las etapas de nucleación y crecimiento, bien por difusión o bien por agregación o coalescencia, se dan al mismo tiempo.

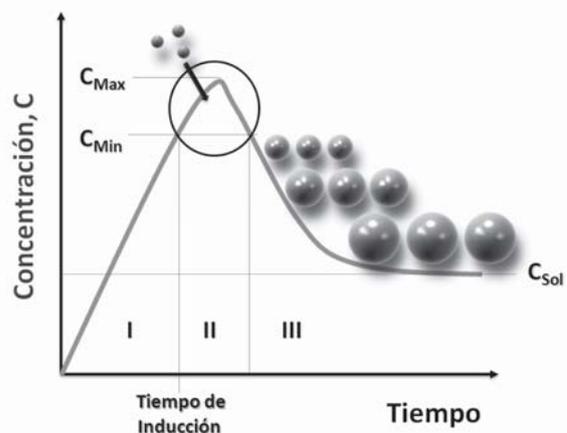


Fig. 4. Modelo de LaMer-Dinegar: 1) dependencia de la concentración de las especies primarias en solución, C , con el transcurso del tiempo durante la cristalización de partículas en una solución homogénea. Pueden distinguirse tres etapas: 1) prenucleación, 2) nucleación, 3) crecimiento por difusión.

Habitualmente, para que las partículas finales tengan características morfológicas uniformes, debe satisfacerse la siguiente condición general: nucleación y crecimiento deben ser pasos completamente separados.¹⁰ Una buena separación de estas dos etapas se lleva a cabo si la tasa de formación de los núcleos es suficientemente alta. En tales circunstancias, la repentina nucleación rebaja rápidamente la concentración de las especies disueltas por debajo del nivel de nucleación, C_{Min} , y es, por tanto, una etapa corta, seguida por el crecimiento de los núcleos ya formados, tal como se describe en el modelo original de LaMer y

Dinegar (figura 4). En estas circunstancias, la interdependencia de estas dos etapas puede emplearse en la modulación del tamaño de las partículas obtenidas, la uniformidad del sistema y su estructura cristalina. Por ejemplo, como se puede deducir del modelo de LaMer y Dinegar, un tiempo de inducción corto implica la formación de un número grande de núcleos y un subsiguiente decaimiento abrupto de C , de modo que el crecimiento de las partículas (por difusión) es muy limitado. En cambio, si el tiempo de inducción es largo, se generará un número menor de núcleos y la concentración de soluto disminuirá lentamente hasta alcanzar el valor de la concentración C_{Sol} . Esto nos lleva a un periodo de crecimiento más largo y a la obtención de partículas más grandes. Por otra parte, una tasa de nucleación demasiado rápida da lugar a una cantidad excesiva de núcleos, lo cual puede inducir procesos secundarios de crecimiento por agregación irreversible o coalescencia, según el carácter estérico del solvente y la presencia de agentes estabilizadores adicionales en la solución (figura 5). Asimismo, cuando la sobresaturación alcanzada es muy alta, la fase precipitada suele ser poco cristalina o incluso amorfa.

Nucleación heterogénea

Para conseguir una completa separación de las etapas de nucleación y crecimiento se sustituye la nucleación homogénea o espontánea, descrita en

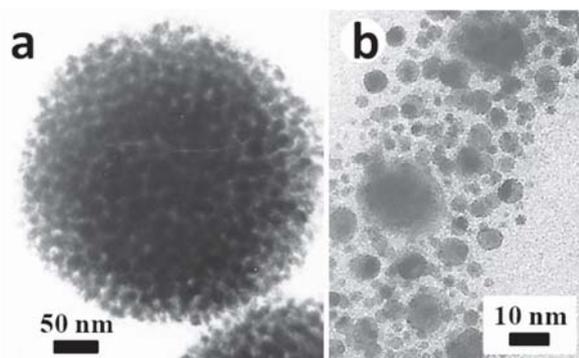


Fig. 5. a) Agregado esférico de nanopartículas de cobalto estabilizadas con ácido oleico. b) Nanopartículas polidispersas de cobalto obtenidas después de un proceso de coalescencia.

las secciones anteriores, por una *nucleación heterogénea*.¹² Para ello se añaden, a la solución inicial, partículas pequeñas a modo de *semillas* para que desempeñen el papel de núcleos. Es importante destacar que, en realidad, es muy difícil que ocurra una nucleación puramente homogénea en una solución sobresaturada, dado que es inevitable la presencia de impurezas en un cierto nivel.

