

NANOPARTÍCULAS METÁLICAS CON FORMAS DIVERSAS

METAL NANOPARTICLES WITH DIFFERENT SHAPES

M.V. Roldán[§], A.L. Frattini[#] y O.A. de Sanctis[§], N.S. Pellegrini^{§*}

[§] Laboratorio de Materiales Cerámicos-FCEIA-IFIR-UNR, Av. Pellegrini 250, (2000) Rosario, Argentina

[#] Area Física-FCByF-UNR, Suipacha 531, (2000) Rosario, Argentina

e-mail: pellegrini@fceia.unr.edu.ar

En este trabajo presentamos la preparación y caracterización de nanopartículas de Ag sintetizadas a partir de la reducción química de AgNO₃ por etanol con ATS como modificador superficial, reducción química usando PEG como reductor y modificador superficial y por un método electroquímico. Estudiamos la influencia de los diferentes parámetros de preparación en el tamaño y forma de las nanopartículas obtenidas: concentración, tiempos de tratamiento, agentes reductores diversos, estabilizantes, etc. Finalmente presentamos la caracterización morfológica y estructural de las mismas a partir de espectroscopia UV-vis, AFM y DRX.

Palabras clave: nanopartículas, plata, nanovarillas

In this paper we present the preparation and characterization of Ag nanoparticles from chemical reduction of AgNO₃ by ethanol with ATS as surface modifier, chemical reduction with PEG as reductor agent and surface modifier and by an electrochemical method. We study the influence of different preparation parameters in the size and shape of the obtained nanoparticles: concentration, time, reductor agents, stabilizers, etc. Finally, we present the morphologic and structural characterization of them by UV-Vis spectroscopy, AFM and XRD.

Key words: nanoparticles, silver, nanorods

I. INTRODUCCIÓN

Dentro del área de la nanotecnología, la preparación de nanopartículas metálicas cobró recientemente gran interés debido a las particularidades de sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas. Muchas de estas propiedades y sus posibles aplicaciones^(1,2,3) son fuertemente influenciadas por el tamaño y la forma de las mismas⁽⁴⁾: esferas, barras, discos, prismas, etc. Es por eso que en los últimos tiempos se desarrollaron distintas técnicas de preparación de nanopartículas tendientes a controlar las características morfológicas del producto obtenido; estas incluyen métodos físicos y químicos: “nanosphere lithography” (NSL)⁽⁵⁾, preparación en fase vapor, evolución fotoinducida⁽⁶⁾, reducción electroquímica⁽⁷⁾, reducción química en medio continuo⁽⁸⁾ y micelar⁽⁹⁾, etc.

En este trabajo describimos la síntesis de nanopartículas con varias formas y tamaños obtenidas mediante diferentes métodos y modificadores superficiales que permitirán darles distintas aplicaciones.

II. EXPERIMENTAL

Se prepararon nanopartículas de Ag usando tres métodos distintos: I) Reducción química con alcoholes,

II) Reducción química con polietilenglicol (PEG) y III) Reducción electroquímica.

Método I - En una síntesis típica se preparó una solución 0.004 M de AgNO₃ en etanol y separadamente se preparó una solución 0.0062 M de N-[3-(trimetoxisilil)propil]dietilentriamina (ATS) en etanol con atmósfera de N₂. Se mezclaron ambas soluciones en cantidades iguales y se calentó a reflujo en atmósfera de N₂ a 40°C durante 4 hs con agitación permanente. Se obtuvo una dispersión estable de color amarillo.

Método II - Se pesaron aproximadamente 0,5 g de AgNO₃ y se disolvieron en 1 ml de agua desionizada con agitación vigorosa por algunos minutos en oscuridad. A esta disolución se le agregó 2,5 ml de polietilenglicol (PEG, M_w=400) manteniendo la mezcla con agitación y protegida de la luz. Se dejó reaccionar 15 minutos. Se observó la formación de un precipitado gris. Se diluyó con etanol a 20 ml de volumen final.

Método III - Se disolvió una cantidad exactamente pesada de AgNO₃ en agua desionizada y separadamente se preparó una solución acuosa de PEG (M_w=8000). Se mezclaron ambas soluciones y se llevó a 50 ml de volumen final para dar las muestras cuya composición se detallan en la tabla 1.

