

CARACTERIZACIÓN DE TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS INORGÁNICAS MULTIFUNCIONALES MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

SIZE CHARACTERIZATION OF MULTIFUNCTIONAL INORGANIC NANOPARTICLES BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

¹Reza Dabirian, ²Salomé Galeas, ³Nelly Rosas, ⁴Victor H. Guerrero,
^{1,2-3-4} Laboratorio de Nuevos Materiales, Departamento de Materiales, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
 e-mails : ¹dabirian@gmail.com, ²salome.galeas@epn.edu.ec ³nelly.rosas@epn.edu.ec, ⁴victor.guerrero@epn.edu.ec

Energía Mecánica Innovación y Futuro, IV Edición 2015, No.6 (13)

RESUMEN

El tamaño de partícula es uno de los factores que afectan el comportamiento y la aplicación de nanopartículas. En este trabajo se empleó un conjunto definido de métodos para sintetizar nanopartículas de metal y de óxidos metálicos: Ag, Fe₃O₄, TiO₂, ZnO y ZrO₂. El tamaño de las partículas obtenidas fue caracterizado usando microscopía de fuerza atómica en modo dinámico. Se prepararon soluciones o suspensiones de cada tipo de nanopartícula obtenida y se las usó para depositarlas sobre sustratos de mica mediante drop-casting. Se prestó especial atención a la definición de las condiciones necesarias para obtener partículas individuales sobre el sustrato. Se examinaron áreas de barrido de entre 0.5 μ m y 50 μ m. Para cada sistema estudiado, se midió el diámetro de un conjunto dado de nanopartículas. Las mediciones mostraron nanopartículas con diámetros típicos entre 5 y 20 nm. Los tamaños medidos se encuentran en directa correlación con aquellos obtenidos mediante dispersión dinámica de luz.

Palabras Clave: Microscopía de fuerza atómica, nanopartículas, tamaño de partícula

ABSTRACT

The particle size is one of the factors that affect the behavior and the application of nanoparticles. In this work, metallic and metal oxide nanoparticles: Ag, Fe₃O₄, TiO₂, ZnO and ZrO₂ were synthesized by a given set of methods. The size of the particles obtained was characterized by dynamic mode atomic force microscopy. Solutions or suspensions of every type of nanoparticle obtained were prepared and used to deposit onto mica substrates by drop-casting. Special attention was given to set the necessary conditions that result in individual particles on top of the substrate. Scan sizes ranging from 0.5 μ m to 50 μ m were examined. For every system studied it was possible to measure the diameter of a given set of nanoparticles. The measurements showed nanoparticle sizes that were typically between 5 and 20 nm in diameter.

The size measurements were in direct correlation with those obtained by dynamic light scattering.

Keywords: Atomic force microscopy, nanoparticles, particle size

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años, se ha obtenido y modificado una amplia variedad de nanomateriales. Estos nanomateriales presentan propiedades físicas, mecánicas, electrónicas y químicas que son superiores a las exhibidas por los materiales convencionales. En la nanoescala, los fenómenos cuánticos son decisivos y resultan en un comportamiento completamente diferente al observado en el material al granel.

La nanotecnología aprovecha los nuevos fenómenos, procesos, propiedades y funcionalidades derivadas de la nanoescala y desarrolla nuevos materiales que se pueden utilizar de manera efectiva en diferentes aplicaciones. Entre los posibles usos de los nanomateriales se pueden mencionar la eliminación de metales y compuestos orgánicos de los efluentes, el desarrollo de catalizadores altamente reactivos y selectivos, la fabricación de sensores de alta sensibilidad y la formulación de recubrimientos protectores.

Las nanopartículas representan un grupo clave de nanomateriales debido a su amplia gama de propiedades, gran disponibilidad y múltiples posibilidades de aplicación. Estas pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Entre las inorgánicas las más comunes son los metales, óxidos y semiconductores. Las nanopartículas pueden obtenerse por diferentes métodos de síntesis y rutas de procesamiento. Los nanomateriales resultantes pueden ser amorfos o cristalinos, conductores o aislantes, magnéticos o no magnéticos, etc. Además, pueden ser utilizados fácilmente en varias

aplicaciones, incluyendo aquellas que requieren polvos finos, coloides, suspensiones, o materiales obtenidos por compactación y sinterización. Las nanopartículas también pueden ser depositadas en la superficie de diferentes sustratos, o se pueden combinar con matrices poliméricas, metálicas y cerámicas para obtener nanocompuestos [1].

Las nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos se encuentran entre las más estudiadas y utilizadas. Las nanopartículas de plata han recibido especial atención [1], sobre todo debido a sus amplias aplicaciones bactericidas y su potencial antimicrobiano. Esto es porque estas nanopartículas y sus derivados muestran una toxicidad relativamente elevada hacia varios microorganismos.

