

NANOPARTÍCULAS DE Ag PROTEGIDAS SUPERFICIALMENTE CON PVP

Ag NANOPARTICLES SURFACE PROTECTED BY PVP

M.V. Roldán^{1*}, H.Troiani², M. Granada², O. de Sanctis¹ y N. Pellegrini¹

¹Laboratorio de Materiales Cerámicos, FCEIyA, IFIR, UNR,
Av. Pellegrini 250, 2000, Rosario – Argentina.

²Centro Atómico Bariloche (CNEA), Instituto Balseiro, Av. Bustillo 9500, Bariloche – Argentina.
e-mail: vroldan@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 en etanol, utilizando como modificador superficial PVP.

Estudiamos la influencia de los diferentes parámetros del método de preparación en el tamaño y forma de las nanopartículas obtenidas: efecto del modificador superficial, concentración de reactivos, tiempos de tratamiento, duración de la irradiación, etc. Finalmente presentamos la caracterización morfológica y estructural de las mismas a partir de espectroscopia UV-Vis, AFM y TEM.

Palabras Claves: nanopartículas, Ag, prismas, PVP.

In this paper we present the preparation and characterization of Ag nanoparticles obtained by chemical reduction of AgNO₃ in ethanol, using PVP as surface modifier. We studied the influence of the different parameters of the preparation method over the size and shape of the nanoparticles: surface modifier, reagents concentration, processing time, irradiation time.

Finally we show the morphological and structural characterization of the nanoparticles by UV-visible spectroscopy, AFM and TEM.

Key Words: nanoparticles, Ag, prisms, PVP.

I. INTRODUCCIÓN

La preparación de nanopartículas metálicas, y en especial las de Ag, en los últimos tiempos ha tenido gran interés debido a sus propiedades ópticas, eléctricas, catalíticas, etc⁽¹⁾. La forma de las mismas: esferas, barras, discos, prismas, afectan directamente sus propiedades, siendo uno de los factores más interesantes de controlar, además del tamaño y dispersión. Los métodos de preparación incluyen técnicas físicas y químicas y pueden ser seleccionados medios continuos o discretos⁽²⁾. El método elegido influenciará en las propiedades de las partículas obtenidas. Es creciente la cantidad de trabajos en los que se presenta la preparación de nanopartículas prismáticas, aunque pocas veces se obtienen muestras homogéneas debido a que aún no están completamente dilucidados los mecanismos para la formación de las mismas.

En este trabajo presentamos la preparación de nanopartículas de Ag sintetizadas en un medio continuo mediante la reducción química del AgNO₃. Particularmente se eligió el polímero polivinilpirrolidona (PVP) como modificador superficial debido a los antecedentes conocidos acerca de su participación en la formación de nanopartículas prismáticas⁽³⁾. Se usó como solvente etanol ya que ofrece una buena solubilización de los reactivos y

aporta un medio reductor al sistema que contribuye a evitar la oxidación superficial de las nanopartículas de reactividad aumentada⁽⁴⁾. No se ha reportado anteriormente la formación de partículas prismáticas en etanol, atribuyéndose este comportamiento a las propiedades del solvente⁽⁵⁾. Sin embargo se ha demostrado que el desarrollo de anisotropía depende de las condiciones dadas por concentración de reactivos y solvente en su conjunto⁽⁶⁾. Por lo tanto, se analiza la influencia de los distintos parámetros experimentales sobre los resultados finales en cuanto a su forma y tamaño. Además se estudió el rol del modificador superficial en los procesos de formación de las partículas, concentración del AgNO₃ y PVP, tipo de irradiación y tiempos de exposición requeridos.

Finalmente presentamos la caracterización de las nanopartículas por espectroscopia UV-Visible y microscopía TEM y AFM.

II. EXPERIMENTAL

Preparación de nanopartículas

Una síntesis típica consta de dos etapas: 1) nucleación y 2) crecimiento.