La mezcla de reacción se colocó en una celda electrolítica con electrodos de platino dispuesta tal como

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

se muestra en la figura 1. El sistema así preparado se purgó con N₂ durante 20 minutos. Luego se llevó a cabo la electrólisis a corriente constante durante 30 minutos aproximadamente. Se observó la aparición de un precipitado gris.

TABLA 1: CONDICIONES DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS POR EL MÉTODO ELECTROQUÍMICO.

# muestra	AgNO ₃ (M)	PEG (%P/V)	I (mA)	Tiempo (min)
1	0.0107	2	30	26
2	0.0127	1	30	33
3	0.0012	2	10	40
4	0.0024	1	10	30

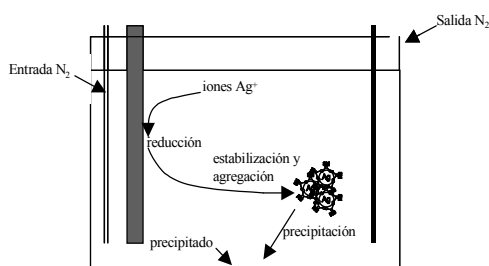


Figura 1 Celda electroquímica para la preparación de nanopartículas de plata.

Se siguió la evolución de los sistemas obtenidos por los tres métodos por espectroscopia UV-vis en las diferentes etapas de los procesos a partir del seguimiento de la banda de absorción correspondiente a las resonancias de plasmones superficiales⁽⁴⁾ y de bandas correspondientes a compuestos intermedios durante la formación de las nanopartículas. Todos los espectros UV-vis se realizaron con un equipo marca JASCO modelo V-530.

Además, el producto final obtenido por cada uno de estos métodos se estudió por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) usando un equipo NanoTec ELECTRÓNICA en el modo de trabajo "tapping" a temperatura ambiente y atmósfera normal. Se usó una punta de SiN soportada en un "cantilever" de constante de fuerza 0.4 Nm⁻¹ (o 0.76 según el caso) y 70 kHz de frecuencia de resonancia. Para preparar la muestra se depositó una gota de la dispersión coloidal de nanopartículas sobre un sustrato de mica prístina y se dejó evaporar el solvente.

Se determinó la cristalinidad de las nanopartículas mediante difracción de rayos X usando un equipo Xpert Phillips PW 1700 usando radiación CuK α (1,5405 Å) y un monocromador de grafito, con un paso de 2 θ =0.002° y un tiempo por paso de 10 segundos.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante la técnica de reducción química con alcoholes (Método I) se obtuvo una dispersión coloidal

de color amarillo. La coloración es producida por la presencia de nanopartículas esféricas, de aproximadamente 5 nm de diámetro, las que pueden observarse en la imagen AFM de la figura 2. El tamaño de las nanopartículas se estimó en todos los casos por la altura de la imagen AFM topográfica.

El seguimiento de la evolución del sistema de reacción se llevó a cabo por espectroscopia UV-vis. Con la formación de partículas metálicas de tamaño nanométrico aparecen bandas en el rango UV-vis del espectro correspondiente a la absorción por resonancia de los plasmones superficiales. En el caso de un sistema de nanopartículas esféricas monodispersas se presenta la aparición de un único pico y la variación de intensidad indica el grado de avance de la reacción (reducción de Ag⁺ a Ag⁰) con el consiguiente aumento del número de nanopartículas. Para este sistema se observó a los 30 minutos la aparición de un pico a 416 nm, que se asigna a la formación de nanopartículas de plata⁽¹⁰⁾ y su intensidad se estabilizó después de 4 horas de reacción (figura 3).

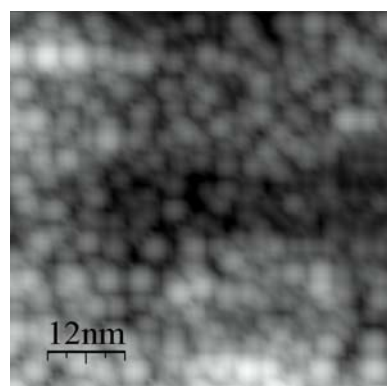


Figura 2 Imagen AFM de nanopartículas de Ag obtenidas por el método I.