La *siembra* previa de una solución sobresaturada con núcleos foráneos es seguida por una sola etapa de crecimiento, y genera partículas finales uniformes con tamaños controlables. Además, esta siembra tiene un carácter catalítico, porque reduce los tiempos requeridos para obtener una formación completa de las partículas.

La nucleación heterogénea puede inducirse con la inyección de las semillas en el medio líquido de reacción antes de iniciarse una nucleación homogénea, o bien con la formación de los núcleos foráneos *in situ*.¹²

Un ejemplo que ilustra la extraordinaria eficacia de la inducción de una nucleación heterogénea en el control del tamaño de las partículas finales es la preparación de partículas de Co_xNi_{100-x} por el método de los polioles.¹²⁻¹⁴ En este caso, las partículas de Co_xNi_{100-x} se forman mediante la precipitación química de especies metálicas en un poliol o una mezcla líquida de polioles en ebullición. Dichas especies se generan mediante las reacciones de reducción de los iones metálicos en solución, provenientes de la disolución de sales como hidróxidos o acetatos tetrahidratados, a un estado de valencia cero, donde el agente reductor es el mismo poliol.¹²

Para inducir una nucleación heterogénea se preparan núcleos foráneos de metales nobles, como Ag o Pt,¹²⁻¹⁴ en la solución inicial. Estas *semillas* se generan *in situ* mediante la reducción de sales apropiadas, las cuales actúan como *agentes nucleantes* debido a que la reducción de los iones Ag^+ y Pt^{2+} a su estado de valencia cero ocurre a temperaturas inferiores a las requeridas para la reducción de los iones Co^{2+} y Ni^{2+} a su estado metálico, cuyos po-

tenciales estándar de reducción son muy similares (-0.28 y -0.26 V, respectivamente).¹⁵

Dado que el número de núcleos formados *in situ* es proporcional a la masa del agente nucleante introducido,¹³ se puede modular eficazmente el tamaño de partícula con la variación de la concentración del agente nucleante empleado,¹⁴ permitiendo tener variaciones de tamaños de hasta dos órdenes de magnitud sin perder la uniformidad morfológica del sistema (figura 6). De este modo, para una concentración fija de precursores de Co y Ni, una cantidad pequeña de agente nucleante dará lugar a un número discreto de núcleos, por lo que todo el material de Co y Ni precipitará sobre éstos produciendo partículas relativamente grandes. Sin embargo, si se incrementa la concentración del agente nucleante, se generará un número mayor de núcleos que da lugar a partículas finales más pequeñas.

Obviamente, esta selección del tamaño de las partículas sólo puede alcanzarse si se satisfacen las condiciones siguientes:¹³

i) El tamaño de los núcleos formados debe ser prácticamente independiente de la cantidad del agente nucleante añadida.

ii) Cada núcleo de Ag o Pt produce una sola partícula metálica de $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$.

A partir de estas hipótesis se deduce que el diámetro medio de las partículas sigue la siguiente proporcionalidad:¹³

$$d_m \propto \left(\frac{[\text{Agente nucleante}]}{[\text{Sales precursoras de Co y Ni}]} \right)^{-1/3} \quad (6)$$

Las condiciones i) y ii) no se cumplirán si el número de núcleos es demasiado pequeño como para no poder reemplazarse totalmente la nucleación homogénea por una nucleación heterogénea. En esta situación se obtendrán partículas polidispersas, puesto que los dos tipos de nucleación se darán simultáneamente. Asimismo, dado que la efectividad de la estabilización estérica del solvente disminuye según aumenta el número de núcleos; cuando éste

último es muy elevado se produce la coalescencia de los mismos.

