

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR LA RUTA Sol-Gel A PARTIR DE NITRATO DE PLATA

Jorge Morales^{*}, José Morán^a, María Quintana^a, Walter Estrada^a

RESUMEN

Se sintetizaron coloides nanoparticulados de plata por el método sol-gel, a partir de la reducción de nitrato de plata, de fabricación nacional, por etilenglicol en un proceso denominado polioli. Se controló el crecimiento de las nanopartículas mediante la estabilización estérica del coloide por medio de la polivinil pirrolidona (PVP, $M_w = 40\ 000$).

Las nanopartículas de plata obtenidas varían en tamaño y estructura dependiendo del control de parámetros tales como la relación de concentraciones molares entre el nitrato de plata y el PVP, la temperatura de la reacción y el tiempo de reflujo.

A determinados tiempos de reflujo, se analizaron las muestras con medidas de espectrofotometría UV-vis en el rango entre 300 – 1000 nm. Los resultados muestran que entre 400 – 450 nm se forma el típico pico de la resonancia de plasmón superficial, el cual indica la formación de las nanopartículas de plata.

Mediante la microscopía electrónica por transmisión (TEM) se observó la presencia de nanopartículas de plata de forma esférica con tamaños entre 20-40 nm. Por la técnica de difracción de electrones se confirmó que los coloides sintetizados contienen plata metálica nanoparticulada con una estructura cúbica de caras centradas FCC.

Palabras clave: nanopartículas, plata, sol-gel, etilenglicol, proceso polioli, PVP

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER NANOPARTICLES BY Sol-Gel ROUTE FROM SILVER NITRATE

ABSTRACT

Silver nanoparticles colloids have been synthesized by sol-gel method. This synthesis consists in silver nitrate reduction by ethylene glycol in a process called polyol. The growth of the nanoparticles have been controlled by the steric stabilization of the colloid with polyvinylpyrrolidone (PVP, $M_w = 40\ 000$).

The silver nanoparticle size and structure was depending on the control of parameters such as: molar concentrations ratio of silver nitrate and PVP, temperature of reaction and the reflux time. Colloids have been characterized by UV-vis spectroscopy in the range from 300 to 1000 nm. The results show that the typical peak of surface plasmon resonance is formed at 400 - 450 nm indicating the formation of silver nanoparticles.

The presences of silver nanoparticles of spherical shape with size among 20-40 nm were observed by Transmission Electronic Microscopy (TEM). Electron diffraction patterns confirmed that synthesized colloids contain metallic silver with a crystal structure face centered cubic FCC.

Key words: nanoparticles, silver, sol-gel, ethyleneglycol, polyol process, PVP

^a Laboratorio de Películas Delgadas, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 31, Perú. E-mail: j_morales84@hotmail.com, mariavna@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de plata son materiales objeto de investigación, debido a sus propiedades funcionales únicas, las cuales conducen a aplicaciones variadas en las áreas de catálisis¹, fotónica de plasmones², dispersión Raman amplificada en superficie (SERS)³, medicina y biología. El fenómeno de resonancia de plasmón superficial ocurre dentro del rango visible y ha generado un gran interés para un amplio rango de aplicaciones ópticas y fotónicas. Además, las nanopartículas de plata tienen un gran potencial en las aplicaciones médicas. La plata metálica no nanoparticulada tiene una larga historia en exitosas aplicaciones médicas. Estudios recientes han mostrado que en su forma de nanopartículas son altamente efectivas como agentes antimicrobiales contra bacterias y virus^{4,5}, incluso el VIH⁶.

Diferentes rutas de producción de nanopartículas de plata han sido investigadas. Entre ellas están aquellas basadas en la reducción de nitrato de plata por borohidruro de sodio⁷ o citrato de sodio⁸. Otros métodos incluyen el uso de microondas, electrólisis de sales de plata, microemulsión y fotoreducción de iones Ag^+ .

En los últimos años el proceso poliol^{9,10} ha sido desarrollado para preparar polvos finos de metales diversos: cobalto, níquel, plomo, plata, oro, cobre, paladio y algunas aleaciones de estos metales.

El método de síntesis es el siguiente: un compuesto metálico inorgánico o sal es dispersado en un líquido poliol. Principalmente se usa etilenglicol. La suspensión luego es agitada y calentada a una temperatura dada, hasta la completa reducción del compuesto. El metal es recogido como un polvo fino por centrifugación o filtración. Las partículas obtenidas son monodispersas, no aglomeradas, en el rango coloidal o micrónico. En estos procesos se considera un polvo monodisperso cuando el coeficiente de variación de la distribución del tamaño de la partícula no excede el 20%.