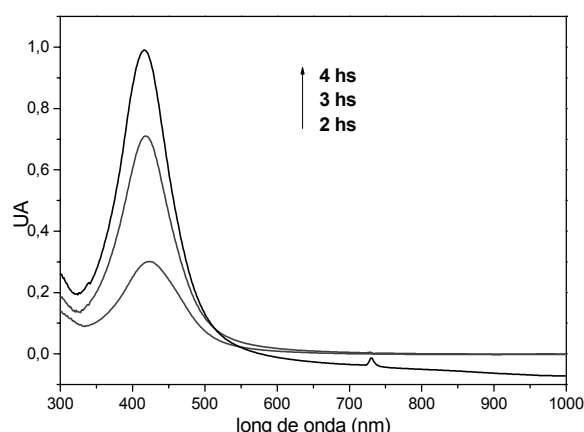


Figura 3 Espectros UV-Vis de nanopartículas de Ag obtenidas por el método I en función del tiempo de reacción.

Se estudió la influencia de la temperatura del medio de reacción en el producto obtenido en un rango comprendido entre 30 y 60 °C. Resultó que a temperaturas muy bajas la reacción no es eficiente, como puede deducirse de los espectros Uv-vis de la figura 4, donde se observa un pico de resonancia del plasmón de superficie de muy baja intensidad. Por otro lado, a temperaturas más altas (50 y 60°C) aumenta la dispersión de tamaños, lo que se deduce por el ensanchamiento de los picos; en el caso de la muestra preparada a 60 °C, se observa inclusive un desdoblamiento del pico, en la observación por AFM de la muestra no se encontraron partículas con formas, por lo que este desdoblamiento se atribuye a una distribución bimodal de tamaños. Una temperatura de 40°C ofrece un buen rendimiento en tiempos razonables con una buena dispersión de tamaños de partículas.

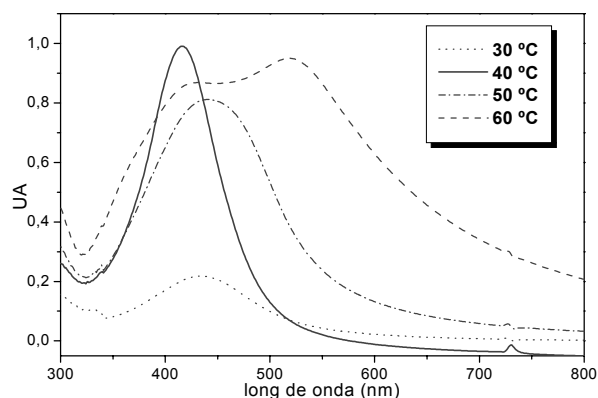


Figura 4 Espectros UV-Vis de nanopartículas de Ag obtenidas por el método I a distintas temperaturas.

Se analizó el efecto de la concentración de la mezcla de reacción manteniendo constante la relación de reactivos. En el seguimiento espectroscópico de la evolución de la reacción (Figura 5) se observó que para un medio de reacción muy diluido el pico a 433 nm que indica la presencia de nanopartículas crece rápidamente en intensidad en la primer hora de reacción, pero luego decae gradualmente con el transcurso del tiempo, este comportamiento indicaría que en esas condiciones las nanopartículas resultaron inestables. Cuando la síntesis se llevó a cabo en un medio más concentrado (Figura 5b), se obtuvieron nanopartículas estables (el pico de absorción del plasmón de superficie creció continuamente durante el tiempo de reacción) pero no se obtuvo un buen rendimiento, como puede verse comparando las intensidades de los picos de las figuras 5b y 3 para tiempos iguales. Los mejores resultados se obtuvieron usando AgNO_3 0.004 M y ATS 0.0125 M. Las nanopartículas obtenidas por este método en estas condiciones resultaron estables, lo que permite su almacenamiento, manipulación y utilización para integrarlas a sistemas más complejos como matrices inorgánicas sólidas^(1, 11).