Entre los óxidos metálicos, los de titanio, cinc, circonio y hierro son de particular interés. El dióxido de titanio es un semiconductor capaz de absorber radiación en la región UV del espectro. En forma de polvo, este material se utiliza por lo general como absorbedor de rayos UV en la industria cosmética y cerámica o como relleno en los revestimientos anticorrosivos. El óxido de zinc es un semiconductor muy estable incluso a altas temperaturas y presiones, es transparente a la luz visible, tiene una naturaleza altamente piezoeléctrica y muestra un relativamente interesante potencial antimicrobiano. Este óxido se puede utilizar en recubrimientos industriales, para extraer luz de los LED y en transductores [2].

El óxido de circonio exhibe interesantes propiedades catalíticas, térmicas, refractarias y mecánicas. También ayuda como protector contra la corrosión, lo que promueve su uso en aplicaciones industriales en las que se requiere reducir al mínimo los problemas asociados con la degradación del material. Por último, los óxidos de hierro se encuentran entre los materiales

más estudiados para la eliminación de metales pesados de las aguas residuales. De estos óxidos, la magnetita (Fe_3O_4) es quizás el más estudiado en forma de nanopartículas. Una de las razones para esto es el hecho de que los óxidos de hierro magnéticos son particularmente útiles en la eliminación de contaminantes, ya que permiten el uso de un campo magnético para recuperar el adsorbente [3].

Las propiedades de las nanopartículas se derivan principalmente de su naturaleza, estructura y tamaño. Si la naturaleza y la estructura están definidas por el uso de un método de síntesis y un conjunto de precursores, la aplicación exitosa de las nanopartículas exige la caracterización de su tamaño.

En esta investigación se sintetizaron nanopartículas de Ag, Fe_3O_4 , TiO_2 , ZnO y ZrO_2 mediante un conjunto definido de métodos. El tamaño de las nanopartículas resultantes se estudió mediante microscopía de fuerza atómica.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los métodos utilizados para los procesos de síntesis fueron previamente desarrollados y mejorados para que las nanopartículas obtenidas tengan la composición requerida y relativamente alta pureza. Esto incluyó la caracterización de las partículas por dispersión dinámica de luz (DLS) usando un analizador Brookhaven Plus 90.

Nanopartículas esféricas de plata fueron sintetizadas por el método del poliol, mediante reducción de nitrato de plata con etilenglicol a diferentes temperaturas y con diferentes cantidades de polivinilpirrolidona (PVP). La temperatura considerada durante la síntesis fue de 120°C . La relación en peso de PVP/ AgNO_3 utilizada para controlar el crecimiento de partícula fue de 0,50.

Se utilizó un espectrofotómetro UV-visible para confirmar la presencia y la forma esférica de las partículas en el intervalo de 390 a 420 nm [4].

Se sintetizaron nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) utilizando el método de co-precipitación. Las nanopartículas fueron dispersadas en agua a pH 1, que fue el mejor medio de dispersión para la medición del tamaño de las nanopartículas de magnetita mediante DLS.

Nanopartículas de dióxido de titanio en fase anatasa fueron sintetizadas por el método sol-gel.

En este caso, se disolvieron 2,5 g de oxisulfato de titanio en 300 ml de agua destilada a temperatura ambiente. Se añadió una solución de hidróxido de amonio al 10% en peso hasta que apareció un precipitado a un pH de 8,5 aproximadamente. El precipitado se lavó y filtró, se añadieron 40 ml de etanol y 100 ml de agua destilada bajo agitación constante a 80°C . El producto obtenido se calcinó a 500°C durante 60 minutos.

Las nanopartículas de ZnO en la forma zincita se sintetizaron por el método de Pechini. Para este propósito se utilizó dihidrato de acetato de zinc como precursor, ácido cítrico como agente quelante y etilenglicol como disolvente, en una relación molar 1: 4: 16. Se utilizó hidróxido de amonio para ajustar el pH. La resina polimérica formada se pre-calcinó a 300°C durante 3 h y el producto obtenido se calcinó a 700°C durante 3 h. Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron por espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR). Al comparar el espectro de FTIR con una muestra comercial de ZnO , se obtuvieron coeficientes de correlación superiores a 0,97 para todas las síntesis.

La síntesis de nanopartículas de óxido de circonio (ZrO_2) se realizó mediante el método sol-gel. Se

utilizó oxiclورو octahidratado de zirconio como precursor y monohidrato de acetato de calcio como un estabilizador de estructuras de óxido de circonio, en una relación molar de precursor/estabilizador de 0.84/0.16. El etilenglicol se utilizó como disolvente polimerizable, glicina como agente de control de pH, y agua destilada como agente de hidrólisis. La solución obtenida se envejeció durante 24 h para finalizar las reacciones de hidrólisis y condensación. El producto obtenido de la reacción se calcinó a 550°C durante 30 min. Una vez terminada la síntesis se obtuvo un polvo fino y blanco.