Para llevar a cabo la etapa de nucleación primeramente se prepara una disolución de AgNO₃ y

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia

polivinilpirrolidona (PVP) en etanol y se coloca en un baño termostatzado a 78 °C con agitación constante. Se prepararon muestras con distintas concentraciones de reactivos cuya composición se detalla en la Tabla 1 donde la concentración de PVP se da en milimoles de la unidad de repetición por litro y R es la razón en moles de unidades de repetición del PVP a Ag⁺. Cada una de estas mezclas de reacción se mantuvo en reflujo durante 3 horas aproximadamente con agitación continua y en todos los casos se obtuvo una solución coloidal amarilla o naranja según la concentración de reactivos. Se usaron reactivos de calidad pro-análisis.

Tabla 1: Composición de las Muestras Preparadas

Nombre	Conc. AgNO ₃ (mM)	Conc. PVP (mM,UR)	R
P	3,98	37,60	10
P0	5,24	4,77	1
P1	11,85	10,30	1
P2	4,70	25,00	5
P3	9,30	42,40	5
P4	5,45	50,30	10
P5	10,33	102,00	10
P7	5,36	76,50	15
P8	10,11	151,49	15
P9	5,09	100,20	20
P6	9,77	200,99	20

A continuación se llevó a cabo la etapa de crecimiento. Para activar esta etapa se utilizaron dos métodos: irradiación con luz visible y reflujo sin agitación.

La etapa de crecimiento se llevó a cabo en distintas condiciones. La muestra **P** se dejó en reposo en condiciones de luz y temperatura ambiente del laboratorio. Las muestras **P0** a **P9** se dividieron en dos alícuotas: una de ellas se trató térmicamente y la otra por irradiación con luz visible usando una lámpara halógena de 150 W.

Caracterización

Para conocer la evolución del medio de reacción durante todas las etapas del proceso se tomaron los espectros Uv-vis del coloide con un equipo marca Jasco modelo V-530 usando cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

Se obtuvieron imágenes de las nanopartículas con un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) NanoTec ELECTRÓNICA operando en el modo de trabajo *tapping* a temperatura ambiente y atmósfera normal con punta de SiN de 0,76 N/m de constante elástica y 71 Hz de frecuencia de resonancia. La muestra se preparó depositando gota a gota las nanopartículas coloidales sobre un sustrato de Si con evaporación del solvente entre cada aplicación seguido de un lavado final con etanol.

Se obtuvieron imágenes TEM de las nanopartículas con un microscopio electrónico de transmisión CM 200 Philips operando con un voltaje de 200 keV de

aceleración. La muestra se preparó depositando una gota del coloide sobre una grilla de TEM y dejando evaporar el solvente.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Nucleación: Formación de nanopartículas esféricas

Inmediatamente luego de colocar cada mezcla de reacción para la formación de núcleos en el baño termostatzado se observó la aparición de coloración amarilla en la solución, cuya intensidad aumentó con el transcurso del tiempo de reflujo. La aparición de color se corresponde con la aparición de una banda de absorción centrada a 410 nm aproximadamente en el espectro UV-visible atribuible a la resonancia del plasmón de superficie de nanopartículas esféricas de plata. La intensidad de esta banda aumenta con el tiempo de reflujo hasta estabilizarse en aproximadamente 210 minutos. Este comportamiento se repitió en todas las muestras. Más adelante se presenta la evolución espectral típica de esta etapa para una muestra representativa. Imágenes AFM de la muestra **P5** luego de esta etapa confirmaron que efectivamente se compone de nanopartículas esféricas de diámetros del orden de 7 nm (Figura 1). Este valor se estimó a partir del perfil de la topografía en el eje perpendicular al plano de la imagen mostrada.

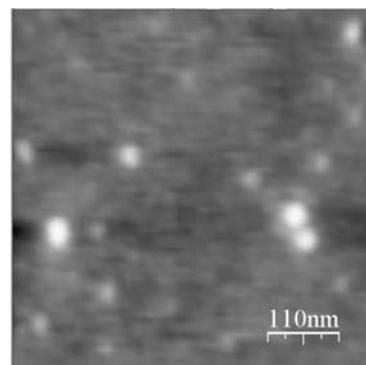


Figura 1. Imagen AFM de nanopartículas de la muestra **P5** al final de la etapa de nucleación.