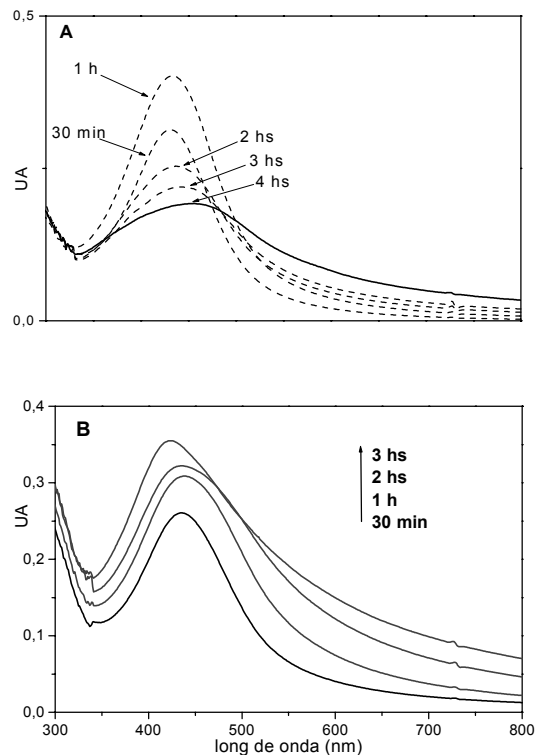


Figura 5 Espectros Uv-vis en función del tiempo para un medio de reacción A) diluido, B) concentrado.

En este método el etanol actúa como solvente y reductor simultáneamente. El ATS actúa principalmente como modificador superficial, evitando la aglomeración de la Ag reducida; coordinándose con los iones Ag^+ adsorbidos en la superficie de las nanopartículas a través de sus grupos amino. Además, se comprobó en trabajos anteriores⁽¹⁰⁾ que esta interacción entre el ATS y las nanopartículas influye en la reacción favoreciendo el avance de la misma en el sentido de la reducción. Además de ser un buen estabilizante, el ATS presenta en su estructura grupos $-\text{SiOR}$ que lo hacen compatibles con precursores para la preparación de películas por procesos sol-gel, de ahí los beneficios de usar este compuesto como modificador superficial⁽¹¹⁾.

Para verificar el efecto del solvente (reductor) sobre el tiempo de reacción y las características y estabilidad del producto obtenido se reemplazó el solvente por una mezcla metanol-acetona. Se obtuvieron partículas esféricas, con un diámetro de aproximadamente 3 nm (Figura 6) comparable al de partículas obtenidas en etanol, pero se observó una dispersión de tamaño más estrecha, según se estima por el ancho del pico de absorción en el espectro UV-vis (Figura 7). Esto puede ser debido a la disminución y dilución de los sitios activos para la reducción, lo que podría resultar beneficioso para una reacción más suave y controlable. No hubo variación en el tiempo necesario para completar la reacción, que resultó ser de 4 hs aproximadamente.

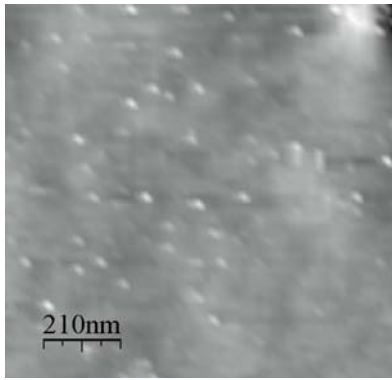


Figura 6 Imagen AFM de nanopartículas obtenidas por el método I en MeOH-acetona.

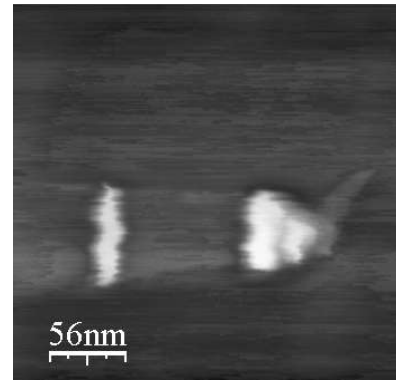


Figura 8 Imagen AFM de nanovarillas de Ag obtenidas por el método II.

