



Síntesis de Nanopartículas Metálicas en Matrices de SiO₂

*Gutiérrez-Wing, C.; Mondragón-Galicia, G.; Pérez-Hernández, R.; Mendoza-Anaya D.
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Km 36.5 Carretera México-Toluca, Ocoyoacac, Edo. de México, CP 52045, México*

Resumen

Se sintetizaron nanopartículas metálicas en matrices de SiO₂ por medio de un proceso de dos etapas. La primera procedió vía sol-gel, incorporando a los precursores metálicos al sistema de reacción antes de la solidificación de la matriz. Posteriormente, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en atmósfera de H₂, realizando la reducción de los metales, que finalmente formaron a las nanopartículas. Se detectó entonces la presencia de nanopartículas menores a 20 nm, dispersas y con la propiedad de ser liberadas fácilmente de la matriz, conservando una superficie libre, químicamente reactiva y con respuesta a radiación electromagnética externa. El sistema SiO₂-Pd mostró una importante respuesta termoluminiscente.

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de nanopartículas metálicas de tamaño selecto ha sido siempre un gran reto para los científicos dentro del área, principalmente cuando se requiere una superficie libre, como en catálisis, en la generación de biomarcadores o en la construcción de sensores y sistemas basados en la respuesta de la superficie de las nanopartículas, en donde ocurren diferentes reacciones químicas o cuando la sensibilidad óptica en este sitio es el fundamento de la señal que se espera [1]. La etapa crítica en estos procesos es el control de tamaño con distribuciones monodispersas, evitando en lo posible los procesos de coalescencia [2,3]. Con este propósito se han empleado diferentes agentes modificadores de superficie [4,5] utilizados en diversos métodos de síntesis tales como el de microemulsiones invertidas, en donde las micelas juegan un papel importante en el control del crecimiento de las partículas mientras que el surfactante previene la coalescencia entre ellas; reducción del precursor metálico en un medio homogéneo, en donde la repulsión entre partículas se logrará por medio de fuerzas electrostáticas o por la formación de complejos con moléculas de disolvente; otro método, el más efectivo para lograr un buen control de tamaño y estabilidad dimensional es el de transferencia de fase, que produce pequeñas partículas metálicas con una distribución de tamaño homogénea y una superficie protegida con moléculas de n-alkylthiol. Estos son algunos de los métodos reportados en química coloidal que conducen a la generación de nanopartículas con un mejor control de tamaño y estabilidad dimensional, sin embargo, el hecho de que este control se lleve a cabo por medio de la utilización de un protector de superficie, implica que la eficiencia de los sistemas se ve afectada por el recubrimiento en su superficie obstaculizando su reactividad química o a una radiación electromagnética específica [6]. Un método alternativo, reportado por Fendhler [6] es la síntesis de nanopartículas en las cavidades de dendritas poliméricas. El inconveniente de utilizar esta técnica, para los propósitos

que se persiguen en este proyecto, es la dificultad de liberar a las partículas que se encuentran en esta matriz.

Para evitar los problemas antes descritos, se propone aquí estudiar la posibilidad de preparar pequeñas partículas metálicas en un soporte que permita su liberación con relativa facilidad que a su vez pueda funcionar como contenedor para su manipulación. Una opción son las matrices de SiO_2 , que sin el uso de surfactantes o cualquier otro modificador de superficie puede incluir en sus poros o cavidades a las nanopartículas previniendo coalescencia y adicionalmente sus propiedades mecánicas permiten su ruptura liberando a las partículas. Los huecos en la estructura de SiO_2 serán utilizados como pequeños reactores que controlarán el crecimiento de las partículas metálicas. Los nanocompositos se desarrollarán en un proceso de dos etapas, la primera basada en una técnica de sol-gel para formar la matriz de SiO_2 , seguida por un tratamiento en atmósfera reductora de H_2 . Finalmente, el producto será caracterizado por microscopía electrónica de transmisión (TEM), high angle annular dark field –contraste Z- (HAADF), microscopía electrónica de barrido (SEM), y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS). Una de las aplicaciones propuestas se basa en el análisis de su respuesta termoluminiscente (TL).

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis.

Los reactivos Tetraetilortosilicato (TEOS-99.999 %), cloruro de paladio (PdCl_2 99.99%), y ácido cloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -99.9%) se adquirieron de Sigma-Aldrich; y de BAKER se obtuvieron el ácido clorhídrico, etanol (99.9 %) y nitrato de plata. Todos los reactivos se utilizaron sin ninguna purificación posterior.

