

Espectroscopia de lente térmica aplicada al estudio de nanofluidos conteniendo clusters de oro

J.F. Sánchez Ramírez^{a*}, J.L. Jiménez Pérez^a, U. Pal^b, R. Gutiérrez Fuentes^a, J.A. Pescador Rojas^a, and A. Cruz Orea^c

^aCICATA-IPN, Legaria 694, Col. Irrigación, 11500, México D.F., Mexico,

*e-mail: jfsanchez@ipn.mx

^bInstituto de Física, Universidad Autónoma de Puebla,
Apartado Postal J-48, Puebla, Pue. 72570, Mexico.

^cDepto. Física, Cinvestav – IPN,
Apartado Postal 14-740, 07300, México D.F., Mexico.

Recibido el 7 de julio de 2006; aceptado el 7 de diciembre de 2006

Nanofluidos conteniendo clusters de oro con diferentes tamaños (13-40 nm) son preparados en agua utilizando a la polivinilpirrolidona como polímero estabilizador. Usando el arreglo experimental de la técnica de espectroscopia de lente térmica se estudio la dependencia de la difusividad térmica con el tamaño de partícula. Las medidas son obtenidas usando el modelo aberrante de lente térmica con dos lasers arreglados en el modo desacoplado. La difusividad térmica de los nanofluidos es dependiente con el tamaño de los clusters metálicos. Mayores difusividades son obtenidas para tamaños más grandes de los clusters metálicos. La capa protectora de polímero es trascendental en las propiedades térmicas de estos líquidos compuestos. Técnicas complementarias de espectroscopia UV-Vis y TEM son utilizadas para caracterizar a los nanofluidos.

Descriptores: Clusters; propiedades térmicas de partículas pequeñas; TEM.

Nanofluids containing gold clusters with different average sizes (12 - 40 nm), were prepared in water with polivinilpirrolidone as stabilizer. Using a thermal lens experimental setup the dependence of thermal diffusivity on particle size has been studied. The thermal diffusivities were obtained by using the thermal lens aberrant model with two lasers arranged in mismatch mode. The thermal diffusivity of the nanofluids is seen to be dependent on the cluster size. Greater diffusivity was achieved for bigger sizes of metallic clusters. The polymer protective coating is important in the thermal properties of these compound liquids. Complementary UV-Vis spectroscopy and TEM techniques were used to characterize the nanofluids.

Keywords: Clusters; thermal properties of small particles; TEM.

PACS: 61.46.Bc; 65.80.+n; 68.37.Lp

1. Introducción

Los nanofluidos (NFs) son una nueva clase de materiales compuestos de partículas sólidas, con tamaños típicamente del orden de 1-100 nm, dispersadas en algún tipo de líquido. Estos nuevos líquidos compuestos han atraído mucha atención después de que variaciones en sus propiedades térmicas fueron reportadas a finales del siglo pasado [1-3]. Una pequeña cantidad (<1 % fracción volumétrica) de nanopartículas de cobre o nanotubos de carbón en etilen glicol (EG) o en aceites de motor incrementaron la conductividad térmica de los líquidos en un 40 y 150 %, respectivamente. Un similar comportamiento también ha sido observado en NFs de Al₂O₃/agua y CuO/EG [4,5]. Otras variaciones en las propiedades de estos líquidos compuestos incluyen una fuerte dependencia de su conductividad térmica con la temperatura [6] y un incremento en la transferencia de calor por convección forzada [7,8]. El estudio de estos nuevos líquidos compuestos es importante no sólo para entender sus extraordinarias propiedades térmicas, sino para utilizarlos en un amplio rango de aplicaciones tecnológicas y médicas [9-11].

La conductividad térmica de los NFs es la propiedad principal que se ha reportado en la gran mayoría de los trabajos experimentales [12-17] utilizando principalmente los méto-

dos de transiente de alambre caliente [3,18-20] y geometrías de placas paralelas [12,21]. Sin embargo hasta este momento, a nuestro conocimiento, poco se ha hecho por estudiar y medir la difusividad térmica de NFs conteniendo nanopartículas [22-24]. Nanopartículas metálicas han incrementado más la conductividad térmica del EG que sus respectivos óxidos metálicos con la misma fracción de volumen [2].