Es esencial la estabilización de las nanopartículas en el medio dispersante para prevenir la aglomeración. Esto puede ser logrado por estabilización electrostática o estérica. Varios agentes estabilizadores tales como agar, ciclodextrina, poli-vinil-alcohol (PVA), poli vinilpirrolidona (PVP)¹¹ y acetato de celulosa han sido probados con éxito.

En este trabajo se describe la síntesis de nanopartículas de plata mediante el proceso poliol, reduciendo la sal de nitrato de plata por etilenglicol. Se obtuvieron nanopartículas esféricas de tamaños entre 20 a 40 nm. El PVP fue fundamental para la estabilización de los coloides.

PARTE EXPERIMENTAL

Se llevó a calentamiento 25 mL de etilenglicol (Fermont) en un matraz Erlenmeyer sobre un agitador magnético a una temperatura fija. Se trabajó con temperaturas de 125, 140 y 150 °C.

Posteriormente se añadieron:

a) Una solución de etilenglicol conteniendo AgNO_3 0,25 M (J.A.Elmer) y una solución de etilenglicol conteniendo polivinil pirrolidona (PVP, $M_w = 40\ 000$) (Fluka) (0,375 M). Sólo para las muestras con relación molar PVP/Ag = 1,5

b) Una solución de etilenglicol conteniendo AgNO_3 0,15 M (J.A.Elmer) y una solución de etilenglicol conteniendo PVP (0,375 M). Sólo para las muestras con relación molar PVP/Ag = 2,5

En total se sintetizaron 6 series de muestras con 3 temperaturas diferentes para cada valor de la relación molar PVP/Ag (1,5 y 2,5). En la tabla 1 se indican los parámetros de cada serie. La serie D resultó un parámetro crítico ya que no se produjo la reducción del AgNO_3 .

Tabla 1. Parámetros variados en la síntesis de nanopartículas de plata

Serie	Temperatura (°C)	Relación molar PVP/Ag
A	150	1,5
B	150	2,5
C	125	1,5
D	125	2,5
E	140	1,5
F	140	2,5

La mezcla luego es agitada y calentada a reflujo a la temperatura dada, hasta completar la reducción del compuesto. Las nanopartículas metálicas son obtenidas como un precipitado después de un lavado con acetona y un proceso de centrifugación. Posteriormente, las nanopartículas se diluyeron en agua destilada para obtener dispersiones coloidales para su caracterización respectiva (Espectroscopía UV-vis, TEM, difracción de electrones).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante el proceso poliol y utilizando etilenglicol como principal agente reductor se logró obtener nanopartículas de plata a partir de una sal de plata.

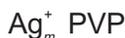
Las dispersiones coloidales son de color amarillo oscuro. Esta coloración es producida por la presencia de nanopartículas de forma esférica, cuya distribución de tamaños está en el rango de 20 a 40 nm.

El mecanismo general de reducción del etilenglicol puede ser representado por las reacciones siguientes:



Las partículas fueron sintetizadas después de 15 minutos de reflujo. Se observó, que una mayor temperatura acelera la reducción del nitrato de plata disminuyendo el tiempo en que las partículas son obtenidas. Sin embargo, una temperatura menor permite un mejor control del proceso y una dispersión de tamaños menor.

Por otro lado, el PVP juega un rol fundamental en la estabilización de las nanopartículas evitando la aglomeración de éstas.



Donde m es el número de iones plata anclados a la molécula de PVP. Este caso ocurre en la reducción química de los iones plata en presencia de PVP^{11,12}. Como los átomos de nitrógeno y oxígeno de la pirrolidona en el PVP contribuyen a aumentar la densidad electrónica en el orbital sp de los iones plata comparado con el átomo de oxígeno del agua, permitiría que el

complejo de los iones plata con el PVP puedan obtener electrones más fácilmente que el sistema de iones plata con agua. De acuerdo a esto, la presencia de PVP asegura la reducción de los iones plata en el complejo.

Como demostraremos más adelante, los parámetros óptimos de este trabajo son una temperatura entre los 125 a 140 °C con una relación molar PVP/Ag = 1,5.