En esta etapa, tanto el solvente como el polímero tienen poder reductor. El efecto reductor del PVP se evidencia de la comparación de los espectros de la Figura 2. En la figura se observan los espectros de muestras de igual concentración inicial de Ag⁺ y distintas concentraciones de PVP de alícuotas tomadas luego de 30 minutos de iniciado el reflujo. Se observa que a mayor concentración del polímero más rápida es la velocidad de reducción, de lo que se infiere que el PVP actúa efectivamente como reductor además de estabilizante de las nanopartículas. La acción reductora del etanol respecto de sales metálicas ha sido reportada previamente⁽⁷⁾. Es de esperar que este entorno reductor débil, aportado por el solvente, contribuya a aumentar la estabilidad de las nanopartículas.

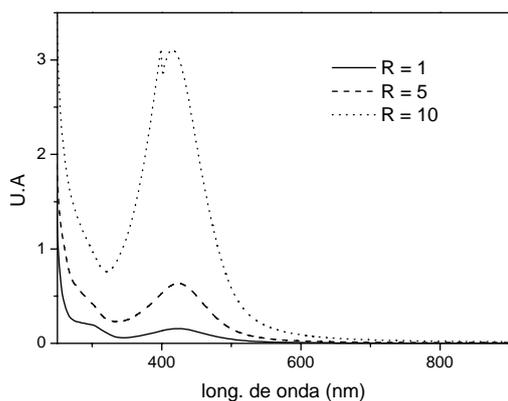


Figura 2. Espectros UV-visible de mezclas de reacción con una concentración inicial aproximadamente 10 mM de AgNO_3 y a) 10,3 mM de PVP, $R=1$; b) 42,4 mM de PVP, $R=5$ y c) 102 mM de PVP, $R=10$ tomadas a 30 minutos de iniciada la etapa de nucleación.

Crecimiento: Evolución de los núcleos hacia nanopartículas prismáticas

Se sabe que nanopartículas protegidas por PVP pueden crecer luego anisotrópicamente según las condiciones del medio. Si bien no se conoce con certeza el mecanismo involucrado se cree que se basa en un proceso de tipo Ostwald en el que las partículas más grandes crecen a expensas de las más pequeñas. El PVP, en su función de estabilizante, se adsorbe sobre la superficie de las nanopartículas en un constante equilibrio de adsorción-desorción; sin embargo, parece tener mayor afinidad por algunos planos cristalinos por sobre otros, dejando a estos últimos más expuestos de manera que crecen preferencialmente⁽⁶⁾. Varios autores han reportado diferentes métodos para activar este proceso. Xia *et al* usaron irradiación con luz de diferentes longitudes de onda para promover el proceso de crecimiento, obteniendo diferentes prismas según la frecuencia usada⁽⁸⁾. Por otro lado, en otra técnica los mismos autores reportaron la aplicación de calor para facilitar el crecimiento en la obtención de prismas⁽⁹⁾.

Activación del crecimiento por irradiación con luz visible. Para activar el proceso de crecimiento de los núcleos formados en la etapa anterior una porción de cada muestra se expuso a irradiación con luz visible. Se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de tratamiento y se les tomó el espectro UV-visible.

Durante esta etapa se observó en los espectros de las muestras **P3** a **P8** la aparición de nuevas bandas de absorción. Estas bandas son asignables a la formación de partículas no esféricas. Según cálculos teóricos y evidencia experimental previa se espera que el espectro de un coloide de discos triangulares de Ag de tamaño nanométrico exhiba cuatro bandas de absorción en el espectro UV-visible⁽¹⁰⁾: la banda principal está localizada entre 600 y 1000 nm, es la de mayor intensidad y corresponde a la resonancia del dipolo en el plano; le sigue en intensidad una banda ubicada entre

400 y 600 nm correspondiente al cuadrípulo en el plano; también entre 400 y 600 nm aparece una débil banda correspondiente al dipolo fuera del plano y alrededor de 340 nm se espera una banda débil y estrecha correspondiente al cuadrípulo fuera del plano.

