

DEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO CON MORFOLOGÍA ESFEROIDAL MEDIANTE PIRÓLISIS EN FASE AEROSOL ASISTIDO POR ULTRASONIDO

MARÍA DE LA GARZA, IDALIA GÓMEZ*

*Laboratorio de Materiales I, Centro de Laboratorios Especializados, Facultad de Ciencias Químicas, UANL. Av. Universidad s/n Cd. Universitaria C.P. 66451, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.
e-mail: maria.gomezd@uanl.edu.mx

Resumen. Se depositaron nanopartículas de oro con morfología esférica en sustratos de vidrio mediante pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido y usando el ZrO_2 como matriz dispersante, la deposición se realizó a tres diferentes velocidades de flujo del gas acarreador. Mediante espectrofotometría UV-Vis se observó el pico de la resonancia de plasmones superficiales, característico de las nanopartículas de oro, con un corrimiento hacia rojo conforme aumenta la velocidad de flujo; este corrimiento es debido a cambios en el tamaño de partícula. Por difracción de rayos-X se confirmó la presencia de oro y de ZrO_2 , se observó un crecimiento preferencial de las nanopartículas de oro en el plano {111}. Mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica se observó que las nanopartículas presentan morfología esférica con una relación aproximada de 2:1, el tamaño de las nanopartículas aumentó con la velocidad de flujo, confirmando los resultados obtenidos por UV-Vis.

Palabras claves. nanopartículas de oro, dióxido de zirconio, propiedades ópticas, pirólisis en fase aerosol.

1. Introducción

Las nanopartículas de oro han generado un gran interés debido a sus propiedades ópticas únicas, que hacen que éstas tengan aplicaciones tecnológicas variadas tales como en fotocatalisis [1,2], detección de biomoléculas en solución [3], así como en el incremento de las propiedades fluorescentes de iones lantánido [4], entre otras.

Estas propiedades ópticas características de las nanopartículas metálicas son generadas por la resonancia de plasmones superficiales (SPR por sus siglas en inglés), la cual es la excitación de los electrones libres dentro de la banda de conducción debido a una luz incidente, el campo eléctrico de esta luz induce a la polarización de estos electrones libres originando en la superficie de la nanopartícula una diferencia de carga, de esta manera una oscilación dipolar de electrones es creada con cierta frecuencia, este fenómeno ocurre cuando el tamaño del nanocrystal metálico es más pequeño que la longitud de onda de la radiación incidente. La energía de la resonancia de los plasmones superficiales depende de la densidad electrónica en la banda de conducción, del tamaño de partícula, de la morfología y del medio dieléctrico que rodea a la nanopartícula. Conforme el tamaño de partícula aumenta, el pico de la resonancia de plasmones superficiales se vuelve más ancho y se desplaza hacia longitudes de onda mayores (corrimiento hacia el rojo) [5].

Se ha demostrado que las películas de nanopartículas de oro depositadas sobre vidrio absorben la radiación que se le hace incidir, atenuándola hasta un 40% [6]. Por lo tanto, este tipo de recubrimientos pueden tener aplicación en ventanas de edificios y automóviles atenuando la radiación solar y reduciendo de esta manera la energía requerida en aire acondicionado.

Se han reportado varios métodos para la deposición de nanopartículas de oro, siendo el sustrato más utilizado el vidrio. Entre ellos se encuentran sol-gel [7,8], precipitación in situ [9], inmersión [10], técnica de Langmuir-Blodgett [11,12], ensamblaje capa por capa [13], deposición química de vapor asistida por aerosol [14,15] y spray pirólisis [16]. Las técnicas en aerosol permiten obtener partículas con propiedades que no pueden ser obtenidas por otras técnicas; las partículas son de alta pureza, no presentan aglomeración y se obtiene una distribución controlada del tamaño de partícula. También presentan varias ventajas, tales como: se pueden usar precursores de baja volatilidad, se puede trabajar tanto en alta como en baja temperatura, el proceso es continuo y se lleva a cabo en un ambiente seco, entre otras.

