

# Preparación y caracterización de nanopartículas de Ag.

A. Frattini\*<sup>#</sup>, N. Pellegrini<sup>##</sup>, D. Nicastro<sup>##</sup> y O. de Sanctis<sup>##</sup>

<sup>#</sup>Area Física-FCByF-UNR, Suipacha 531, (2000) Rosario, Argentina

<sup>##</sup>Lab. de Materiales Cerámicos -FCEIA - IFIR - UNR, Av. Pellegrini 250, (2000) Rosario, Argentina

e-mail: [frattini@fceia.unr.edu.ar](mailto:frattini@fceia.unr.edu.ar)

La investigación en el área de la preparación y estudio de propiedades de nanopartículas metálicas resulta de gran interés debido a su aplicación en el desarrollo de nano-dispositivos. En particular, las nanopartículas de plata han sido estudiadas debido a las propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas que poseen. En los últimos tiempos han sido ampliamente estudiados una serie de métodos para la producción de nanopartículas de plata mediante diversas técnicas físicas y químicas. En este trabajo se presenta la preparación de nanopartículas de plata sintetizadas a partir de la reducción química de  $\text{AgNO}_3$  por aminosilanos en soluciones alcohólicas. Se estudia la influencia del número de grupos amino y la concentración de reactivos en el tiempo de reducción del  $\text{AgNO}_3$  y de las propiedades de las nanopartículas. Con el efecto de entender el rol de los estabilizadores en la formación de nanopartículas se efectuaron estudios de espectroscopía UV-Vis y AFM (Microscopía de Fuerza Atómica).

Metallic nanoparticles have been widely studied in recent years due to their size-dependent properties and the possibility to use them for micro and nano devices. In particular, silver nanoparticles have been studied due to their optical, electrical and catalytic properties. Several methods are being used to produce metallic nanoparticles by chemical and physical techniques.

This work reports the preparation of silver nanoparticles that were synthesized through the chemical reduction of  $\text{AgNO}_3$  by aminosilanes in an alcoholic solution. Influence of the number of groups amines and reactants concentration on the time of  $\text{AgNO}_3$  reduction and on particle properties was studied. In order to understand the role of the stabilizers in the formation of nanoparticles, UV-Visible spectroscopy and AFM (Atomic Force Microscopy) were performed.

## INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de metales nobles han sido investigadas intensivamente por sus propiedades ópticas, catalíticas y eléctricas y también debido a sus potenciales aplicaciones en microelectrónica. En particular, la plata metálica, ya sea en forma maciza o finamente dispersa, es un material tecnológicamente importante. Ella muestra propiedades únicas normalmente asociadas con los metales nobles (excelente conductividad eléctrica, estabilidad química, actividad catalítica) junto con otras más específicas que pueden ser controladas dependiendo de la dimensión de las partículas, distribución de tamaños y forma (efectos antibacteriostáticos, comportamiento óptico no lineal, etc), manteniendo costos razonables de producción. Consecuentemente, hay un interés muy marcado en encontrar caminos para producir dispersiones de nanopartículas de plata en grandes cantidades.

Varios métodos se han reportado para la síntesis de nanopartículas metálicas, incluyendo reducción química de iones de plata en soluciones acuosas con o sin agentes estabilizantes<sup>(1-4)</sup>, descomposición térmica en solventes orgánicos<sup>(5)</sup>, reducción química o fotónica<sup>(6)</sup> en micelas invertidas<sup>(7)</sup>, reducción por radiación química<sup>(8)</sup>, asistidos por microondas<sup>(9)</sup>, presentando cada método ventajas o desventajas características. Sin embargo muchos, sino todos, de estos métodos, presentan dispersiones

solamente estables para concentraciones relativamente bajas del metal y, por lo tanto, no son factibles de ser utilizados para manufacturar en gran escala.

En este trabajo usamos un método que produce nanopartículas de Ag con simplicidad y bajo costo, a partir del empleo de etanol y de aminosilanos como agentes reductores y estabilizantes de las suspensiones coloidales.

## EXPERIMENTAL

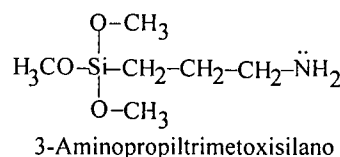
Las nanopartículas de Ag se prepararon a partir de una solución de  $\text{AgNO}_3$  en etanol empleado como agente reductor. Con el objeto de que las nanopartículas queden encapsuladas y puedan ser controlados sus tamaños a partir de generar una suspensión coloidal estable, se emplearon tres aminosilanos distintos (ver Figura 1):

- 3-Aminopropiltrimetoxisilano,
- N-[3-(Trimetoxisilil)propil]dietilenotriamina
- 3-(2-Aminoetilaminopropil)trimetoxisilano).