Precipitación de varias fases y la regla de Ostwald

La precipitación de dos o más fases distintas hasta obtener la más estable en solución constituye un buen ejemplo de la complejidad del fenómeno de la cristalización en soluciones sobresaturadas, y de cómo los efectos cinéticos pueden llegar a predominar sobre los termodinámicos. Este comportamiento se describe por la regla propuesta por Wilhelm Ostwald en 1897,¹⁶ donde se establece que un sistema en un estado inestable no necesariamente sufre una transición directa al estado más estable, sino que suele transformarse pasando previamente por uno o varios estados intermedios, de modo que en cada transformación se produce la menor pérdida de energía libre posible.

En la búsqueda de una justificación de la regla de Ostwald, la cual carece de carácter universal porque no siempre se cumple, se ha encontrado que

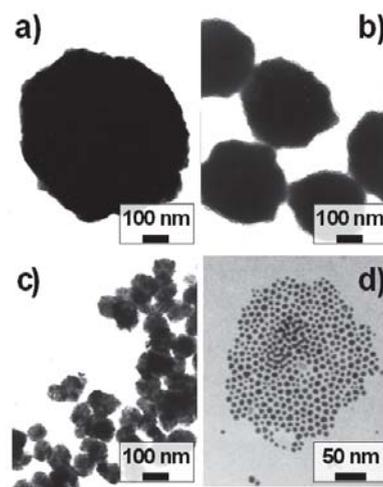


Fig. 6. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET) de partículas de $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ preparadas por el método de los polioles que induce a una nucleación heterogénea con núcleos de Ag o Pt: a) partículas de ~ 500 nm ($[\text{Ag}]/[\text{Co}+\text{Ni}] = 1.0 \cdot 10^{-5}$), b) partículas de 320 ± 30 nm ($[\text{Ag}]/[\text{Co}+\text{Ni}] = 2.5 \cdot 10^{-5}$), c) partículas de 90 ± 8 nm ($[\text{Pt}]/[\text{Co}+\text{Ni}] = 2.0 \cdot 10^{-5}$), y d) partículas de 5.9 ± 0.8 nm ($[\text{Pt}]/[\text{Co}+\text{Ni}] = 0.025$) sintetizadas en presencia de agentes estabilizadores estéricos (ácido oleico).

no se puede explicar sólo con argumentos termodinámicos, y solamente llega a entenderse cuando se tienen en cuenta los efectos cinéticos de la precipitación en soluciones homogéneas.¹⁷ En los últimos años se han propuesto nuevas explicaciones de esta regla, basándose o en los cambios estructurales de los cristales o en los fundamentos de la termodinámica irreversible.^{18,19} Nosotros, en esta contribución, nos limitaremos a describir cualitativamente este proceso mediante las consideraciones siguientes, descritas en la referencia 4. La estabilidad de una fase en solución viene determinada por su solubilidad, de modo que es más estable cuanto menos soluble sea. Si una solución está sobresaturada con respecto a dos fases al mismo tiempo, habitualmente, la fase con mayor solubilidad, y, por tanto, la menos sobresaturada, es la que cristaliza primero, de acuerdo con la regla de Ostwald. Según precipita esta fase, la concentración del soluto disminuye hasta alcanzar el valor crítico de solubilidad de la fase cristalizada. En este momento la solución está sobresaturada únicamente con respecto a la fase de menor solubilidad. Mientras no se hayan formado cristales de esta última fase, la primera que precipitó permanece en un estado metaestable. En cambio, cuando empiezan a formarse los primeros cristales de la fase de menor solubilidad, la concentración del soluto disminuye una vez más y la fase con mayor solubilidad se vuelve inestable y se disuelve para generar especies en solución que se volverán a precipitar para contribuir al crecimiento de la fase más estable. De este modo, la fase de mayor solubilidad actúa como una reserva de material, y su precipitación media el crecimiento de la fase más estable. Un ejemplo de este proceso lo encontramos en la formación de nanopartículas de hematite por hidrólisis de perclorato de hierro (III), en presencia de fosfato y urea. En esta síntesis, primero se precipitan partículas de lepidocrocita, luego se produce la cristalización de nanopartículas de hematite, las cuales crecen a expensas de las partículas de lepidocrocita, que tienden a desaparecer. Finalmente, las nanopartí-

culas de hematite se aglomeran y forman agregados aciculares (figura 7). Estas partículas secundarias aciculares son las más estables en solución, y las únicas que persisten después de un tiempo de maduración. Obsérvese que la lepidocrocita tiene una solubilidad mayor que la hematite,²⁰ por lo que cabría esperar que sea una fase menos estable en solución que la hematite.