En este trabajo, utilizando la Espectroscopia de Lente Térmica (ELT) con dos lasers en el modo desacoplado [25,26], estudiamos el efecto del tamaño de partícula sobre la difusividad térmica de NFs conteniendo clusters de oro estabilizados con polivinilpirrolidona (PVP). La ELT es una alternativa para medir propiedades térmicas de materiales semi-transparentes con alta sensibilidad y una gran versatilidad de aplicaciones.

2. Teoría

Diferentes efectos ocurren durante la interacción de una fuente luminosa de excitación con una región de algún material. Por ejemplo, el efecto de transiente de difracción de la radiación incidente aparece cuando un láser induce un cambio en el índice de refracción dependiente de la temperatura [27,28], el cual se puede detectar con suficiente sensibilidad analizan-

do los cambios de intensidad del centro del haz en el campo lejano. El efecto de LT se produce cuando parte de la energía de un haz de luz con perfil tipo Gaussiano es absorbida por una muestra semi-transparente. Esta absorción genera un incremento de la temperatura radial de la muestra a partir del eje de propagación, haciendo que su índice de refracción cambie en un factor (dn/dT) [29,30]. Esto hace que la muestra, en la región más cercana al eje de propagación tenga una temperatura ligeramente mayor que los bordes, produciéndose un gradiente térmico que origina la LT. Cualquier frente de onda que se propague por el medio, sufrirá una distorsión en su perfil de intensidad debido al cambio de fase transversal. Esta distorsión es utilizada para determinar las propiedades térmicas de la muestra [31,32]

El modelo teórico usado para la determinación de la difusividad térmica de las muestras, corresponde al de una lente térmica aberrante en el modo desacoplado, donde dos haces de diferente longitud de onda y potencia son utilizados. El haz de mayor potencia (excitación) generalmente induce el efecto de LT y el otro de prueba se utiliza para diagnosticar la LT formada [33]. En esta teoría la evolución de la señal de LT $I(t)$ del haz de prueba en el detector en función del tiempo es [34]:

$$I(t) = I(0) \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2m)^2 + V^2] \frac{t_c}{2t} + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2, \quad (1)$$

donde:

$$m = \left(\frac{\omega_{1p}}{\omega_e} \right)^2 ; \quad V = \frac{Z_1}{Z_c}; \quad \theta = - \frac{P_e A_e l_0}{k \lambda_p} \left(\frac{dn}{dT} \right)_p$$

En la Ec. (1) $I(0)$ es el valor inicial de $I(t)$, θ es el cambio de fase térmico del haz de prueba después de pasar a través de la muestra, Z_c (12.89 cm) es la distancia confocal del haz de prueba, y Z_1 (8.0 cm) es la distancia de la cintura del haz de prueba a la muestra; ω_e y ω_p son el radio del foco del haz del láser de excitación y de prueba en la muestra, respectivamente; k es la conductividad térmica, P_e , A_e , l_0 y λ_p son la potencia, el coeficiente de absorción óptico, el espesor de la muestra y la longitud de onda del haz de excitación, respectivamente. dn/dT es el gradiente térmico del índice de refracción en la muestra. El llamado tiempo característico de lente térmica (t_c) esta relacionado como $\alpha = \omega_e^2 / (4t_c)$ con $\alpha = k/\rho c$ siendo α la difusividad térmica de la muestra, k la conductividad térmica y c el calor específico.

El diagrama experimental de la ELT se muestra en la Fig. 1. Un láser Ar^+ , de 514.5 nm de longitud de onda y 40 mW de potencia, fue usado como haz de excitación y enfocado con cintura de 40 μm de diámetro, sobre la muestra. El haz de prueba fue un láser de He-Ne de 632.8 nm de longitud de onda y 4 mW de potencia con un diámetro de cintura en la muestra de 190 μm . Un circuito electrónico controla un obturador, que consiste de un diafragma mecánico, para

calentar la muestra por medio de pulsos láser. El ancho del pulso de excitación utilizado es de aproximadamente de 50 ms. Cuando el obturador se abre envía una señal para inicializar la adquisición de datos al mismo tiempo que la muestra se ilumina. La máxima intensidad del haz de prueba, centrada en el detector fotodiodo, es registrada y grabada en función del tiempo por un osciloscopio Hewlett-Packard 54502A y enviada a una PC a través de una interfase GPIB.