En la Figura 3 se observa la evolución del espectro UV-visible de la muestra **P5** durante las etapas de nucleación y crecimiento. Durante la nucleación se observó la aparición de una única banda de absorción centrada en 415 nm asignable a nanopartículas de plata esféricas. Posteriormente durante la etapa de crecimiento, al cabo de 72 horas de irradiación se observó la aparición de una segunda banda de absorción a mayores longitudes de onda que aumentó en intensidad con el tiempo. Luego de 744 horas de irradiación se observaron tres bandas de absorción asignables a nanopartículas prismáticas: 332 nm (cuadrípulo fuera del plano), 415 nm (dipolo fuera del plano), 643 nm (dipolo en el plano). Normalmente se observa también un pico alrededor de 450 nm correspondiente al cuadrípulo en el plano, en este caso sin embargo no puede observarse claramente porque queda solapado por el pico a 415 nm que corresponde a la suma de contribuciones del dipolo fuera del plano de prismas y el plasmón de superficie de nanopartículas esféricas remanentes.

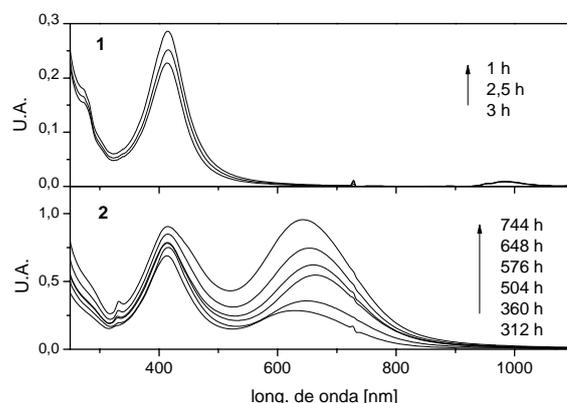


Figura 3. Evolución del espectro UV-visible de la muestra **P5** durante la etapa de 1) nucleación y 2) crecimiento.

Imágenes TEM de la muestra **P5**, Figura 4, revelaron que se compone de una mezcla de nanopartículas esféricas pequeñas y prismas (triángulos truncados principalmente y en menor proporción hexágonos y pentágonos) de tamaño de lado del orden de 37 nm.

En las muestras **P3**, **P4**, **P6**, **P7** y **P8** se observó un comportamiento similar de las propiedades espectroscópicas durante la etapa de crecimiento, aunque en el mismo tiempo, la intensidad de la banda de absorción principal de prismas en la zona de 600/700 nm fue menor (Tabla 2). De la relación de intensidades entre esta banda y la banda de esferas (410/415 nm) se puede estimar cualitativamente el rendimiento en prismas. En la Tabla 2 se describen los resultados. De

los datos se infiere que el mayor rendimiento en prismas se obtuvo para valores medios de R.

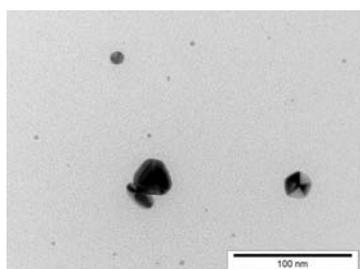
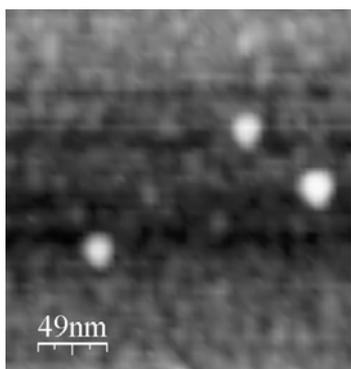


Figura 4. Imágenes AFM (arriba) y TEM (abajo) de nanopartículas de Ag de la muestra P5

Tabla 2: Comparación de Resultados usando Datos de los Espectros UV-visible.

Nombre	Resultados según método de activación del crecimiento	
	Irradiación	Reflujo
P	-	-
P0	0	0
P1	0	0
P2	0	0
P3	0,16	-
P4	0,92	-
P5	1,05	0
P7	0,11	0
P8	0,11	0,16
P9	0	0
P6	0	0,83

Se estudió además la relación entre el tiempo de nucleación y la posterior evolución hacia prismas durante el crecimiento. Para cada mezcla de reacción, se tomaron alícuotas a distintos tiempos de iniciada la formación de núcleos y se expusieron a la irradiación con luz visible. La Figura 5 muestra los espectros UV-visible de las alícuotas de la muestra P4 después de 864 h de irradiación. De la comparación se infiere que se necesita una etapa de nucleación de al menos una hora para que el sistema evolucione luego durante el crecimiento hacia la formación de partículas prismáticas.