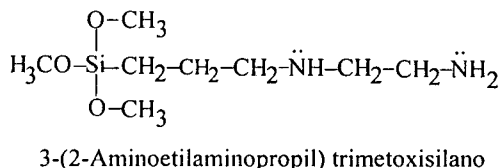
Se trabajó con estos tres compuestos en distintas relaciones  $\text{AgNO}_3$ :aminosilano (w:w). Los aminosilanos actúan también como modificadores superficiales de las nanopartículas y permiten su manipulación posterior ya que evitan la aglomeración de las mismas. En la Figura 1 se muestra la estructura química de los tres compuestos.

\* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia

(APS)



(AES)



(ATS)

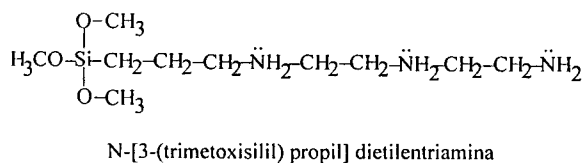


Figura 1: Estructura química de los aminosilanos empleados como modificadores superficiales

A 180 cm<sup>3</sup> de etanol se le agregaron 300 mg de AgNO<sub>3</sub>, agitando continuamente dentro de un recipiente oscuro para prevenir una fotoreducción temprana. Los distintos aminosilanos se disolvieron en etanol y luego se los dispersó en la solución anterior de alcohol-AgNO<sub>3</sub> bajo agitación para obtener finalmente relaciones AgNO<sub>3</sub>:Aminosilano de 1:5, 1:10 y 1:15. Posteriormente, se efectuó un proceso de reflujo en aire o nitrógeno durante 1 h.

Las nanopartículas de Ag recubiertas con grupos aminosilanos así obtenidas se guardaron en frascos color ámbar.

Para los estudios de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) se depositó una gota de la solución alcohólica de nanopartículas sobre un substrato de mica pristina en atmósfera de aire, se dejó evaporar el solvente y se procedió con las mediciones.

Las imágenes de AFM se obtuvieron empleando un equipo NanoTec ELECTRONICA AFM usando el modo "tapping" de trabajo en aire y a temperatura ambiente. La punta que se utilizó fue de SiN soportada por un "cantilever" de constante de fuerza 0.76 Nm<sup>-1</sup> y 71 kHz de frecuencia de resonancia.

Los espectros de UV-Vis se obtuvieron empleando una solución de las nanopartículas de Ag diluida 4 veces, y usando etanol como referencia, en un equipo marca JASCO Model V-530 UV/VIS Spectrophotometer.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Espectroscopía UV-Vis

La formación de nanopartículas de plata puede ser identificada a partir del cambio de color de la solución sin precipitación y por el espectro UV-VIS de los productos preparados.

Los resultados de la Tabla A muestran que la formación de nanopartículas de Ag se favorece con el aumento de la concentración de aminosilanos y con el número de grupos amino en el aminosilano.

Cuando la reacción se completa, se obtiene una suspensión coloidal muy homogénea (transparente y de color amarillento) de partículas de rango nanométrico. Si las condiciones de trabajo no son las adecuadas, se observa la precipitación de la Ag sobre la superficie del recipiente. La estabilidad y homogeneidad de las soluciones es una condición muy importante, ya que garantiza su uso por períodos prolongados.

TABLA A: Formación de nanopartículas de Ag para diferentes relaciones de AgNO<sub>3</sub>:aminosilanos

	1:5	1:10	1:15
APS	No	No	Sí
AES	No	Sí	No estudiada
ATS	Sí	Sí	No estudiada

Para estudiar la formación de las nanopartículas se muestra en la Figura 2 el espectro de absorción UV-Vis de una dispersión recién preparada y seguida su evolución en el tiempo por 0.5, 1, 2, 4 y 24 hs. de nanopartículas de Ag cubiertas con ATS (ver fig. 1) preparadas bajo nitrógeno y con una relación 1:10. Los espectros de absorción UV-Vis muestran la desaparición del pico a 262 nm, correspondiente a la absorción de iones nitrato, y la aparición del pico alrededor de los 400 nm correspondiente a la resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas de Ag<sup>(4,6)</sup>. Durante el almacenamiento, el máximo de absorción se corre levemente, llegándose a los 407 nm a las 24 hs de preparación sin presencia de iones nitrato residuales.