3. Parte experimental

Nanofluidos conteniendo clusters de Au con diferentes tamaños, se prepararon utilizando ácido ascórbico (AA) como agente reductor [35]. Una solución de $HAuCl_4$ (0.096 mmol en 25 ml de agua) se preparo disolviendo los cristales de sales de Au y PVP (35 mg en 20 ml de agua). Ambas soluciones fueron mezcladas para producir una solución inicial reactante de iones de oro conteniendo PVP como polímero estabilizador. Entonces una solución de AA (0.096 mmol en 5 ml de agua) fue adicionada a temperatura ambiente para producir NFs conteniendo nanopartículas de Au. Para controlar el tamaño promedio de partícula, la cantidad de $HAuCl_4$ en la solución precursora fue variada en 0.096, 0.129, 0.162 y 0.186 mmol. Finalmente los líquidos compuestos fueron diluidos a una concentración final de metales totales de 0.033 mmol en 50 ml. de agua y puestos en una celda de cuarzo con una longitud de trayectoria de 1 cm para las medidas ópticas y térmicas. Todas las medidas experimentales fueron realizadas a temperatura ambiente.

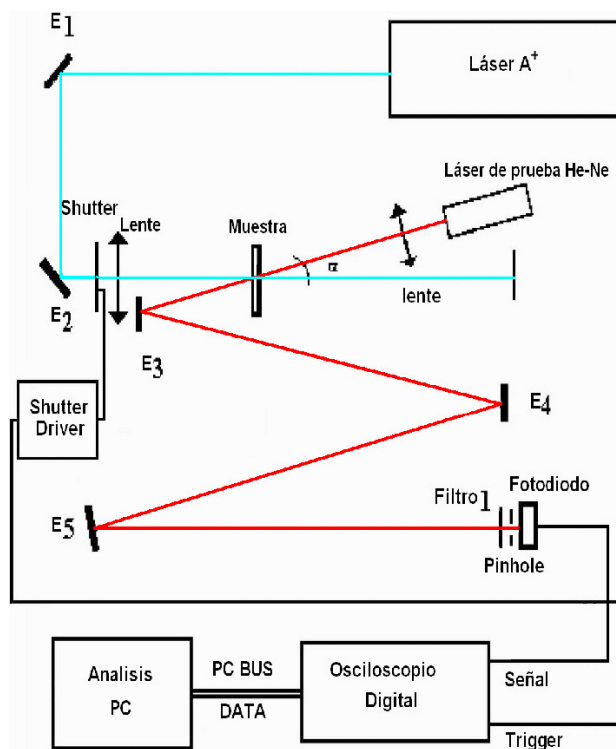


FIGURA 1. Esquema experimental de la Espectroscopia de Lente Térmica utilizado para medir la difusividad térmica.

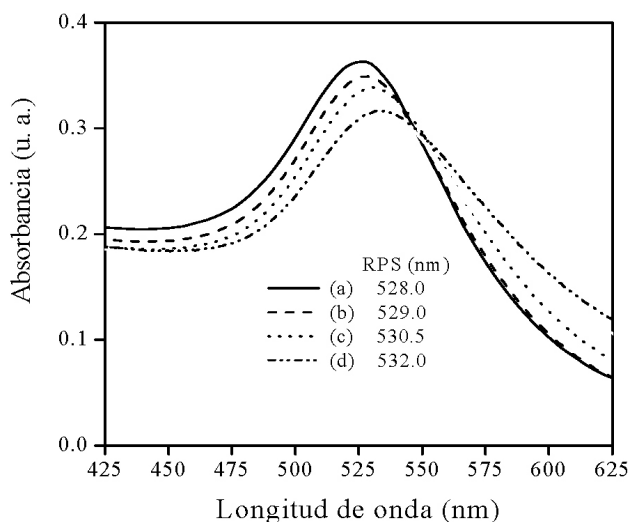


FIGURA 2. Espectros de absorción óptica de nanofluidos conteniendo clusters de Au estabilizadas con PVP preparados con diferentes concentraciones de HAuCl_4 : a) 0.096, b) 0.126, c) 0.162 y d) 0.186 mmol en 25 ml de agua en la solución inicial reactante.