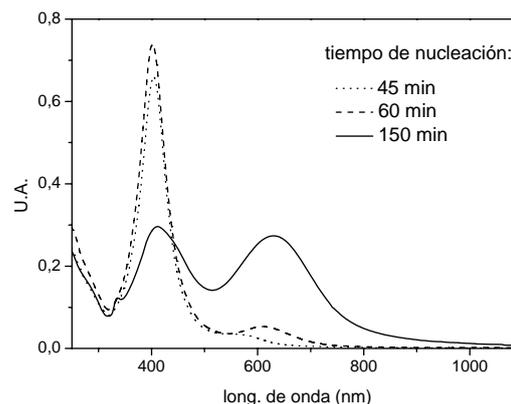


Figura 5. Espectros UV-visible de alícuotas de la muestra P4 luego de 864 hs de irradiación.

Activación del crecimiento por irradiación con luz visible. En otra alternativa para activar el crecimiento otra alícuota de las muestras P0 a P9 fueron tratadas térmicamente luego de la formación de núcleos. Se observó la aparición de las bandas asignables a prismas en las muestras P6 y P8. En la Figura 6 se observan los cambios espectroscópicos de la muestra P6 durante el proceso completo. En la primera etapa aparece una única banda de absorción centrada en 411 nm que se asigna a la existencia de nanopartículas de Ag esféricas. En la segunda etapa aparecen bandas adicionales a 344 nm y 614 nm. Nuevamente estas bandas se correlacionan bien con las bandas esperadas para partículas prismáticas.

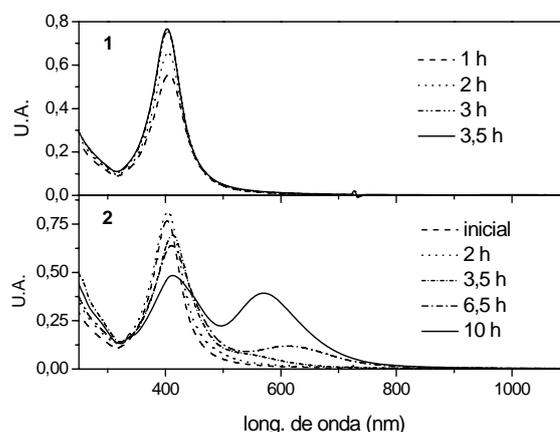


Figura 6. Evolución del espectro UV-visible de la muestra P6 durante la etapa de 1) nucleación y 2) crecimiento.

Las imágenes TEM de la muestra obtenida luego del proceso completo confirman la presencia de nanopartículas esféricas pequeñas y discos triangulares truncados de tamaño de lado del orden de 43 nm (ver Figura 7).

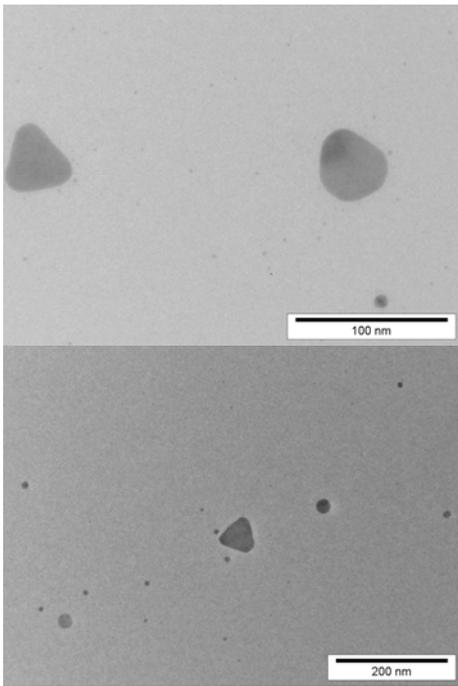


Figura 7. Imágenes TEM de nanopartículas de la muestra P6 obtenidas al final de la etapa de crecimiento.