Métodos de caracterización de nanopartículas metálicas

Espectroscopía UV-visible

El seguimiento de la evolución del sistema de reacción se llevó a cabo por espectroscopía UV-vis. Para el análisis se usó un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 10 que tiene un rango espectral de 300 a 1100 nm.

La aparición de bandas de absorción en el espectro alrededor de longitudes de onda de 400 a 450 nm indica la presencia de nanopartículas metálicas. Estas bandas se deben a la absorción por resonancia de los plasmones superficiales^{13,14,15}.

Los resultados muestran un aumento en la absorción en los primeros minutos debido al crecimiento de las partículas con el respectivo aumento del ancho de banda. Después de cierto tiempo con la reacción avanzada, la absorción puede disminuir, pero en general el ancho de banda sigue aumentando. Estas pruebas mostraron que se obtienen resultados óptimos en las muestras que tienen un incremento en la absorción, lo cual es bastante notorio, con un ancho de banda no muy grande. De manera contraria, se obtendrán tamaños de partícula muy grandes y muestras polidispersas.

En la figura 1 se observa el aumento en la absorción con el tiempo de reflujo y el corrimiento del pico de máxima absorbancia hacia mayores longitudes de onda. Se han encontrado nanopartículas con tamaños de alrededor de 20 a 30 nm en muestras cuyos picos están entre los 415 a 420 nm (figura 1, izquierda serie C a 20:00 minutos 415 nm y derecha serie E a 11:30 minutos 418 nm). En general, la ubicación de los picos de máxima absorbancia es relativa puesto que depende del medio dispersante, en este caso agua destilada.

Como se indicó anteriormente, no se obtienen resultados óptimos con anchos de banda muy grandes (figura 1, izquierda serie C a 24:30 minutos 432 nm y derecha serie E a 17:00 minutos 432 nm). Estas muestras tienen una dispersión grande de tamaños de partículas mayor al 30%. La figura 1 muestra también que una mayor temperatura favorece a la reacción. Sin embargo, este es un parámetro crítico a controlar. Temperaturas entre los 145 a 160 °C con una relación molar PVP/Ag = 1,5 dan como resultado muestras polidispersas y polimorfas (figura 1, izquierda). Esto es debido a que se incrementa el número de núcleos formados al inicio de la reacción lo que conduce a la formación de muchas partículas con una concentración de PVP insuficiente para protegerlas.

Una temperatura alrededor de 125°C (serie C) con una relación PVP/Ag = 1,5 permite una nucleación lo suficientemente rápida y un buen control del crecimiento. Las partículas obtenidas, en este caso, son generalmente monodispersas.

Se ha obviado los espectros de las demás series puesto que no proporcionan mejores resultados que los obtenidos con las series C y E, como se verá más adelante.

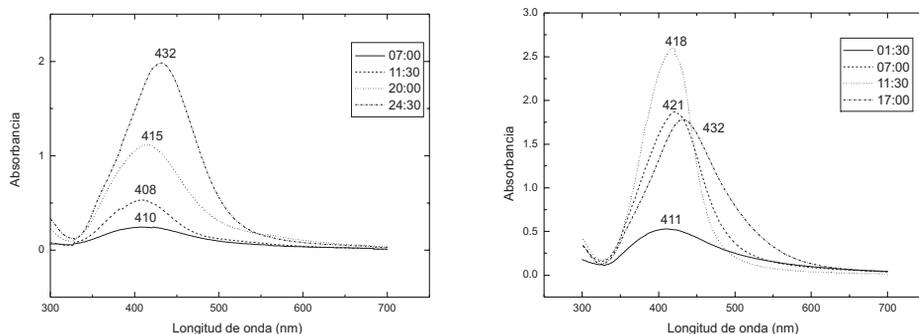


Figura 1. Espectros de absorción vs. longitud de onda correspondientes a (a) Izquierda, serie C (b) Derecha, serie E. Se indica el tiempo de reacción en mm:ss

Microscopía Electrónica de Transmisión

Para el análisis morfológico de las nanopartículas se usó un Microscopio Electrónico de Transmisión modelo Philips EM-300. Las figuras 2 y 3 son micrografías TEM de las muestras más representativas.