En la técnica de pirólisis en fase aerosol la solución conteniendo los precursores se coloca en un atomizador para formar el aerosol, el cual es llevado a un horno tubular mediante un gas acarreador, donde se llevan a cabo reacciones químicas inducidas térmicamente para convertir los precursores al producto deseado, que se colecta al salir del horno o se deposita en un sustrato [17]. El aerosol puede ser generado por atomización líquida (con aire a alta velocidad) o por atomización ultrasónica (sin aire), el segundo tiene la ventaja de producir una distribución estrecha en el tamaño de las gotas y, por lo tanto, una distribución estrecha en el tamaño de partícula [18]. Como se mencionó anteriormente, la técnica de pirólisis en fase aerosol no requiere de equipamiento costoso y se puede implementar fácilmente en el laboratorio. También permite el uso de precursores de bajo costo y de baja volatilidad, tal como nitratos, cloruros, fluoruros, etc., evitando la necesidad de usar precursores orgánicos volátiles.

En este trabajo, se depositaron nanopartículas de oro sobre vidrio mediante la técnica de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido usando ZrO_2 como matriz dispersante, esto con la finalidad de incrementar la afinidad de las nanopartículas de oro en el vidrio. Se usaron tres diferentes velocidades de gas acarreador, N_2 . Se estudiaron las propiedades ópticas, morfología y tamaño de partícula mediante espectrofotometría UV-Vis, microscopia electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica.

2. Trabajo experimental

2.1. Preparación de la solución de ácido tetracloroaurico ($HAuCl_4$)

La solución de $HAuCl_4$ fue obtenida disolviendo 0.4925 g de oro en polvo (Au 99.9%) en agua regia (3 partes de HCl concentrado y 1 parte de HNO_3 concentrado), la mezcla se llevó a ebullición con agitación y se concentró a 0.75 mL, se aforó a 100 mL obteniéndose una solución de $HAuCl_4$ 25 mM, de esta solución se tomó 1 mL y se aforó a 100 mL para obtener una solución final de $HAuCl_4$ 0.25 mM.

2.2. Deposición de las nanopartículas de oro mediante pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido

Se usaron como precursores la solución de $HAuCl_4$ 0.25 mM para las nanopartículas de oro y una solución de cloruro de zirconilo 1 mM ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 98%) para el ZrO_2 . Se mezclaron 20 mL de $HAuCl_4$ 0.25 mM y 5 mL de $ZrOCl_2$ 1 mM y se aforaron a 50 mL, manteniendo una relación molar $Au/ZrOCl_2 = 1/1$, esta mezcla se colocó en un atomizador ultrasónico de frecuencia 1.7 MHz. Se usó como gas acarreador nitrógeno seco usando tres velocidades de flujo: 2, 3 y 4 L/min. Como sustratos se usaron portaobjetos de vidrio que fueron colocados dentro de un tubo de cuarzo calentado a 500 °C por un horno tubular. La formación de las nanopartículas de oro se da conforme a la reacción mostrada en la ecuación 1, la cual ocurre a 175 °C:



El sistema de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido usado en este trabajo se construyó usando un atomizador ultrasónico usado en tratamientos médicos y un tubo de cuarzo dentro de un horno tubular. No hubo necesidad de usar condiciones especiales como vacío o altos consumos de energía.

2.3. Caracterización

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro se estudiaron mediante espectrofotometría UV-Vis. La difracción de rayos-X se llevó a cabo sobre las películas usando radiación $Cu K\alpha$ ($\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$) y midiendo la intensidad en un rango de 2θ de 5 a 90° en un hora. Mediante microscopia electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica se observó la morfología y se evaluó el tamaño de las nanopartículas de oro sobre los sustratos de vidrio.



2.3. Caracterización

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro se estudiaron mediante espectrofotometría UV-Vis. La difracción de rayos-X se llevó a cabo sobre las películas usando radiación Cu K α ($\lambda = 1.5417 \text{ \AA}$) y midiendo la intensidad en un rango de 2θ de 5 a 90° en un hora. Mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica se observó la morfología y se evaluó el tamaño de las nanopartículas de oro sobre los sustratos de vidrio.