La capacidad de acelerar el proceso de crecimiento mediante irradiación o reflujo queda en evidencia de la comparación de los espectros de la Figura 8 donde se compara el aumento de intensidad de la banda principal de prismas según las condiciones de la etapa de crecimiento.

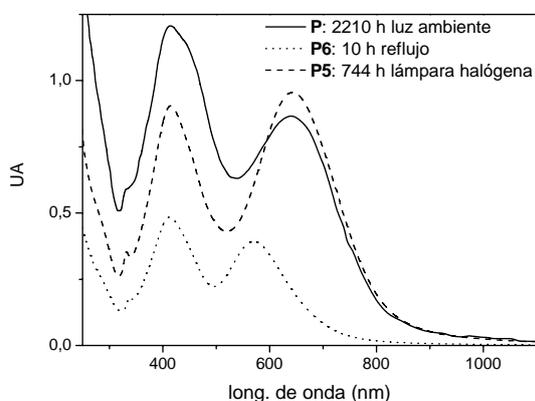


Figura 8. Espectros UV-visible de muestras tratadas con distinto método de activación del crecimiento.

Se observa que aplicando irradiación con luz visible o reflujo según la composición de la muestra se puede disminuir considerablemente el tiempo necesario para obtener prismas. Lo que en la experiencia original a luz y temperatura ambiente llevó 2210 hs ahora se logró

con solo 744 hs de irradiación o bien con 10 hs de reflujo. De los datos descriptos en la Tabla 2 se observa que la irradiación fue el método más adecuado de activación para las muestras con valores medios de R, mientras que para las de mayor proporción PVP a Ag^+ resultó más adecuado el reflujo.

IV. CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas de plata en etanol protegidas por el polímero PVP mediante una estrategia de nucleación y crecimiento. Luego de la etapa de nucleación se obtuvieron nanopartículas esféricas. A partir de estas partículas coloidales se pudieron obtener nanopartículas prismáticas mediante una etapa de crecimiento. Se encontró que la evolución de los núcleos a partículas prismáticas puede ser activada por irradiación con luz visible o reflujo según la composición de la muestra. El método de activación mediante irradiación con luz visible resultó más eficiente para muestras con una proporción $R=10$ de unidades monoméricas de PVP a Ag^+ , mientras que el método de reflujo resultó más adecuado para muestras con mayor proporción del polímero a Ag^+ . Se comprobó que ambos métodos son capaces de reducir eficientemente el tiempo de tratamiento necesario para la obtención de prismas.

Referencias

- 1- K. Watanabe, D. Menzel, N. Nilius, H. Freund. Chem. Rev, 106, 4301, 2006.
- 2- B. Cushing, V. Kolesnichenko, C. O'Connor. Chem. Rev., 104, 3893, 2004.
- 3- I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán. J. Mater. Chem. 18, 1724, 2008.
- 4- a) M.D. Malinski, K.L. Kelly, G.C. Schatz, R.P. VanDuyne. J. Am. Chem. Soc. 123, 1471, 2001. b) J.L. Elechiguerra, L. Larios-Lopez, C. Liu, D. Garcia-Gutierrez, A. Camacho-Bragado, M.J. Yacaman. Chem. Mater, 17, 6042, 2005. c) W. Cai, H. Zhong, L. Zhang. J. Appl. Phys. 83, 1705, 1998.
- 5- R. He, X. Qian, J. Yin, Z. Zhu. J. Mater. Chem. 12, 3783, 2002.
- 6- T.C. Deivaraj, N.L. Lala, J.Y. Lee. J. Colloid and Interface Science, 289, 402, 2005.
- 7- S. Ayyappan, R. Srinivasa Gopalan, G. Subbanna, C. Rao. J. Mater. Res. 12, 398, 1997.
- 8- Y. Sun, Y. Xia. 128, 686, 2003.
- 9- Y. Sun, B. Mayers, Y. Xia. Nano Lett. 3, 675, 2003.
- 10- A. Brioude, M.P. Pileni. J. Phys. Chem. B. 109, 23371, 2005.