Otro fenómeno asociado a la regla de Ostwald es el proceso de maduración de los núcleos, a veces denominado maduración de Ostwald, que ya estudiamos en una sección anterior. Dado que la energía asociada a los átomos ubicados en la superficie de las partículas es mayor que la de los átomos situados en su interior, los núcleos más grandes son más estables en solución que los más pequeños, debido a que éstos últimos tienen una mayor relación área superficial/volumen. Por tanto, los núcleos más grandes crecen a expensas de los más pequeños, que tienden a desaparecer.²¹ Este proceso es el responsable de que, en ciertas ocasiones, se logren sintetizar partículas muy uniformes a pesar de haberse formado a través de varios eventos de nucleación. Obsérvese que el proceso de la maduración de Ostwald puede presentarse también en los procesos de agregación, coalescencia o sinterización.

Estabilización coloidal y organización espontánea de nanopartículas en estructuras ordenadas

Un aspecto decisivo de la formación de partículas nanométricas en soluciones sobresaturadas es su estabilización coloidal en el medio dispersor.²² Como ya se mencionó, en una dispersión coloidal existen varios tipos de interacciones atractivas entre las partículas, incluyendo las fuerzas de Van der Waals y, en el caso de sistemas magnéticos, las interacciones magnetostáticas. Estas interacciones contrarrestan con otras adicionales de carácter repulsivo, para evitar la floculación de las partículas y prevenir crecimientos secundarios debidos a procesos de agregación irreversible o de coalescencia, citados más arriba.

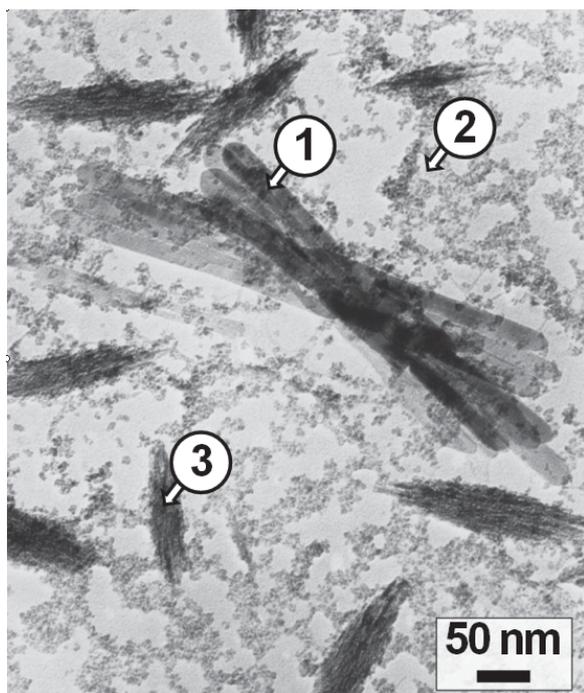


Fig. 7. Imagen MET de una muestra extraída durante la hidrólisis de una sal de hierro (III) en presencia de iones fosfato y urea, donde conviven: 1) partículas de lepidocrocita, 2) nanocristales de hematites, 3) agregados aciculares de nanocristales de hematite.