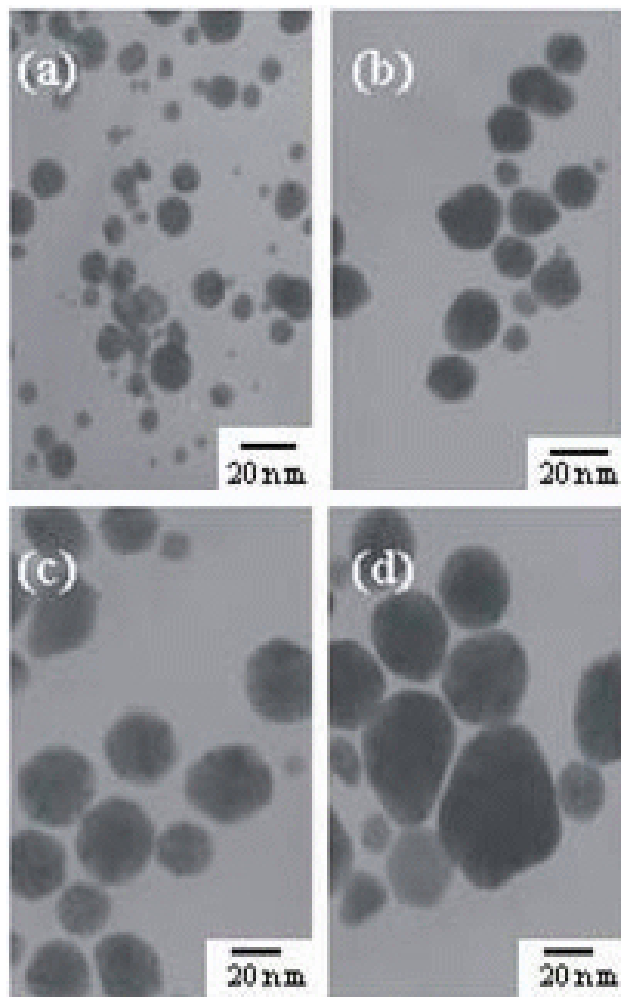


FIGURA 3. Micrografías de TEM clusters de Au con diferentes tamaños.

Un espectrómetro Shimadzu UV-VIS 3101PC de doble haz fue usado para registrar los espectros de absorción óptica de los NFs. Utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL-JEM200, se evaluó el tamaño promedio de los clusters de Au. Para las observaciones de TEM, una gota de los correspondientes líquidos compuestos fue depositada y posteriormente secada a temperatura ambiente en una microrejilla de cobre cubierta con una película delgada de carbón.

4. Resultados y Discusión

La formación de clusters de Au con diferentes tamaños fue confirmada por los espectros de absorción UV-Vis de los nanofluidos. En la Fig. 2 se presenta los espectros de absorción óptica de las diferentes muestras. Bandas de absorción óptica alrededor de 528 nm son fácilmente observadas para estos líquidos compuestos como resultado de la resonancia de plasmones de superficie (RPS) de partículas de tamaño nanométrico [36]. Desplazamientos de la banda de RPS a mayores longitudes de onda y disminución de la intensidad generalmente se asignan al aumento del tamaño de las nanopartículas. Así, variando la concentración de los iones en la solución inicial es posible controlar el tamaño de las partículas de Au. A mayores concentraciones de iones en la solución inicial, se obtienen tamaños más grandes de partículas de Au. Estos resultados son consistentes con las micrografías TEM. En la Fig. 3 se muestran micrografías de muestras de Au estabilizadas con PVP preparadas con diferentes concentraciones de iones metálicos. La formación de nanopartículas con formas casi esféricas es clara en las micrografías. Los histogramas de distribución de tamaño de partículas de Au, presentados en la Fig. 4, revelan tamaños promedio (d) de 13.9, 23.2, 31.5 y 37.4 nm, para concentraciones de iones de oro de 0.096, 0.126, 0.162 y 0.186 mmol en 25 ml de agua en la solución reactante, respectivamente.

Las señales típicas de la LT de diferentes NFs en función del tiempo se muestran en la Fig. 5. En estas gráficas, los círculos abiertos representan datos experimentales y la línea sólida corresponde al mejor ajuste de la Ec. (1), siendo θ y t_c los parámetros de ajuste. De la Ec. (1) y tomando en cuenta el valor de t_c y ω_e , se obtienen los valores de α . Es de notarse que la señal de LT decrece con el tiempo, indicando que la lente térmica es divergente. Este comportamiento se debe a que la razón de la longitud del camino óptico a la temperatura ds/dT , es negativa para la mayoría de los líquidos semitransparentes. En la Tabla I se resumen los valores de α de los NFs. Todas las muestras conteniendo nanopartículas metálicas exhiben mayores difusividades térmicas con respecto al agua sin partículas ($=13.3 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$) [37]. Estos incrementos corresponden a un 0.7, 2.2, 18.0 y 23.3 % para tamaños de partícula de 3.9, 23.2, 31.5 y 37.4 nm respectivamente. Un comportamiento lineal es encontrado de la difusividad térmica en función del tamaño promedio de partículas de Au (Fig. 6). Mayores valores de difusividades térmicas son obtenidos para el líquido