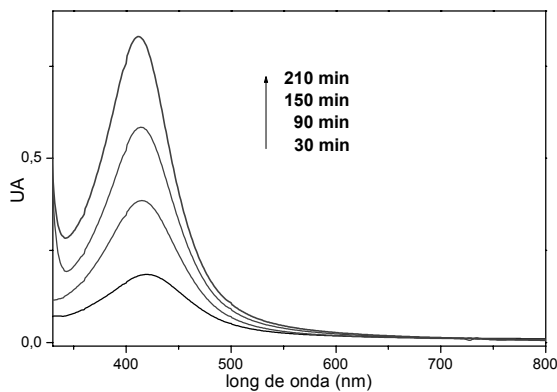


Figura 7 Espectros Uv-vis que muestran la evolución de la síntesis I con el tiempo en MeOH-acetona.

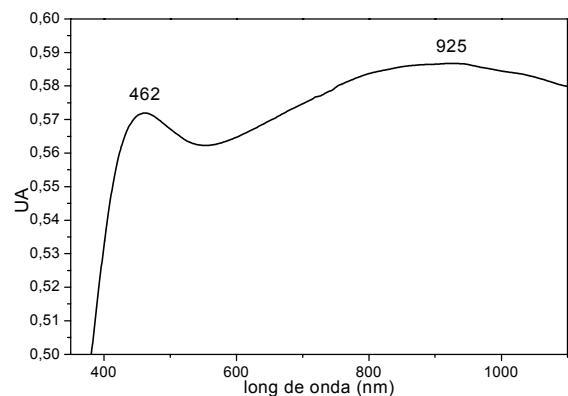


Figura 9 Espectro Uv-vis de una dispersión en etanol de nanovarillas obtenidas por el método II.

Por la técnica de reducción con PEG (Método II) se obtuvo un precipitado gris. La observación con el microscopio de fuerza atómica (AFM) reveló la presencia de nanovarillas de 12-15 nm de diámetro y hasta 80 nm de largo (Figura 8) además de la presencia de nanopartículas esféricas de menor tamaño. En el espectro de extinción Uv-vis (Figura 9) se observan dos picos, uno a 462 nm y otro ancho a 925 nm, la aparición de este segundo pico puede asignarse a una banda de resonancia longitudinal⁽¹²⁾ (a lo largo del eje mayor) de las nanovarillas, mientras que la banda a 462 nm correspondería a la suma de las absorciones de la banda transversal de las mismas (a lo largo del eje menor) y las nanopartículas esféricas. En ausencia de un agente reductor fuerte, la reducción de Ag^+ es llevada a cabo por el PEG a través de la oxidación de sus grupos OH^(13,14). Además el PEG actúa como estabilizante de las nanopartículas coordinándose a su superficie a través de sus átomos de oxígeno(O). El gran número de átomos de oxígeno por molécula del polímero hacen posible este último efecto aún cuando la capacidad dadora de densidad electrónica del O no es tan fuerte como el de grupos aminos o compuestos tio-orgánicos.

Por el método de reducción electroquímica (Método III) se obtuvo un precipitado gris. En la figura 10 se observan los difractogramas obtenidos a partir de partículas preparadas por el método I y III. Por la posición de los picos se observa que en ambos casos se obtuvo Ag cristalina de estructura cúbica fcc. Los picos del difractograma de las partículas obtenidas por el método electroquímico son más angostos que los de las partículas preparadas por el método I, esta comparación da una idea cualitativa del tamaño de estas últimas, que se espera será mayor que las del método I. La imagen AFM de la figura 11 muestra que este precipitado contiene efectivamente partículas esféricas de plata de tamaño superior a 20 nm. En la figura 12 se muestra la evolución de las propiedades espectroscópicas del sistema de reacción para una síntesis típica; el producto final presenta dos bandas de absorción: la primera banda aparece a 299 nm y podría atribuirse a la absorción de complejos de Ag^+ , especies intermedias o pequeños clusters de átomos de Ag⁽¹⁰⁾; la segunda banda aparece a 418 nm y se atribuye a los plasmones superficiales de las nanopartículas de Ag.