Con el objeto de estudiar la estabilidad de las nanopartículas en suspensión, en la Figura 3 se muestran los espectros de absorción UV-Vis normalizados para una solución de etanol conteniendo nanopartículas de Ag recubiertas con ATS (relación 1:5) para distintos tiempos después de la preparación. Se observa una banda de absorción en todos los espectros alrededor de los 400 nm por la

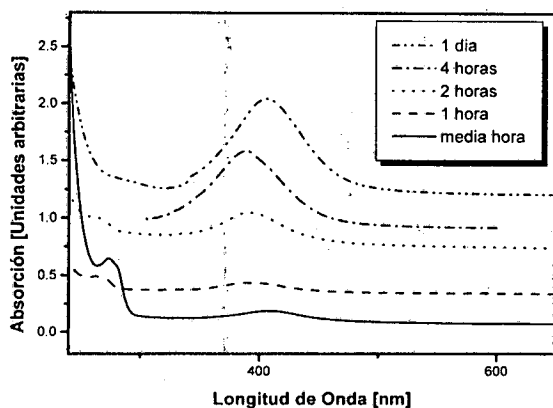


Figura 2: Espectros UV-Vis de nanopartículas de Ag cubiertas con ATS, bajo nitrógeno, relación 1:10

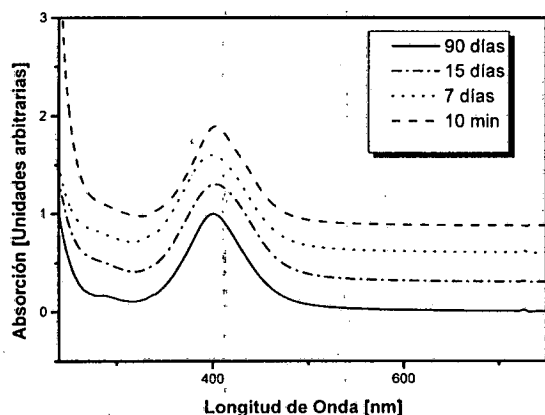


Figura 3: Espectros UV-Vis de nanopartículas de Ag cubiertas con ATS, bajo nitrógeno, relación 1:5

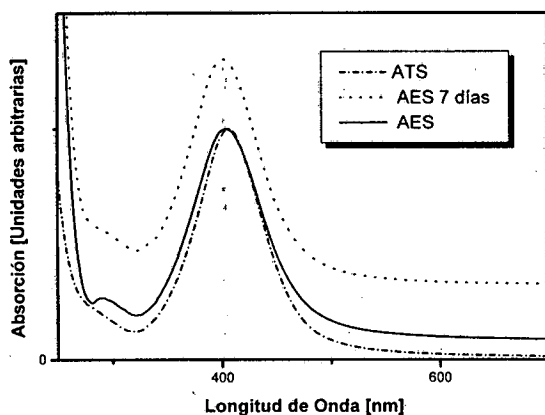


Figura 4: Espectros UV-Vis de nanopartículas de Ag cubiertas con ATS y AES.

resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas de Ag y una absorción muy débil a los 280 nm, indicando una reducción casi completa del

AgNO<sub>3</sub>. Por otro lado no se observan diferencias notables entre los espectros de soluciones de nanopartículas tomadas a los 7 y 15 días y a los 3 meses de preparadas, indicando la estabilidad del sistema.

En la Figura 4 se muestra la comparación entre nanopartículas recubiertas con AES y ATS. En los espectros de absorción UV-Vis se observa que el ancho del pico (FWHM, "full wave of half maximum") correspondiente a la resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas de Ag es mayor para el caso de partículas cubiertas con AES (2 grupos amino) que para el caso de las cubiertas con ATS (3 grupos amino), siendo estos de 0.546 eV y 0.513 eV respectivamente. Este resultado indica que el diámetro de las partículas cubiertas con AES es menor que el de las partículas cubiertas con ATS, si se considera que para este rango de tamaños de partículas metálicas sólo contribuyen los efectos intrínsecos a la resonancia final del plasmón de superficie<sup>(7)</sup>. Además se observa que las partículas cubiertas con AES presentan una reducción menor y más lenta del AgNO<sub>3</sub> evidenciado por la marcada presencia del pico a 290 nm correspondiente a los iones nitrato.

Finalmente para estudiar la estabilidad de las nanopartículas de Ag cuando son aisladas de su medio dispersante, se preparó un polvo de nanopartículas gracias a la evaporación del etanol, y se las guardó en un frasco sellado bajo atmósfera de nitrógeno.

Una fracción de ese polvo se redispersó en etanol y no se notó diferencia apreciable en el espectro UV-Vis. Este resultado resulta de gran importancia ya que demuestra que las nanopartículas no se degradan con el tiempo una vez que son aisladas del medio dispersante.

#### Caracterización por AFM

Las imágenes de AFM (ver figuras 5, 6 y 7) no muestran aglomeración de las nanopartículas, ya que los aminosilanos juegan el rol de modificadores superficiales que evitan ese comportamiento perjudicial. Si bien las partículas se muestran muy cercanas unas de otras, mantienen su morfología e individualidad. Este comportamiento se repite en diferentes sectores de la muestra estudiada, con mayor o menor densidad poblacional de nanopartículas. El tamaño de las nanopartículas está en el rango nanométrico con un diámetro promedio de 8 nm (4 a 12 nm). Las figuras muestran una imagen típica de AFM de la morfología superficial (con vistas en 2D figura 5 y 3D, figura 6) y un perfil superficial (figura 7) en donde se puede inferir a partir de éste, el tamaño de algunas de las nanopartículas obtenidas.