A temperatura ambiente, condiciones ácidas y agitación constante, se mezclaron 8 mmoles de TEOS, 40 mmoles de etanol y 0.4 mmoles del precursor metálico. Los parámetros que se modificaron en este estudio fueron el precursor metálico y la concentración de ácido utilizada, que influyeron en el tiempo de solidificación del gel. De aquí se obtuvieron vidrios de diferentes colores e intensidades, dependiendo del tipo y concentración del metal. Después de la solidificación, las muestras se redujeron bajo un flujo de hidrógeno a 300°C durante 3 horas. Posteriormente, las muestras se dejaron enfriar lentamente hasta que se alcanzó la temperatura ambiente.

2.2. Caracterización.

Para realizar la caracterización por TEM y HAADF, las muestras se pulverizaron, y se montaron sobre rejillas de cobre recubiertas de carbón especiales para TEM. El análisis de TEM se llevó a cabo en un microscopio JEOL JEM 2010, equipado con una sonda para EDS marca NORAN para obtener la composición elemental de la muestra. HAADF se realizó en un microscopio JEOL 2010-FEG con resolución de 0.19 nm.

Para el análisis por LVSEM los vidrios se montaron sobre soportes de aluminio y se observaron sin ninguna preparación adicional, en un microscopio JEOL JSM5900LV, equipado con una sonda de EDS marca OXFORD para determinar la composición elemental.

Las imágenes se obtuvieron con la señal de electrones retrodispersos a 20kV y una presión de 20 Pa.

2.3. Respuesta (TL).

Las muestras fueron irradiadas con una dosis de 10 Gy de radiación gamma emitida por el ^{60}Co , utilizando un Gamacell 220. Después de la irradiación, las muestras fueron almacenadas en ausencia de luz visible durante 24 horas, para posteriormente obtener su curva TL. La señal TL se obtuvo en un analizador termoluminiscente HARSHAW 4000, acoplado a una PC. La integración de la señal TL se consideró entre 30 y 330 °C, con una razón de calentamiento de 5 °C/s, en atmósfera de nitrógeno.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Con el proceso de dos etapas utilizado en este trabajo fue posible obtener vidrios mecánicamente resistentes, fáciles de manipular y con diversas tonalidades. En la primera etapa del proceso, después de la solidificación del gel, se obtuvieron vidrios transparentes de diferentes colores dependiendo del tipo de ion metálico atrapado en la matriz de SiO_2 , con una intensidad dependiendo de la concentración. Para oro, los vidrios resultaron con una coloración amarilla intensa, tal como la solución original del ácido cloroáurico; para plata, los vidrios resultaron transparentes, incoloros antes del tratamiento térmico, mientras que las muestras de paladio fueron anaranjadas.

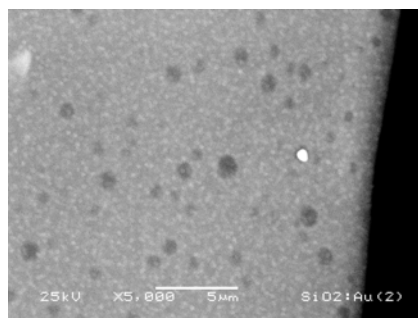


Figura 1. Nanopartículas de Au crecidas en una matriz de SiO_2 después del tratamiento térmico en atmósfera de H_2 .

Después de que las muestras solidificaron, se trataron térmicamente bajo un flujo de hidrógeno, con lo que las muestras tomaron una coloración café oscuro. El análisis elemental realizado por EDS en LV-SEM y TEM mostró únicamente la presencia del metal en estudio (Ag o Au), Si y O. De los resultados obtenidos se observó que los subproductos de la reacción se volatilizaron, dejando finalmente un producto libre de impurezas. Una vez que los iones metálicos de la sal o

ácido del precursor se reducen, las nanopartículas inician su etapa de crecimiento, como se muestra en la Figura 1, que presenta una imagen de LV-SEM del nanocomposito de Au después de la reducción y formación de nanopartículas. En esta figura se puede apreciar la presencia de nanopartículas de Au menores a 20 nm dispersas en la matriz. Las muestras con Ag y Pd muestran un comportamiento similar.

Debido a que la matriz es el resultado de la polimerización de SiO_2 , puede esperarse que el tamaño de las nanopartículas se vean influenciadas de manera importante por el espacio libre en los poros de la misma, adicionalmente la concentración del precursor metálico y el tratamiento térmico aplicado.