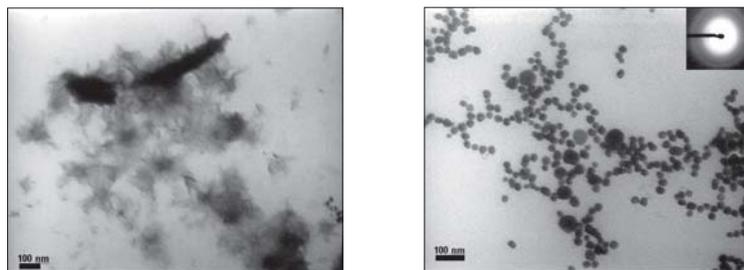


Figura 2. Izquierda, micrografía TEM de una muestra de la serie A (150 °C) correspondiente a un tiempo de 11:30 minutos. No hubo presencia de partículas esféricas. Derecha, micrografía TEM de una muestra de la serie B (150 °C) correspondiente a un tiempo de 11:30 minutos.

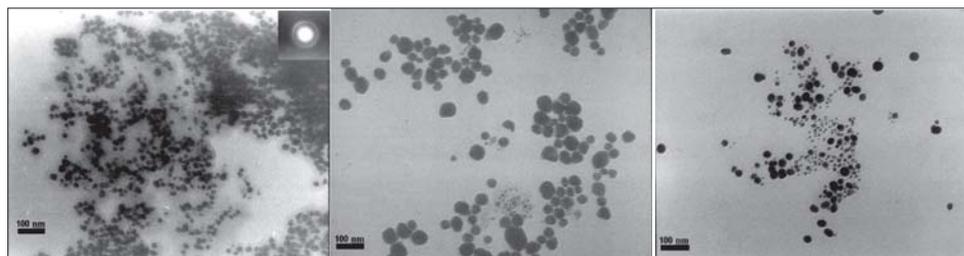


Figura 3. Izquierda, micrografía TEM de una muestra de la serie C (125 °C) correspondiente a un tiempo de 20:00 minutos; centro, micrografía TEM de una muestra de la serie E (140 °C) correspondiente a un tiempo de 17:00 minutos y derecha, micrografía TEM de una muestra de la serie F (140 °C) correspondiente a un tiempo de 15:00 minutos

La tabla 2 muestra la distribución de tamaños para las muestras seleccionadas:

Tabla 2. Diámetro promedio de las nanopartículas obtenidas según micrografías TEM. Se muestran los resultados de la difracción de electrones.

Serie	Temperatura (°C)	PVP/Ag	Tiempo de agitación (mm:ss)	Diámetro promedio (nm)	Coefficiente de variación (%)	Difracción de Electrones
B	150	2,5	7:00	23 ± 9	39	nula
B	150	2,5	11:30	29 ± 7	24	poca
C	125	1,5	11:30	18 ± 6	33	nula
C	125	1,5	20:00	21 ± 4	19	sí (plata fcc)
E	140	1,5	11:30	20 ± 4	20	nula
E	140	1,5	17:00	41 ± 13	32	sí (plata fcc)
F	140	2,5	15:00	22 ± 7	32	nula

Coefficiente de variación: (Desviación estándar / Tamaño promedio de partícula) x 100.

En realidad en la muestra F6 no se han considerado las partículas más pequeñas cuyo número es significativo (ver figura 3)

Se puede obtener una estructura cristalina y un mejor control del crecimiento a partir de los parámetros de las series C y E (es decir, temperaturas entre 125 °C y 140 °C con una relación molar PVP/Ag = 1,5). Las series B, D y F que corresponden a la relación molar PVP/Ag = 2,5 no presentan ventajas con respecto a las de relación PVP/Ag = 1,5 ya que en algunos casos no ocurre la reducción (serie D), existen tamaños de partícula variados (serie F) o se obtienen tamaños de partícula similares a las series C y E sin la cristalización completa de las partículas (serie B).

Por otra parte, la obtención de un coloide monodisperso es importante. Se observa en la tabla 2 que la mayoría de las muestras tienen una dispersión de tamaños que superan el coeficiente de variación límite de 20%. Estos resultados, así como la cristalización de las partículas, son mejores si la velocidad de agregación de los reactivos es controlada en vez de agregarse simultáneamente.