3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestra los espectros UV-Vis obtenidos de las muestras depositadas a las tres diferentes velocidades de flujo. El pico de la resonancia de plasmones superficiales (SPR) que es característico de las nanopartículas de oro se observó para todas las muestras. Las posiciones del pico fueron de 530 nm para 2 L/min , 535 nm para 3 L/min y 550 nm para 4 L/min , observándose un incremento en la longitud de onda conforme aumenta la velocidad de flujo. Este corrimiento hacia el rojo ha sido asociado con el tamaño y morfología de las nanopartículas [5], como se mencionará más adelante.

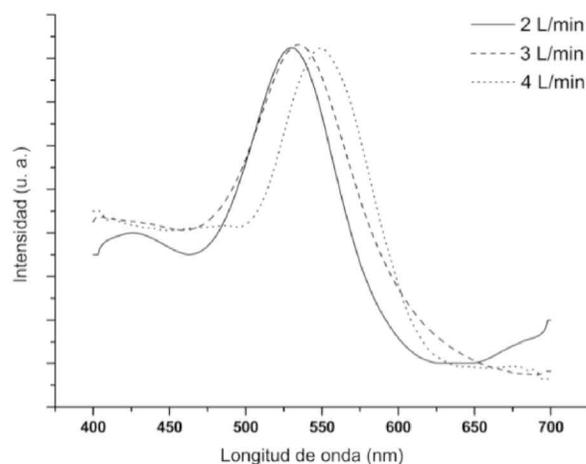


Figura 1. Espectro UV-Vis para la deposición de nanopartículas de oro depositadas a 2, 3 y 4 L/min

La figura 2 muestra el espectro de difracción de rayos-X para la deposición obtenida a 2 L/min , en el que se observa la obtención de sólo un pico de difracción del oro a $2\theta = 38^\circ$ que corresponde al plano $\{111\}$ de la fase cúbica del oro, el cual nos indica que hubo un crecimiento preferencial hacia este plano al momento de formarse las nanopartículas. También se obtuvo un sólo pico de difracción correspondiente al ZrO_2 a $2\theta = 30^\circ$ que confirma la formación de este compuesto pero con una baja cristalinidad. Los demás picos corresponden al ZrOCl_2 ($2\theta = 10, 20$ y 32°) que quedó sin reaccionar. Estos resultados indican que las condiciones dentro del tubo de cuarzo fueron suficientes para formar el oro, pero no para permitir la conversión completa del ZrOCl_2 a ZrO_2 .

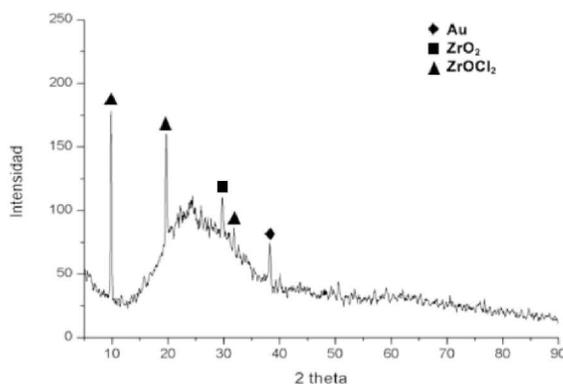


Figura 2. Difractograma de rayos-X para la deposición a 2 L/min .

Las figuras 3 y 4 muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido para las muestras obtenidas a 3 y 4 L/min, respectivamente. Se obtuvieron nanopartículas de oro con morfología esférica y se puede observar la influencia del flujo tanto en la morfología como en la dirección de las nanopartículas, ya que todas se encuentran alineadas hacia el mismo lado y de forma paralela a la dirección del flujo. La relación promedio entre los ejes mayor y menor de los esferoides fue de 2:1 aproximadamente. Para 3 L/min se obtuvo una relación entre ejes de 118 nm/63 nm y para 4 L/min de 205 nm/87 nm. El incremento en el tamaño de partícula conforme aumenta la velocidad de flujo es congruente con lo observado por UV-Vis, ya que el pico de la resonancia de plasmones superficiales se desplaza hacia el rojo conforme aumenta el tamaño de partícula [5].