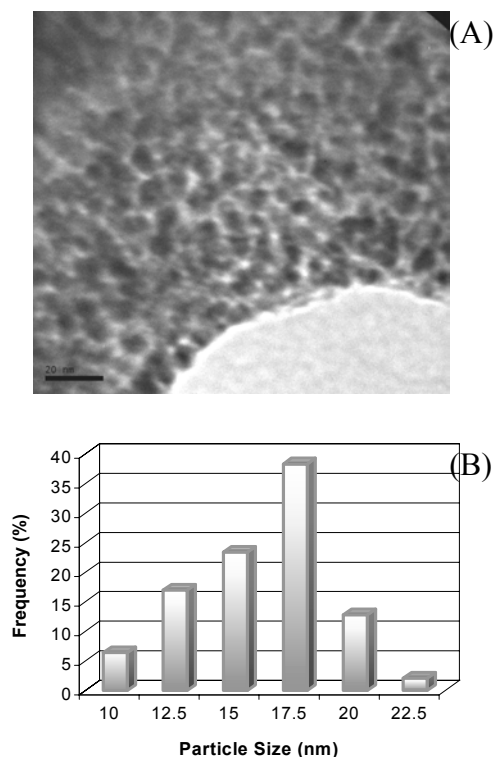


Figura 2. A) Nanopartículas de Pd en una matriz de SiO_2 . Nótese que aún cuando las partículas se muestran muy cercanas unas a otras, no se aprecian coalescencia, pues aun se distinguen como entidades separadas. B) Distribución de tamaño de (A) de centrada en 17 nm.

Un análisis por TEM en trozos relativamente grandes de los nanocompositos permitió la observación de una gran cantidad de nanopartículas, y aún cuando estas están muy próximas unas de otras, estas no coalescen, como se puede apreciar en la Figura 2a. Esto sugiere que la barrera de SiO_2 entre las partículas es muy delgada, ya que las partículas pueden distinguirse fácilmente, asimismo, se puede ver también que las paredes de las cavidades dentro de la matriz no reaccionan con las partículas, pues durante el análisis de las muestras por TEM, se detectó un gran movimiento de estas últimas. Esto implica que no hay un enlace químico entre las partículas y el sustrato, permaneciendo libre la superficie de las partículas para reaccionar a estímulos externos, ya sea químicos o electromagnéticos [7].

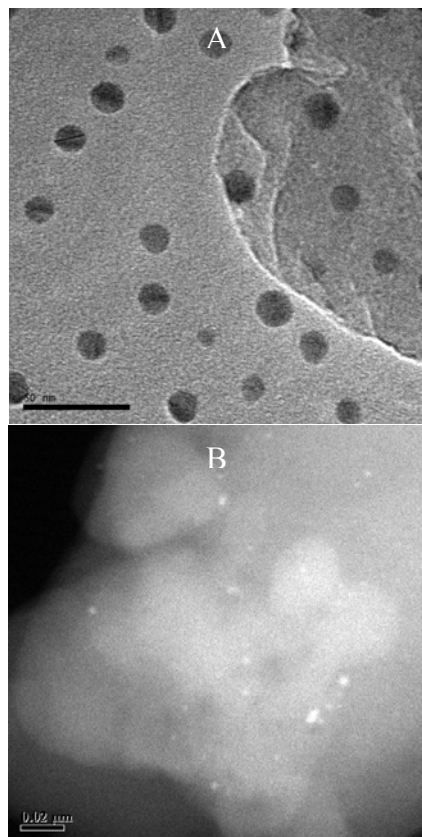


Figura 3. a) Después de la molienda, se detectaron por TEM partículas metálicas entre 10 y 20 nm fuera de la matriz de SiO₂. B) Imagen de HAADF que muestra partículas menores a 10 nm dentro de la matriz.

La Figura 2b muestra que el tamaño promedio de las nanopartículas que se han obtenido bajo las condiciones óptimas presentadas en esta trabajo corresponde a 17 nm.

Después de una molienda exhaustiva, se observó por TEM que nanopartículas metálicas entre 10 y 20 nm se localizaban fuera de la matriz, sin detectar por esta técnica presencia de partículas remanentes dentro del sustrato (Fig 3a). Estos resultados prometen nuevas aplicaciones en donde se requiera dosificar cierta cantidad de nanopartículas. Sin embargo, EDS aún indicaba la presencia de metal en la misma matriz. Se procedió a analizar las muestras por HAADF, de donde fue posible apreciar múltiples nanopartículas entre 2 y 5 nm (Fig 3b).