A grandes rasgos, la estabilización de las partículas en una suspensión coloidal consiste en el recubrimiento o encapsulado de cada partícula por medio de la adsorción de iones o moléculas, denominados ligandos. Los ligandos más adecuados para estabilizar las nanopartículas en solventes polares son iones (o a veces moléculas muy polares) que al ser adsorbidos proporcionan una carga eléctrica a la superficie de cada partícula. Estas cargas eléctricas atraen a las cargas opuestas que se encuentren en el entorno de la partícula, y generan un potencial de Coulomb, suficientemente intenso como para evitar la aglomeración de las partículas, (figura 8^a). En cambio, si el solvente no es polar, la aglomeración y coalescencia de las nanopartículas puede evitarse con la adsorción de las moléculas largas de ácidos orgánicos, tioles, polímeros o aminas. Estos estabilizadores reducen la alta tensión superficial de las nanopartículas y las proveen de una barrera estérica que las

separa entre sí, y permiten la formación de partículas con dimensiones de pocos nanómetros (figura 8^b).

Como consecuencia de la adsorción de ligandos, es factible modular las interacciones presentes en la dispersión y, por consiguiente, es posible intervenir sobre el estado de agregación de las partículas mediante la variación de la naturaleza y características del agente estabilizador, y de las características de las partículas (tamaño, forma, cristalinidad, comportamiento magnético, etc.).

Cuando la distribución de tamaños (y formas) de las partículas es considerablemente estrecha, con una desviación estándar $\leq 10\%$, la estabilización coloidal promueve la organización espontánea de las nanopartículas en estructuras ordenadas, conocidas como *superestructuras*, *superestructuras* o *cristales de nanopartículas*. En estas circunstancias, dada la uniformidad del sistema y la gran movilidad de las nanopartículas en la suspensión coloidal, las nanopartículas tienden a ubicarse en ciertas posiciones de equilibrio que quedan bien definidas por la competición de las interacciones atractivas y de las fuerzas electrostáticas o estéricas. Dicha auto-organización puede darse en solución^{23,24} o durante la evaporación de un coloide depositado sobre un substrato plano.^{25,26} Estas *arquitecturas nanométricas*, en las que las nanopartículas desempeñan el papel de ladrillos diminutos, adoptan una gran variedad de configuraciones posibles, incluyendo cadenas y anillos,²⁶ estructuras esféricas,²³ agregados elipsoidales²⁴ y redes de nanopartículas con empaquetamientos compactos.^{25,26} Algunos ejemplos de estos tipos de arreglos se encuentran en las figuras 5a, 6d, 7, 9a y b.

Una situación especialmente interesante viene dada cuando el agente estabilizador es adsorbido sólo en ciertas superficies cristalinas. Esta adsorción selectiva puede conllevar la inhibición del crecimiento de las nanopartículas en estas superficies, e induce a un crecimiento anisotrópico que puede ser diferente al hábito de crecimiento

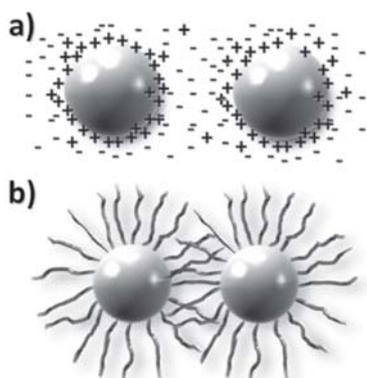


Fig. 8. Tipos de estabilización coloidal: a) estabilización electrostática y b) estabilización estérica.

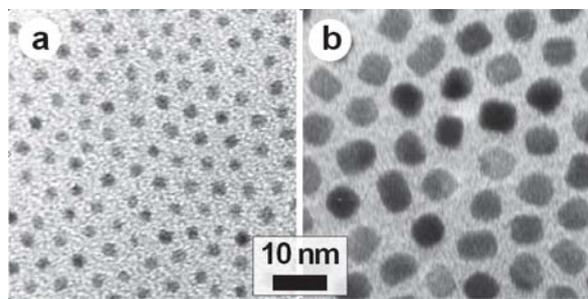


Fig. 9. Nanocristales de FePt preparados mediante la descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y la reducción de $\text{Pt}(\text{acac})_2$ en presencia de: a) 0.5 mmol y b) 1.0 mmol de ácido oleico.