con partículas más grandes. Si consideramos que la difusividad térmica (similar a la conductividad térmica) es una medida de la capacidad para transferir calor, entonces los resultados obtenidos en este trabajo son opuestos al comportamiento de conductividad térmica observado en la mayoría de los sistemas de nanofluidos, donde a mayores tamaños de partícula corresponden menores conductividades térmicas [18]. Este comportamiento se observa siempre y cuando exista un buen contacto entre líquido y partícula, es decir, cuando la resistencia térmica interfacial es despreciable. Sin embargo, para los clusters de Au estabilizadas poliméricamente, la capa protectora de PVP puede afectar la transferencia de calor en la interfase partícula-solvente. Wilson *et al.* [23] estudio el efecto de la capa protectora de las partículas en las propiedades térmicas de los líquidos. Obtuvo valores de la conductividad térmica interfacial de nanopartículas de platino estabilizadas con citrato en agua ($=130 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$) y de Au/Pd funcionalizadas con alcanotiol en tolueno ($=5 \text{ MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$) y demostró que la resistencia térmica de la capa protectora contribuye significativamente a bajar la transferencia de calor en los NFs [38]. Otros resultados han demostrado que la resistencia térmica interfacial es más significativa cuando el tamaño de partícula disminuye [39]. Entonces es de esperarse que la capa protectora de PVP adsorbida en la superficie de las nanopartículas metálicas [40] genere una resistencia térmica interfacial disminuyendo el valor de difusividad térmica del líquido. La resistencia a la transferencia de calor es más significativa cuando el tamaño de partícula disminuye, como se muestra en la Fig. 6. Nuestros resultados son consistentes con los obtenidos por Patel *et al.* [41]. Los posibles mecanismos responsables del incremento de la transferencia de calor en los NFs han sido explicados por Koblinski *et al.* [42].

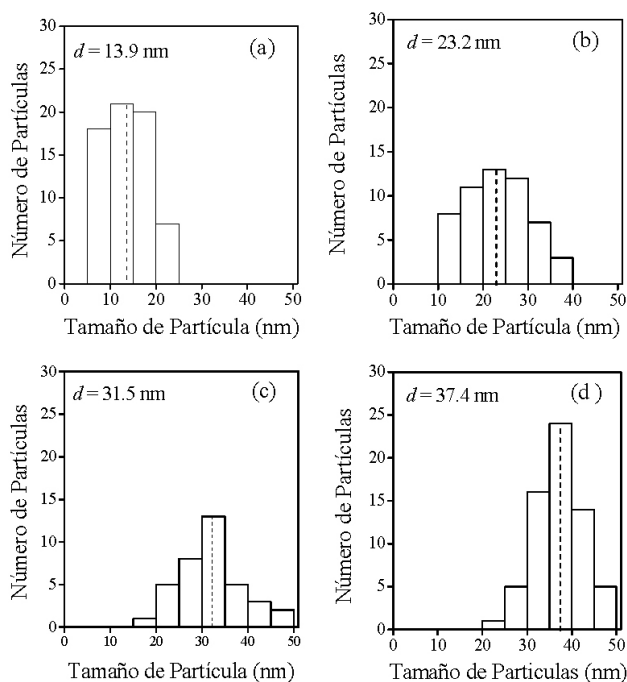


FIGURA 4. Histogramas de tamaños promedio de nanopartículas de Au.

TABLA I. Comparación de los valores de difusividad térmica de los nanofluidos conteniendo diferentes tamaños de nanopartículas de Au.