Difracción de electrones

Los patrones de difracción fueron obtenidos con el Microscopio Electrónico de Transmisión Philips EM-300. El análisis de los patrones determinó que las muestras de la serie C (20:00 minutos) y E (17:00 minutos) son muestras con estructura cristalina FCC. La comparación de los anillos de difracción con un patrón de difracción de rayos X (Joint Committee on Powder Diffraction Standards file 04-0783) mostró que se trataba de plata con un error menor al 2%. La tabla 3 muestra una comparación de los resultados de ambas técnicas para la muestra de la serie C (20:00 minutos).

Tabla 3. Comparación entre las técnicas para determinar la estructura cristalina de las nanopartículas.

Familia de planos cristalinos (Índices de Miller)	Distancia interplanar (A) Difracción electrones	Distancia interplanar (A) Rayos X
111	2,3550	2,3590
200	2,0380	2,0440
220	1,4321	1,4450
311	1,2181	1,2310
222	1,1775	1,1796
331	0,9378	0,9375
422	0,8344	0,8341

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron coloides con presencia de nanopartículas de plata esféricas entre los 20 a 40 nm mediante la reducción de una solución de AgNO_3 por etilenglicol. Se concluyó que los parámetros óptimos están en una relación molar PVP/Ag = 1,5 en vez de una relación de 2,5 y una temperatura entre los 125 y 140°C.
- El monitoreo de la evolución de la reacción tomando muestras cada cierto intervalo de tiempo, mediante análisis UV-vis resulta indispensable para conocer el tiempo en que se debe mantener la reacción, así como el tamaño de partícula. Este tiempo debe ser menor a un tiempo en que se comience a notar un aumento exagerado en el ancho de banda de los espectros.
- No existe relación entre los espectros UV-vis y la cristalización de las muestras, aunque ésta se ve favorecida cuando la velocidad de agregación de los reactivos es controlada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores de este trabajo agradecen en especial la colaboración del Dr. Alcides López Milla del Laboratorio de Películas Delgadas de la UNI en la obtención de las micrografías TEM y al Laboratorio de Instrumentación Química y Medio Ambiente de la UNI.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. J. Chimentão, I. Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagreb, J. E. Sueirasa, 'Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of styrene in the gas phase', *Chem. Commun.*, 2004, 846 – 847.
2. K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment", *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 668.
3. Y. Lu, G.L. Liu, L.P. Lee, "High-Density Silver Nanoparticle Film with Temperature-Controllable Interparticle Spacing for a Tunable Surface Enhanced Raman Scattering Substrate", *Nano Letters* 5 (2005) 5.
4. J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J.T. Ramirez, M.J. Yacaman, "The bactericidal effect of silver nanoparticles", *Nanotechnology* 16 (2005) 2346.
5. H.Q. Jiang, S. Manolache, A.C.L. Wong, F.S. Denes, "Plasma-enhanced deposition of silver nanoparticles onto polymer and metal surfaces for the generation of antimicrobial characteristics", *J. App. Polymer Sci.* 93 (2004) 1411.

6. J.L. Elechiguerra, J.L. Burt, J.R. Morones, A. Camacho-Bragado, X. Gao, H.H. Lara, M.J. Yacaman, *Journal of Nanobiotechnology* 3 (6) (2005) (This article is available from: <http://www.jnanobiotechnology.com/content/3/1/6>).
7. J.A. Creighton, C.G. Blatchford, M.G. Albrecht, "Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength" *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 75 (1979) 790.
8. P.C. Lee, D. Meisel, "Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols", *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3391.
9. F. Fievet, J.P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles', *Solid State Ionics* 32-33 (1989) 198.
10. M. Figlarz, F. Fievet, J.P. Lagier, "Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process", *MRS Bull.* (1989).
11. 11 Zongtao Zhang, Bin Zhao, Liming Hu, 'PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction processes', *Journal of Solid State Chemistry* 121, 105-110 (1996).
12. 12 I.Pastoriza-Santos, L.M.Liz Marzan," Formation of PVP-Protected Metal Nanoparticles in DMF", *Langmuir* 18 (2202)2888
13. A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J.F. Rivas-Silva, M.Ávalos-Borja, F.F. Castellón-Barraza, A. Posada-Amarillas, 'Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles in water and ethylene glycol', *Physica E* 27 (2205) 104-112.
14. Marcel Lahmani, Catherine Brechignac, Philippe Huudy, *Les nanosciences – Tomo 2- Nanomatériaux et nanochimie*, Ed. Belin, 2006.
15. Daniel L. Feldheim, Colby A. Foss, *Metal nanoparticles: synthesis, characterization and applications*, CRC Press, 2001.