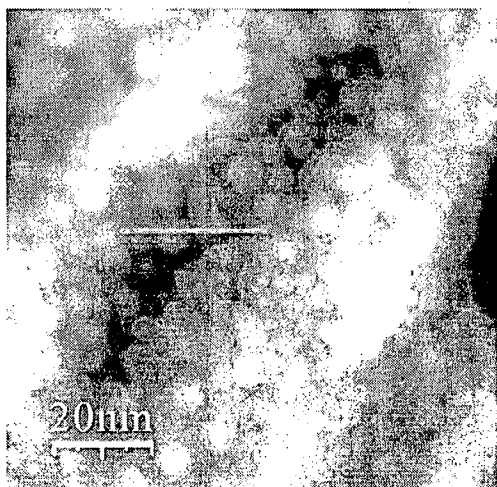


Figura 5: Imagen topográfica 2D por AFM de nanopartículas de Ag depositadas sobre un substrato de mica.

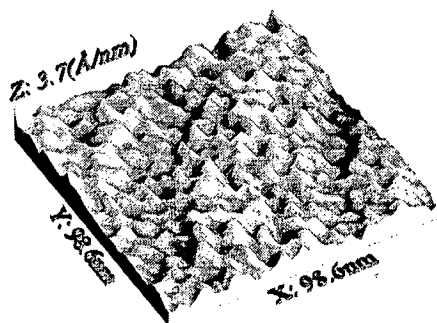


Figura 6: Imagen topográfica 3D por AFM de nanopartículas de Ag depositadas sobre un substrato de mica.

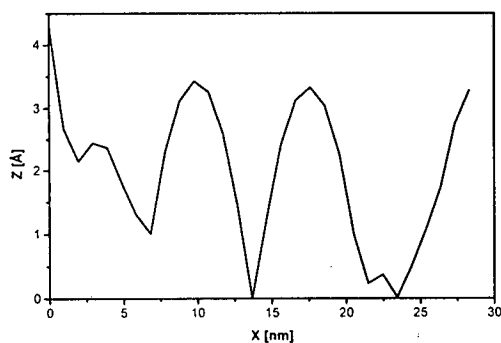


Figura 7: Perfil de imagen AFM de nanopartículas de Ag depositadas sobre un substrato de mica.

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron dispersiones de nanopartículas de Ag con tamaños del orden de los 8 nm por reducción química del  $\text{AgNO}_3$  en solución alcohólica de aminosilanos.

Se observó que la formación de nanopartículas de Ag se favorece con el aumento de la concentración de aminosilanos y con el número de grupos amino en el aminosilano. Consecuentemente, la dispersión con mejor comportamiento resultó ser la de nanopartículas de Ag cubiertas con ATS en una relación de 1:5 de  $\text{AgNO}_3$ :aminosilanos.

Las soluciones coloidales son estables por períodos prolongados, y las partículas son redispersables una vez separadas del medio alcohólico, sin alterar sus características.

Los aminosilanos actúan como modificadores superficiales de las partículas de Ag, inhibiendo el crecimiento de las partículas y evitando la agregación de las mismas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer a la UNR, al CONICET y a la ANCYT por el soporte económico recibido.

## REFERENCIAS

- (1) L.M. Liz Marzan, I. Lado-Tourino, Langmuir 12 (1996) 3585.
- (2) D.G. Duff, G. Baiker, Langmuir 9 (1993) 2301.
- (3) D.N. Glavee, K.J. Klabunde, C.M. Sorensen, G.C. Hadjipanayis, Langmuir 9 (1993) 162.
- (4) Ivan Sondi, Dan V. Goia y Egon Matijević, Journal of Colloid and Interface Science 260 (2003) 75-81.
- (5) K. Esumi, T. Tano, K. Torigoe, K. Meguro, Chem. Mater. 2 (1990) 564.
- (6) H.W. Lu, S.H. Liu, X.L. Wang, X.F. Qian, J. Yin, Z.K. Zhu, Mat. Chem. Phys 81 (2003) 104-107.
- (7) R. Trbojevich, N. Pellegrini, A. Frattini, O. de Sanctis, P.J. Morais y R. Almeida, J. Mater. Res., 17 [8], (2002) 1973-1980.
- (8) Henglein, Langmuir 17 (2001) 2329.
- (9) Hiroaki Katsuki, Sridhar Komarneni, J. Mater. Res., 18 [4] (2003) 747-750.