

## Laboratorio 5

### Síntesis y caracterización de nanopartículas de plata

Catalina von Bilderling.

#### Objetivos de la práctica

Sintetizar y caracterizar nanopartículas (NP) de plata, estimar su tamaño y características espectrales para diferentes parámetros de síntesis.

#### Técnicas utilizadas

Manipulación de material de química, preparación de soluciones y diluciones. Espectroscopía de absorción UV-visible. Microscopía de fuerza atómica.

#### Introducción

La síntesis controlada de NP metálicas resulta de gran interés en el campo de la nanotecnología debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas. En particular, las propiedades ópticas de nanopartículas coloidales dependen de su morfología, tamaño y distribución; así como también del medio que las rodea. Esta característica resulta es de vital importancia para su utilización en dispositivos sensibles al medio o sensores, para los que se busca obtener una síntesis controlada. Dentro de los parámetros que influyen en la morfología de las nanopartículas se encuentran la elección del agente reductor, cantidades relativas y concentraciones de reactivos, temperatura y duración de la reacción.

Las nanopartículas metálicas presentan propiedades diferentes a las de los materiales *bulk* de los mismos átomos: el color amarillo de una solución de nanopartículas de plata esféricas es muy diferente del color metálico de la plata *bulk*. Estas propiedades características de los nanoestructuras metálicas se deben al efecto del confinamiento del material a escala nanoscópica. En particular, la interacción de las NP con la luz visible es una consecuencia de la gran densidad de electrones de conducción, de las dimensiones de confinamiento menores al camino libre medio, y de la dependencia de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica del metal con la frecuencia. El campo eléctrico oscilante de la luz incidente origina la oscilación coherente de los electrones de conducción, denominada plasmón superficial. El tamaño y forma de las partículas, como también la función dieléctrica del medio circundante determina la frecuencia y amplitud de dicha resonancia. Para nanopartículas esféricas de plata, la resonancia de plasmón superficial se da a  $\sim 400$  nm. La longitud de onda de este máximo en un dado solvente puede ser empleada para estimar el tamaño de partícula. Cuanto mayor es el tamaño de la misma, el pico del plasmón se desplaza a longitudes de onda mayores y además se ensancha.

Numerosas rutas de síntesis de nanopartículas de plata han sido investigadas. En esta práctica proponemos la síntesis de nanopartículas plata por el método de reducción química empleando  $\text{AgNO}_3$  (nitrato de plata) como reactivo inicial y  $\text{NaBH}_4$  (borohidruro de sodio) como agente reductor.

La reacción química correspondiente es:



Para que la síntesis de lugar a partículas nanométricas, es clave que la reacción se establezca. Proponemos dos rutas de síntesis. En la primera, la adsorción de  $\text{NaBH}_4$  juega un papel clave como estabilizador durante el crecimiento de las nanopartículas de Ag proveyendo una carga superficial en la partícula. Las nanopartículas son mantenidas en suspensión por fuerzas electrostáticas repulsivas entre ellas debido al  $\text{NaBH}_4$  adsorbido. La cantidad de  $\text{NaBH}_4$  debe ser suficiente para estabilizar las partículas

cuando la reacción ocurre pero no demasiado alta como para aumentar la fuerza iónica total y favorecer la agregación. Mediante este método se obtienen partículas con diámetros de  $\sim 12$  nm, la absorbancia del plasmón superficial está en  $\sim 400$  nm y el ancho a mitad de altura del pico es  $\sim 50\text{--}70$  nm. La estabilidad de estas soluciones depende fuertemente de la proporción de agente reductor, y varía entre algunos minutos y semanas. Si la cantidad de reductor no es la adecuada las partículas se agregan y la solución cambia de color pasando de amarillo, violeta a gris. La agregación también puede ser inducida por la adición de electrolitos, por ejemplo NaCl. La sal apantalla las cargas permitiendo que las partículas formen agregados.

El segundo método de síntesis utiliza el polímero polivinilpirrolidona (PVP) como modificador superficial para estabilizar las NPs coloidales. Este protocolo da lugar a la síntesis de nanoprismas de plata, a partir de  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$ , PVP,  $\text{Na}_3\text{Cit}$  (citrato de sodio) y  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

En ambas síntesis se buscará analizar el efecto de los reactivos para lograr síntesis de NP de tamaño y formas controladas. La estabilidad de las soluciones también será uno de los parámetros a analizar.

### **Síntesis de NP esféricas de plata**

10 mL de  $\text{AgNO}_3$  1.0 mM son sumados gota a gota ( $\sim 1$  gota/seg) a 30 mL de  $\text{NaBH}_4$  2.0 mM colocados en un baño de hielo, bajo agitación vigorosa. La solución toma un color amarillo intenso al finalizar la adición de  $\text{AgNO}_3$ , proceso que lleva un total de  $\sim 3$  min, después del cual la agitación es concluida. La dispersión coloidal permanece estable a temperatura ambiente durante semanas o meses. La reacción se realiza en medio acuoso (agua bidestilada).