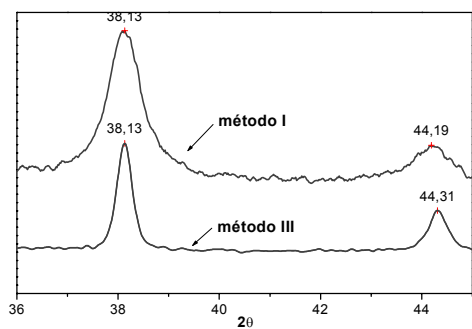


Figura 10 Difractogramas RX de partículas obtenidas por los métodos I y III.

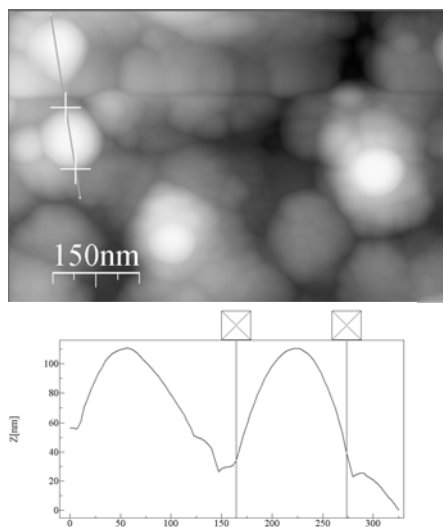


Figura 11 Arriba: Imagen topográfica AFM de nanopartículas de plata obtenidas por el método III. Abajo: Perfil tomado a lo largo de la línea indicada en la imagen.

A los efectos de comparar los resultados de las distintas condiciones de síntesis, en la figura 13 se muestran superpuestos los espectros Uv-vis de las muestras 1 a 4 obtenidas en las condiciones que se indicaron en la tabla 1. En los espectros de las muestras 1 y 3 predomina el pico a 299 nm, indicando que el rendimiento de la reacción fue bajo; en los espectros de las muestras 2 y 4 la relación de altura de los dos picos mejora a favor de la desaparición de reactivo y aparición de nanopartículas; por otro lado el espectro de la muestra 4 presenta el pico a 418 nm más definido, a partir de este análisis se concluye que las condiciones óptimas de síntesis son las usadas para obtener la muestra 4.

Si bien no se estudió rigurosamente la estabilidad de las partículas obtenidas por los métodos II y III, se comprobó que estas mantienen sus propiedades espectroscópicas por lo menos por algunos días, incluso semanas.

En el método electroquímico, a diferencia del método II, el PEG actúa solo como modificador superficial o estabilizante estérico, ya que la reducción es inducida por la corriente⁽¹⁵⁾. El mecanismo de interacción entre el PEG y la superficie de las nanopartículas es similar al descrito antes.

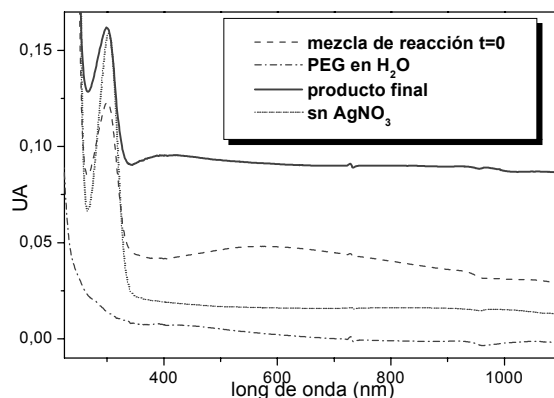


Figura 12 Evolución de las propiedades espectroscópicas Uv-vis del sistema de reacción en distintos pasos.

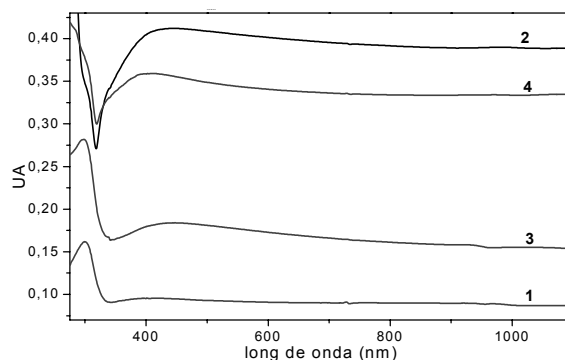


Figura 13 Espectros Uv-vis de nanopartículas obtenidas por el método III en distintas condiciones del medio.