Tamaño promedio de partícula (nm)	$t_c (10^{-3}\text{s})$	$\Theta (10^{-2})$	$(1)\alpha$
$d_1=13.9$	2.94 ± 0.06	10.787 ± 0.028	13.6 ± 0.3
$d_2=23.2$	2.84 ± 0.06	9.144 ± 0.028	14.1 ± 0.3
$d_3=31.5$	2.54 ± 0.06	9.801 ± 0.031	15.7 ± 0.4
$d_4=37.4$	2.44 ± 0.06	10.114 ± 0.032	16.4 ± 0.4

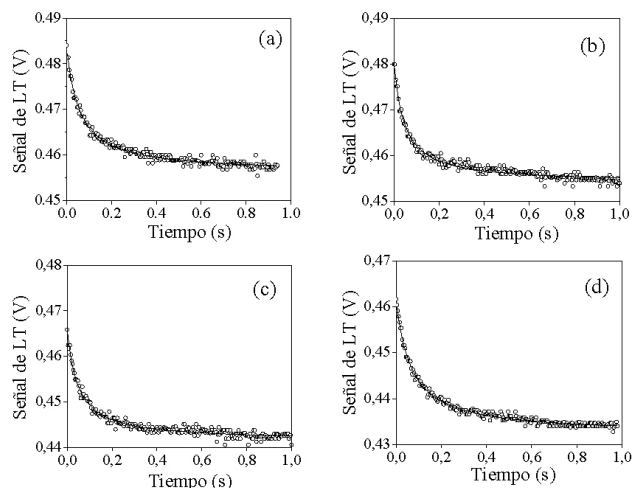


FIGURA 5. Evolución de la señal de TL de nanofluidos conteniendo clusters de Au con diferentes tamaños: a) 13.9, b) 23.2, c) 31.5 y d) 37.4 nm. Los símbolos (o) representan los datos experimentales y la línea sólida representa el mejor ajuste de la Ec. (1) a los datos experimentales.

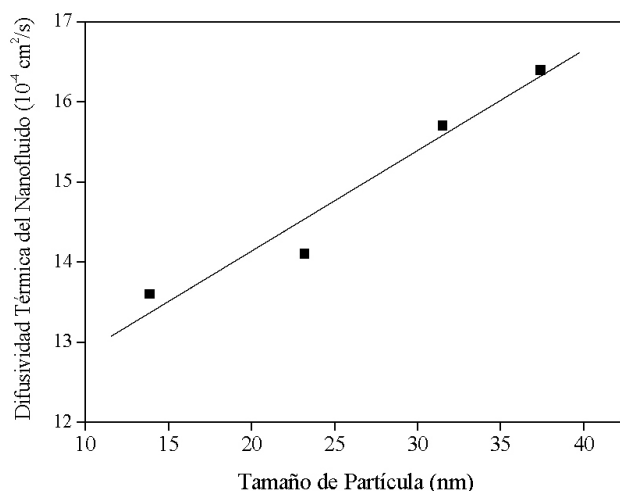


FIGURA 6. Valores de la difusividad térmica de las muestras en función del tamaño de nanopartículas de Au. Los símbolos (■) representan los datos experimentales y la línea sólida representa el mejor ajuste lineal a los datos experimentales.

5. Conclusiones

De los resultados obtenidos en esta investigación y de su análisis se pueden obtener las siguientes conclusiones: Nanofluidos conteniendo cúmulos de oro con diferentes tamaños nanométricos en agua fueron obtenidos por el método de reducción química en presencia de la PVP como polímero estabilizador. La formación de los cluster de oro con diferentes tamaños fue verificada a través de la espectroscopia Uv-Vis y TEM. La Espectroscopia de Lente Térmica es una técnica altamente sensible para medidas directas de propiedades térmicas de nanofluidos. Mayores difusividades térmicas Un incremento en el tamaño de las nanopartículas de oro esta-

bilizadas con la PVP incrementa la difusividad térmica del nanofluido. Mayores difusividades térmicas fueron obtenidas para más grandes tamaños de las partículas. La capa protectora de PVP juega un papel importante en las propiedades térmicas de los NFs. La metodología empleada para preparar y obtener difusividades térmicas de nanofluidos puede ser ampliada para otros sistemas líquidos compuestos.

Agradecimientos

Los autores agradecen a las agencias mexicanas, CONACYT, COFAA, CGPI por el soporte financiero de este trabajo.