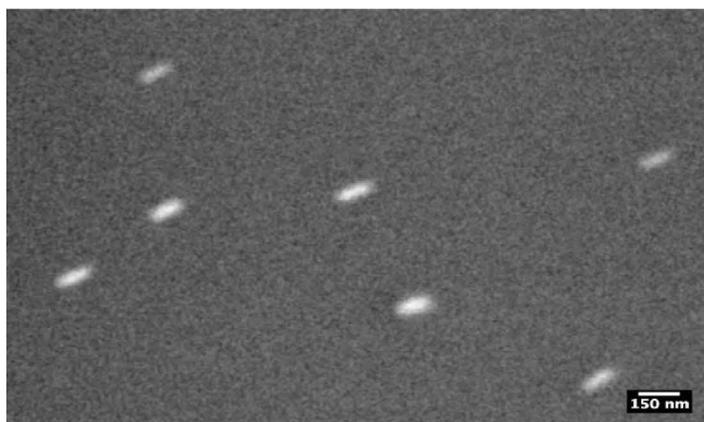


Figura 3. Micrografía electrónica de barrido para la deposición a 3 L/min. Magnificación: 50,000x.

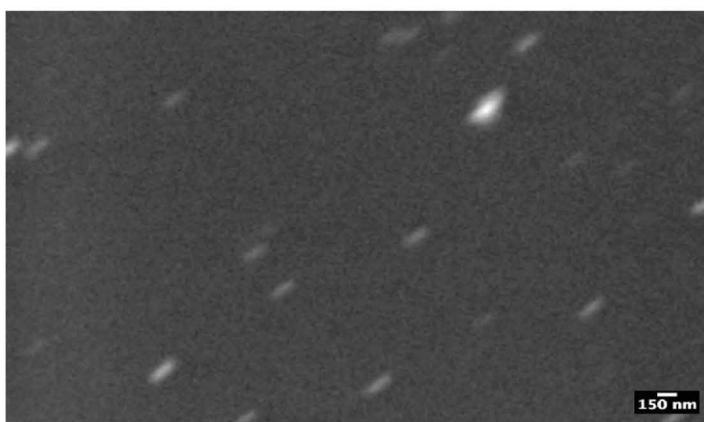


Figura 4. Micrografía electrónica de barrido para la deposición a 4 L/min. Magnificación: 25,000x.

En la figura 5 se muestra la imagen de microscopía de fuerza atómica obtenida para la muestra depositada a 2 L/min, al igual que con las imágenes de microscopía electrónica de barrido se observan nanopartículas con morfología esférica con una relación entre ejes de 112 nm/58 nm, lo cual es un tamaño de partícula menor que los valores obtenidos para las otras velocidades de flujo, debido a esto el pico de la resonancia de plasmones superficiales de esta muestra presenta un corrimiento al azul con respecto a las muestras obtenidas a 3 y 4 L/min. Vale la pena recalcar que las nanopartículas obtenidas tienen tamaño uniforme y no presentan aglomeración, una de las ventajas de la técnica de pirólisis en fase aerosol asistido por ultrasonido, aunque se pueden observar partículas de tamaño mayor las cuales se atribuyen al ZrO_2 formado.



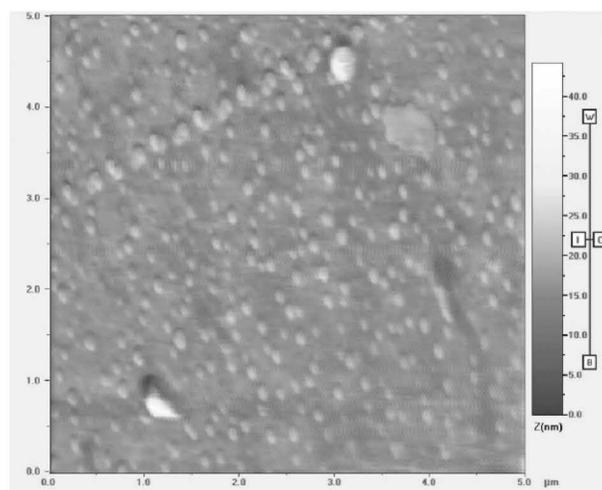


Figura 5. Micrografía de fuerza atómica para la deposición a 2 L/min.