IV. CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas de Ag a partir de diferentes técnicas de preparación y con distintos resultados en cuanto al tamaño y forma de las mismas.

Las nanopartículas más pequeñas y esféricas (5 nm) se obtuvieron a partir del método de reducción química en solución alcohólica de ATS (aminosilano seleccionado como modificador superficial), encontrándose los parámetros óptimos para su preparación.

Se obtuvieron nanovarillas (nanorods) de Ag usando PEG como agente reductor y modificador superficial. Se observó la aparición de dos picos de absorción en el espectro UV-Vis, confirmando la formación de los nanovarillas.

Para la preparación de nanopartículas esféricas de tamaños mayores a los 20 nm, se utilizó con éxito una técnica electroquímica, determinándose también los mejores parámetros de preparación.

A partir de los espectros de DRX, se confirmó que las nanopartículas obtenidas estaban perfectamente cristalizadas con estructura cristalina fcc y presentando un marcado ensanchamiento de los picos para el caso de las de diámetros menores.

Referencias

- 1 - *Fabrication of PbS nanoparticles embeded in silica gelby reverse micelles and Sol-Gel routes.* N.Pellegrini, R. Trbojevich, O. de Sanctis y K. Kadono, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **8**[3], 1023, (1997).
- 2 - *Nanoparticles probe biosystems.* P. Gould. *Mat. Today*, February 2004, 36-43 (2004).
- 3 - *Effect of colloidal nanocatalysis on the metallic nanoparticle shape: the Suzuki reaction.* R. Narayanan, M El-Sayed. *Langmuir* **21**, 2027-2033 (2005).
- 4 - *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The influence of Size, Shape, and Dielectric Environment.* K. Lance Kelly, E. Coronado, L. Lin Zhao and G.C. Schatz. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 668-677 (2003).
- 5 - *Plasmonic Materials for Surface-Enhanced Sensing and Spectroscopy.* A.J. Haes, C.L. Hatnes, A.D. McFarland, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne and S. Zou. *MRS Bulletin*, **30**, 368-375 (2005).
- 6 - *Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms.* R. Jin, Y.W. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng. *Science* **294**, 1901-1903 (2001).
- 7 - *Preparation of silver nanorods by electrochemical methods.* J. Zhu, X. Liao, X. Zhao, H. Chen. *Materials Letters*, **49**, 91-95 (2001).
- 8 - *Gold and Silver nanoparticles: A class of chromophoros with colors tunable in the range from 400 to 750 nm.* Y. Sun, Y. Xia. *Analyst* **128**, 686-691 (2003).
- 9 - *Preparation and isolation of gold nanoparticles coated with a stabilizer and sol-gel compatible agent.* R. Trbojevich, N. Pellegrini, A. Frattini, O. de Sanctis, P.J. Morais, R.M. Almeida. *J. Mater. Res.* **17**, 973-980 (2002).
- 10 - *Effect of amine groups in the sintesis of Ag nanoparticles using aminosilanes.* A. Frattini, N. Pellegrini, D. Nicastro, O. de Sanctis. *Materials Chemistry and Physics* **94**, 148-152 (2005).
- 11 - *(Ag⁰/Au⁰,Er³⁺)-Doped PLZT Wave-Guides Prepared By Chemical Solution Deposition,* M. V. Roldan, N. Pellegrini, A. Frattini y O. de Sanctis, enviado a *Ferroelectrics* (2005).
- 12 - *Shape-controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures.* Y. Xia, N.J. Halas. *MRS Bulletin*, **30**, 338-343 (2005).
- 13 - *The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles.* C. Luo, Y. Zhang, X. Zeng, Y. Zeng, Y. Wang. *Journal of Colloid and Interface Science.* **288**, 444-448 (2005).
- 14 - *Formation of Metal Paricles in Aqueous Solution by Reactions of Metal Complexes with Polymers.* L. Longenberger, G. Mills. *J. Phys. Chem.* **99**, 475-478 (1995).
- 15 - *Preparation of silver nanorods by electrochemical methods.* J. Zhu, X. Liao, X. Zhao, H. Chen. *Materials Letters* **49**, 91-95 (2001).