del material.²⁶ Esta alteración del crecimiento del cristal es tan importante como para ocasionar la formación de nuevas estructuras cristalinas, inestables en otras circunstancias.²⁷ También, la adsorción selectiva de ligandos promueve la agregación orientada cristalográficamente de las nanopartículas en *nanoarquitecturas* con características monocristalinas.²⁴ Por otra parte, cabe destacar que la adición de moléculas o aniones foráneos a la solución inicial modifica la cinética de las reacciones químicas que se dan en solución, alterando los procesos de nucleación y crecimiento de las partículas, lo que puede emplearse para controlar su tamaño. Por ejemplo, el diámetro promedio de los nanocristales de FePt obtenidos a partir de la descomposición térmica de hierro pentacarbonilo, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, y la reducción de acetilacetato de platino, $\text{Pt}(\text{acac})_2$, en una solución de octiléter, 1,2-hexadecanodiol y ácido

oleico, este último actuando como ligando estabilizador, se ve reducido según disminuye la relación de concentraciones [ácido oleico]/ $([\text{Fe}(\text{CO})_5] + [\text{Pt}(\text{acac})_2])$, ver figura 9. Este comportamiento se debe a que las moléculas de ácido oleico forman complejos con las especies metálicas en solución, y retrasa el proceso de la nucleación, de modo que, cuando se ve incrementada la concentración del ácido oleico, el tiempo de inducción de la nucleación es más largo y las partículas resultantes tienen un tamaño mayor.

Conclusiones

Tal como se ha analizado en este trabajo, el control sobre los procesos asociados al fenómeno de la cristalización en soluciones sobresaturadas permite obtener partículas nanométricas muy uniformes con características bien definidas (tamaño, morfología, estructura cristalina, etc.) y estados de agregación controlables, que se ajustan a las necesidades requeridas en su aplicación científica o tecnológica. Sin embargo, aunque se ha logrado un conocimiento considerable acerca de los aspectos fundamentales de este fenómeno, las aproximaciones teóricas disponibles actualmente no nos permiten predecir con precisión cuáles condiciones conducen a la formación de nanoestructuras uniformes que exhiban las características que deseamos. Por ello, es necesario seguir estudiando la complejidad de la precipitación en soluciones sobresaturadas, donde los efectos cinéticos llegan a ser predominantes sobre las condiciones energéticamente favorables para dar lugar a la precipitación de fases fuera del equilibrio termodinámico.

Resumen

El estudio de los procesos asociados a la precipitación química en soluciones sobresaturadas es crucial para entender los mecanismos de algunos procesos naturales, como la biomineralización de

estructuras biológicamente funcionales y la formación de rocas sedimentarias químicas. Por otra parte, este fenómeno puede emplearse en el laboratorio para sintetizar eficaz y versátilmente nuevos materiales de interés fundamental y práctico. En este trabajo se presenta una revisión de los fundamentos del fenómeno de la cristalización en soluciones sobresaturadas considerando su aplicación en la producción de nanopartículas uniformes con características controlables.

Palabras clave: Cristalización, Soluciones sobresaturadas, Nanopartículas, Cristales nanométricos, Autoorganización

Abstract

The study of the linked processes related to the precipitation from supersaturated solutions is required to understand the mechanisms involved in different natural processes, such as the biomineralization of biofunctional structures and the precipitation of chemical sedimentary rocks. On the other hand, this phenomenon can be used like an efficient and versatile synthetic route to prepare novel materials of both fundamental and practical interest. In this contribution, we present an overview of the basis of crystallization from solutions, drawing special attention to their application in the production of uniform nanoparticles with engineered features.

Keywords: Crystallization, Supersaturated solutions, nanoparticles, Nanoscale crystals, Self-assembly processes.

Agradecimiento

Los autores agradecen el apoyo y colaboración que les han brindado el Prof. Manuel Vázquez, el Prof. Carlos Serna y la Dra. María del Puerto Morales.