4. Conclusiones

El método usado para producir las nanopartículas de oro en este trabajo es factible y no requiere de equipamiento caro o difícil de manejar. Se obtuvieron nanopartículas de tamaño uniforme y dentro de la escala nanométrica.

Mediante espectrofotometría UV-Vis se observó el pico de resonancia de plasmones superficiales característico de las nanopartículas de oro, obteniéndose un corrimiento hacia el rojo conforme aumenta la velocidad de flujo del gas acarreador. Se obtuvieron nanopartículas de oro con morfología esférica, tal como se observó en las imágenes de microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica, con una relación entre los ejes mayor y menor de 2:1 aproximadamente. El tamaño de las nanopartículas aumentó conforme se incrementó la velocidad de flujo, lo que explica el corrimiento hacia el rojo en los espectros UV-Vis conforme aumenta la velocidad de flujo.

Con difracción de rayos-X se confirmó la formación de las nanopartículas de oro, con un crecimiento preferencial hacia el plano {111}, y la formación del ZrO_2 con una baja cristalinidad, también se pudo observar la presencia del compuesto $ZrOCl_2$ sin reaccionar, lo que nos indica que el tiempo y la temperatura a la que se llevó a cabo la deposición no fueron suficientes para convertir todo el $ZrOCl_2$ a ZrO_2 .

5. Referencias

- [1] A. Dawson y P. Kamat, J. Phys. Chem. B. 105, 960 (2001)
- [2] V. Subramanian, E. Wolf y P. Kamat, J. Phys. Chem. B. 105, 11439 (2001)
- [3] S. Lee y V. Perez-Luna, Langmuir 23, 5097 (2007)
- [4] Hayakawa, K. Furuhashi y M. Nogami, J. Phys. Chem. B. 108, 11301 (2004)
- [5] G. Cao, Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications, 1era edición, Imperial College Press, UK (2004)
- [6] H. Chowdhury, X. Xu, P. Huynh y M. B. Cortie, J. Solar Energy Eng. 127, 70 (2005)
- [7] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, E. Tondello, M. Ferroni y S. Polizzi, Chem. Mater. 16, 3331 (2004)
- [8] M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer y L. Vasanelli, J. Am. Ceram. Soc. 83, 2385 (2000)
- [9] X. Xu, M. Stevens y M. Cortie, Chem. Mater. 16, 2259 (2004)
- [10] J. Schmitt, P. Machtle, D. Eck, H. Mohwald y C. A. Helm, Langmuir 15, 3256 (1999)
- [11] F. Griffin y D. Fitzmaurice, Langmuir 23 10262 (2007)
- [12] H. Tanaka, M. Mitsuishi y T. Miyashita, Langmuir 19, 3103 (2003)
- [13] C. Lu, H. Mohwald y A. Fery, J. Phys. Chem. C. 111, 10082 (2007)
- [14] R. Palgrave y I. Parkin, J. Am. Chem. Soc. 128, 1587 (2006)
- [15] R. Palgrave y I. Parkin, Chem. Mater. 19, 4639 (2007)
- [16] M.A. Montero, M.R.G.D. Chialvo y A.C. Chialvo, J. Mater. Chem. 19, 3276 (2009)
- [17] T. Kodas y M. Hampden-Smith, Aerosol Processing of Materials, 1era edición, Wiley-VCH, USA (1999)
- [18] L. Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, 2da edición, John Wiley & Sons, UK (2008)
- [19] S.C. Tsai, Y.L. Song, C.S. Tsai, C.C. Yang, W.Y. Chiu y H.M. Lin, J. Mater. Sci. 39, 3647 (2004)