En la Figura 4 se presenta la señal TL inducida por la radiación gamma en los nanocompositos SiO₂-nanopartícula.

Según ésta, la matriz sin nanopartículas y con presencia de Ag no presentan una señal TL cuando reciben una dosis de 10 Gy (curvas a y b). Sin embargo, cuando la matriz contiene nanopartículas de Pd si se observa una interesante señal que consiste en dos máximos; el principal localizado en 200 °C y otro de menor intensidad en 280 °C (Fig. 4c); es importante mencionar que esta muestra presenta una pobre señal cuando es irradiada antes del proceso de reducción (Fig. 4d).

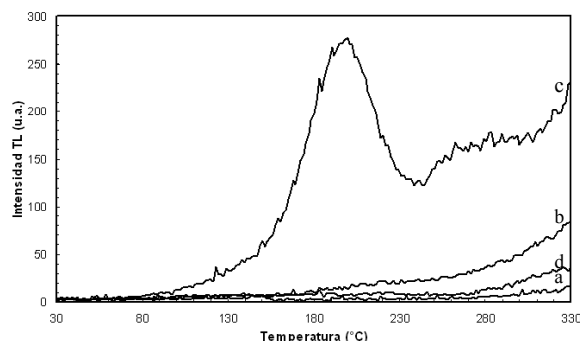


Figura 4. Señal TL inducida por la radiación gamma en: (a) SiO₂, (b) SiO₂:Ag y (c) SiO₂:Pd, después del tratamiento de reducción. (d) SiO₂:Pd sin reducir.

El hecho de que el nanocomposito SiO₂:Pd haya mostrado una respuesta TL, con un máximo localizado a una temperatura bastante alejada de la ambiental y que éste sea poco ensanchado, abre la posibilidad de diseñar sistemas dosimétricos a partir de materiales nanoestructurados, tomando en cuenta que normalmente el SiO₂ en estado amorfo, que es nuestro caso, solo presentan señal TL a dosis mayores y la forma de su curva es muy ensanchada.

De la literatura [8] se sabe que la termoluminiscencia es un fenómeno típico de materiales semiconductores y aislantes, mas no de materiales metálicos. Por lo anterior, se puede deducir que la señal TL observada en este sistema SiO₂:Pd, ha sido inducida por el tamaño nanométrico de las partículas, ya que si estas hubieran crecido hasta alcanzar el orden micrométrico por lo menos, su comportamiento sería semejante al de un sólido volumétrico, característico de los metales.

4. CONCLUSIONES

De esta investigación se ha obtenido información valiosa sobre la síntesis, caracterización y aplicación de nanocompositos de matrices de SiO₂ con nanopartículas metálicas. Los materiales obtenidos aquí abren la posibilidad de mejorar sistemas de detección que ya están en uso actualmente y que están basados en la respuesta óptica de los materiales. Por otra parte, en este trabajo se obtuvieron sistemas con nanopartículas con distribución de tamaño angosta y que no interaccionan con el sustrato, fácilmente manipulables sin problemas de coalescencia y con una superficie libre para interactuar con otras moléculas externas o diferentes tipos de radiación electromagnética. Estos resultados prometen aplicaciones en áreas como catálisis y biomedicina entre otras.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Dr. Jesús Arenas por su apoyo en el análisis por HAADF.

REFERENCIAS

- [1]. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Vol. 1. Editado por H. S. Nalwa. Academic Press 2000.
- [2]. Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D. J., Whyman R.; (1994) “ Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two phase liquid-liquid system” *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* p.801-802.
- [3]. Bönnemann et al, *J. Mol. Catal*, 86, 129 (1994).
- [4]. Bharathi S., Fishelson N., Lev O.; *Langmuir* 15 (1999) p. 1929-1937.
- [5]. Fukushima M., Yanagi H., Hayashi S., Suganuma N., Taniguchi Y. *Thin Solid Films* 438-439 (2003) p.39-43.
- [6].-Fendhler J. *Synthesis and characterization of metallic nanoparticles*, Wiley and Sons (2002).
- [7].7.- Fatti N. , Valle F., Flytzanis C., Hamanaka Y., Nakamura A.; *Chem. Phys.* 251 (2000) 215-226.
- [8]. Furetta C.; *Handbook of Thermoluminescence*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2003.