Referencias

1. G. Schmid (Ed.). 2004. Nanoparticles. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Germany.
2. G.R. Thompson and J. Turk. Introduction to physical geology (2th Edition). Brooks Cole 1997
3. G.H. Nancollas and W. Wu. 2000. Biomineralization mechanisms: a kinetics and interfacial energy approach. *Journal of Crystal Growth*. 211, 137-142.
4. R. Boistelle and J.P. Astier. 1988. Crystallization Mechanisms in Solution. *J. Crys. Grow.* 90, 14-30.
5. A. Dirksen and T.A. Ring. 1991. Fundamentals of crystallization: Kinetic effects on particle size distributions and morphology. *J. Chemical Engineering Science* 46, 2389-2427.
6. R. Becker and W. Doring. 1935. Kinetische behandlung der keimbildung in ubersattigten damfern. *Ann. Physik* 24, 719-752.
7. M. Volmer and A. Weber. 1926. Keimbildung in Übersättigten Gebilden. *Z. Phys. Chem.* 119, 277-301.
8. L.Z. Farkas. 1927. Keimbildung-Geschwindigkeit in u?bersattigten Dampfen. *Phys. Chem. (Munich)* 125, 236-242
9. E. Ruckenstein and Y. S. Djikaev. 2005. Recent developments in the kinetic theory of nucleation. *Adv. Colloid. Interface Sci.* 118, 51-72
10. V. K. LaMer and R. H. Dinegar. 1950. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4847-4854.
11. M. Volmer. 1945. Kinetik der Phasenbildung. *Ann. Arbor. Edwards Bros. Mich.*
12. F. Fiévet, J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, and M. Figlarz. 1989. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles. *Solid State*

- Ionics 32, 198-205.
13. P. Toneguzzo, G. Viau, O. Acher, F. Fiévet-Vincent, and F. Fiévet. 1998. Monodisperse Ferromagnetic Particles for Microwave Applications. *Adv. Mater.* 10, 1032-1035.
 14. C. Luna, M.P. Morales, C.J. Serna and M. Vázquez. 2004. Exchange anisotropy in Co₈₀Ni₂₀ nanoparticles. *Nanotechnology* 15, S293-S297.
 15. D.R. Lide 2004. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press. 85th ed.
 16. W. Ostwald. 1897. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper. *Z. Phys. Chem.* 22, 289.
 17. P.T. Cardew and R.J. Davey. 1982. Kinetic factors in the appearance and transformation of metastable phases. En "Symposium on the Tailoring of Crystal Growth". Institution of Chemical Engineers, London 1.1-1.9.
 18. J. Nývlt. 1995. The Ostwald Rule of Stages. *Crystal Research and Technology* 30, 445-451.
 19. T. Threlfall. 2003. Structural and thermodynamic explanations of Ostwald's rule. *Organic Process Research & Development* 7, 1017-1027.
 20. R.M. Cornel and U. Schwertmann. 2003. *The Iron Oxides (Second Edition)*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
 21. W. Ostwald. 1896. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie* Vol.2. Leipzig. Germany.
 22. G. Schmid (Ed.). 1994. *Clusters And Colloids: From Theory To Applications*. Wiley-Vch, Weinheim.
 23. C. Luna, M.P. Morales, C.J. Serna and M. Vázquez. 2003. Effects of surfactants on the particle morphology and self-organization of Co nanocrystals. *Mater. Sci. Eng. C* 23, 1129-1132.
 24. R. Mendoza-Reséndez, O. Bomati-Miguel, M.P. Morales, P. Bonville and C.J. Serna. 2004. Microstructural characterization of ellipsoidal iron metal nanoparticles. *Nanotechnology* 15, S254-S258.
 25. Z.L. Wang. 1998. Structural Analysis of Self-Assembling Nanocrystal Superlattices. *Adv. Mater.* 10, 13-30.
 26. V.F. Puentes, K.M. Krishnan and A.P. Alivisatos. 2001. Colloidal Nanocrystal Shape and Size Control: The case of Cobalt. *Science* 291, 2115-2117.
 27. D.P. Dinega and M.G. Bawendi. 1999. A Solution-Phase Chemical Approach to a New Crystal Structure of Cobalt. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 1788-1791.

Recibido: 23 de noviembre de 2007

Aceptado: 13 de abril de 2008