1. S.U.S. Choi, Enhancing Thermal Conductivity of Fluids with Nanoparticles, In : *Development and Applications of Non-Newtonian Flows*, D.A. Singer, and H.P. Wang, (eds.) (American Society of Mechanical Engineering, New York, 1995) p. 99.
2. J.A. Eastman, S.U.S. Choi, S. Li, W. Yu, and L.J. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 718.
3. S.U.S. Choi, Z.G. Zhang, W. Yu, F.E. Lockwood, and E.A. Grulke, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 2252.
4. S. Lee, S.U.S. Choi, S. Li, and J.A. Eastman, *ASME J. Heat Trans.* **121** (1999) 280.
5. L.P. Zhou and B.X. Wang, *Nanotechnol.* **11** (2002) 65.
6. S.K. Das, N. Putra, P. Thiesen, and W. Roetzel, *ASME J. Heat Trans.* **125** (2003) 567.
7. Y. Xuan and Q. Li, *ASME J. Heat Trans.* **125** (2003) 151.
8. D. Wen and Y. Ding, *J. Heat Mass Trans.* **47** (2004) 5181.
9. C. Rinaldi, T. Franklin, M. Zahn, and T. Cader, *Magnetic Fluids: Applications of Fluid Suspensions of Magnetic Nanoparticles*, in Marcel Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, p. 1731, 2004.
10. D.P. O'Neal, L.R. Hirsch, N.J. Halas, J.D. Payne, and J.L. West, *Cancer Lett.* **209** (2004) 171.
11. Q. Xue and W-M Xu, *Mater. Chem. Phys.* **90** (2005) 298.
12. S.K. Das, N. Putra, P. Thiesen, and W. Roetzel, *ASME J. Heat Trans.* **125** (2003) 567.
13. M.J. Biercuk *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2004) 2767.
14. H. Xie, J. Wang, J. Xi, and Y. Liu, *Int. J. Thermophys.* **23** (2002) 571.
15. H.E. Patel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 2931.
16. D. Wen and Y. Ding, *J. Thermophys. Heat Trans.* **18** (2004) 481.
17. H. Xie, H. Lee, W. Youn, and M. Choi, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 4967.
18. H. Xie *et al.*, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 4568.
19. H. Xie, J. Wang, T. Xi, Y. Liu, and F. Ai, *J. Mater. Sci. Lett.* **21** (2002) 1469.
20. H. Masuda, A. Ebata, K. Teramae, and N. Hishinuma, *Netsu Bussie (Japan)* **7** (1993) 227.
21. D.H. Kumar *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 144301.
22. J.F. Sánchez-Ramírez *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6** (2006) 685.
23. O.M. Wilson, X. Hu, D.G. Cahill, and P.V. Braun, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 224301.
24. Z. Ge, Y. Kang, T.A. Taton, P.V. Braun, and D.G. Cahill, *Nano Lett.* **5** (2005) 531.
25. E. Bialkowski Stephen, *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis* (John Wiley & Sons, Inc, 1996).
26. J. Park, V. Privman, and E. Matijevic, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 11630.
27. V. Zharov, and D. Lapotko, *Rev. Sci. Instrum.* **74** (2003) 785.
28. M. Maillard, M.P. Pileni, S. Link, and M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 5230.
29. J.P. Gordon *et al.*, *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3.
30. C. Hu, and J. Whinnery, *Appl. Opt.* **12** (1973) 72.
31. J.M. Harris and N.J. Dovichi, *Anal. Chem.* **52** (1980) 695.
32. N.J. Dovichi and J.M. Harris, *Anal. Chem.* **53** (1981) 106.
33. J. Shen, M.L. Baesso, and R.D. Snook, *J. Appl. Phys.* **75** (1994) 3738.
34. J. Shen, R.D. Lowe, and R.D. Snook, *Chem. Phys.* **165** (1992) 385.
35. J. Park, V. Privman, and E. Matijevic, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 11630.
36. J. Turkevich, *Gold Bull.* **18** (1985) 125.
37. P.R.B. Pedreira *et al.*, *Review of Scientific Instruments* **74** (2003) 808.
38. T. Nakayama, *J. Phys.: Cond. Mater.* **18** (1985) L667.
39. S.A. Putnam, D.G. Cahill, B.J. Ash, and L.S. Schadler, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 6785.
40. H. Hirai, H. Chawanya, and N. Toshima, *Reactive Polym.* **3** (1985) 127.
41. H.E. Patel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 2931.
42. P. Keblinski, S.R. Phillpot, S.U.S. Choi, and J.A. Eastman, *Int. J. Heat Mass Transfer* **45** (2002) 855.