Las condiciones de reacción (tiempo de agitación y cantidades relativas de reactivos) deben ser controladas cuidadosamente para obtener soluciones estables. Si la agitación es continuada una vez que la adición de la sal de Ag es concluida, comienza la agregación de partículas y la solución amarillo claro se vuelve amarillo oscuro, violeta, verde o gris, después de lo cual ocurre la precipitación. También ocurre agregación si la reacción es interrumpida antes de terminar la adición de  $\text{AgNO}_3$ . Para obtener una solución estable, la concentración inicial de reductor debe ser el doble que la sal de Ag,  $[\text{NaBH}_4]/[\text{AgNO}_3]=2.0$ . Cuando la  $[\text{NaBH}_4]$  es variada de 2.0 mM manteniendo  $[\text{AgNO}_3]=1.0$  mM constante, se produce precipitación en menos de 1 hora.

Se puede agregar una gota de solución acuosa de PVP (Aldrich  $M_r=10000$ ) a 5 mL de coloide amarillo de Ag (al usar 0.3% PVP la solución permanece amarilla y estable). La estabilización se testea sumando 1–2 gotas de NaCl 1.5 M. Repetir este procedimiento con PVP diluido hasta que se observe agregación con la adición de sal, para así encontrar la concentración mínima de PVP necesaria para estabilizar esta solución.

Observación: puede estimar el número de átomos de Ag en una nanopartícula de 12 nm de diámetro. Suponer que cada átomo de Ag ocupa el volumen de un cubo de 0.3 nm de lado. ¿Cuál es el número de nanopartículas de Ag producidas en la síntesis?

### **Síntesis de nanoprismas de plata**

En un vaso de precipitado se agregan: 25ml de  $\text{AgNO}_3$  0,1mM, 1.5ml de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  30mM, 1.5ml de PVP 0,7mM y 60 $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  30%. Luego se agregan 200 $\mu\text{l}$  de  $\text{NaBH}_4$  100mM, a temperatura ambiente y agitación fuerte durante 45 minutos. Al agregado de  $\text{NaBH}_4$  se observará la formación de una solución amarilla, al cabo de los 45 minutos de reacción la solución se observará de color azulado. En este caso la formación

de las nanoprismas de Ag se realiza a partir de la coalescencia/disolución y recristalinización de NP esféricas de Ag.

Pruebe realizar la misma síntesis cambiando la concentración final de  $\text{NaBH}_4$ , por ejemplo agregando 100  $\mu\text{l}$  de la solución 100mM en lugar de 200  $\mu\text{l}$  (en la referencia 3 consiguen soluciones espectralmente diferentes agregando entre 100 y 250  $\mu\text{l}$ ).

### **Observaciones y sugerencias generales**

. Sea cuidadoso en la preparación de las soluciones. La precisión en las concentraciones es importante, por lo que es mejor preparar soluciones más concentradas y diluirlas para no pesar cantidades muy pequeñas. Chequee la calibración de las pipetas.

· Utilice material de vidrio limpio para evitar centros de nucleación y/o agregación.

· Las soluciones de  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{AgNO}_3$  se deben preparar en el momento de la síntesis.

. Tenga sumo cuidado en el manejo de reactivos, revise sus hojas de seguridad, descártelos en recipientes adecuados. Utilice siempre guantes. Ante cualquier duda consulte al docente.

### **Caracterización**

Algunos experimentos posibles:

- Para las esferas, medir el espectro de la solución recién preparada. Medir en función de la agregación de las partículas (en función del tiempo o agregando NaCl). Probar agregando PVP para estabilizarlas.

- Para los nanoprismas, medir soluciones sintetizadas con distintas concentraciones de reductor.

### ***Espectroscopía UV-Vis***

Colocar alícuotas de las soluciones en cubetas y obtener los espectros de absorción usando como fuente luz blanca. Utilizar como blanco la cubeta vacía. Note que el espectrómetro devuelve generalmente el espectro de luz transmitida, y deberá utilizar la ley de Beer-Lambert para obtener el espectro de absorción. Caracterizar el máximo correspondiente al plasmón y el ancho del espectro.

### ***Microscopía de Fuerza atómica***

De cada experimento, tomar una alícuota de solución para observar en el AFM. Para visualizar las NP, colocar una gota (50  $\mu\text{l}$ ) de la solución sobre un disco de mica recién clivada. Esperar 10-15 minutos, quitar el excedente de líquido por el borde con papel absorbente y dejar evaporar o secar muy suavemente con nitrógeno o aire comprimido. La solución a utilizar puede ser la obtenida o una dilución de la misma, dependiendo de la concentración de partículas (se puede estimar la densidad de partículas si se estimó antes la concentración de NPs de la solución). Ver preferentemente en modo dinámico para evitar desprender las NPs. Caracterizar los tamaños de las partículas (para partículas de tamaño esperado menor al radio de la punta del sensor de fuerza, utilizar como tamaño característico la altura o el eje z de la imagen).

### **Bibliografía**

\* *Los protocolos fueron tomados de la materia Complementos de Química, Guía 2012.*

1. S.D. Solomon, M. Bahadory, A.V. Jeyarajasingam, S.A. Rutkowsky, C. Borito, L. Mulfinger. *J. Chem. Ed.* 84(2) (2007) 322.

2. J.A. Creighton, C.H.G. Blatchford, M.G. Albrecht. *Trans. Faraday Soc.* 75 (1979) 790.

3. G. S. Métraux and C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* 17 (2005), 412.

4. P. Yu et al, *Nanoscale Res Lett* 6 (2011), 46.