Para las muestras topográficas se preparó una solución de 1 mg/ml y/o suspensión del material respectivo en acetona. La solución se agitó mecánicamente e inmediatamente se depositaron 10 µL de la solución por drop-casting sobre un sustrato de 1x1 cm de mica usando una pipeta volumétrica. El sustrato de mica se cubrió con un recipiente de vidrio para prolongar y evitar cualquier interferencia en la dinámica de la evaporación del disolvente.

Se registraron imágenes topográficas AFM en modo dinámico utilizando un microscopio Nanosurf NaioAFM (Nanosurf, Liestal, Suiza). Las mediciones se realizaron en condiciones atmosféricas a temperatura ambiente con velocidades line-scan de 0,6 - 1,5 Hz. Se exploraron tamaños de escaneo que van desde 50 micras a 0,5 micras, con una resolución de 256 × 256 píxeles con puntas de silicio de no contacto (Tap190Al-G, BudgetSensors) con una constante k de 48 n/m, y una frecuencia de resonancia de 190 kHz. Las imágenes fueron procesadas con el software WXSMM [5].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La microscopía de fuerza atómica (AFM) [6] - [7] se ha utilizado para caracterizar materiales en la escala micrométrica y nanométrica. Su gran ventaja es que es aplicable a casi cualquier material, haciendo posible la obtención de imágenes de la superficie topográfica tridimensional tanto de estructuras aislantes como conductoras con resoluciones verticales con precisión sub-nanométrica. La preparación de muestras para obtener imágenes de AFM es mínima. Este equipo es versátil ya que puede ser operado en entornos gaseosos, ambientales y fluidos, además puede ser utilizado más allá de la topografía, por ejemplo, en la provisión de información del material y de las propiedades físicas de las muestras. Otra ventaja es que la muestra analizada no se destruye.

Como el objetivo de este estudio es caracterizar el tamaño de las nanopartículas, es importante poder encontrar las condiciones apropiadas en la que las partículas individuales son desligadas de la estructura mayor y aparecen como partículas individuales sobre el sustrato de mica. Este tipo de disposición de las moléculas desde la solución hacia una superficie depende de la interacción del control termodinámico y cinético. Mientras que el primero está regulado por el efecto conjunto de las interacciones molécula-molécula, molécula-solvente y molécula-superficie, el segundo es gobernado por la dinámica de evaporación del disolvente, la tasa del proceso de montaje, y el tamaño y densidad de nucleación de las estructuras en crecimiento [8]. Por lo tanto, a fin de que las partículas individuales estén presentes de manera aislada, la tasa de evaporación del disolvente tiene que ser reducida a un mínimo para evitar morfologías resultantes de una deshumectación del disolvente. Esto se consigue cubriendo la muestra después de la deposición de disolvente.

Las cinco nanopartículas que se estudiaron fueron: plata; Ag (1), magnetita; Fe₃O₄ (2), dióxido de titanio; TiO₂ (3), óxido de cinc ZnO₂ (4) y dióxido de circonio; ZrO₂ (5). Los resultados de la caracterización del tamaño de estas partículas, así como las imágenes de AFM se muestran abajo. Se determinó que el tamaño de las partículas del compuesto 1 se encuentra en un rango de 10 - 60 nm con una mayoría de partículas entre 15 a 20 nm de diámetro (Figura 1). Una representación tridimensional de la misma imagen de 1 se presenta en la Figura 2. El tamaño de las nanopartículas sintetizadas también fue estudiado por DLS. Según esta técnica, el diámetro efectivo de las nanopartículas llega a 39,5 nm. La Figura 3 muestra la gráfica intensidad vs. diámetro para la muestra preparada.

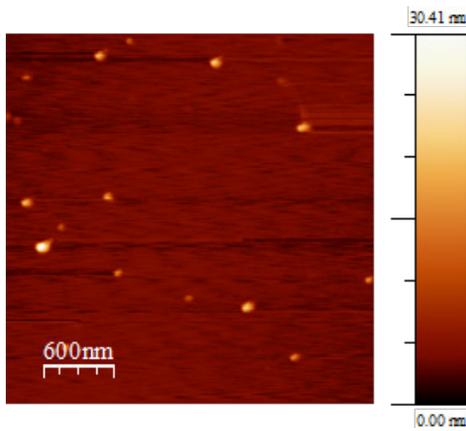


Figura 1. Imagen topográfica AFM de 1, Z-escala; 30 nm.<Sin vínculo de intersección>

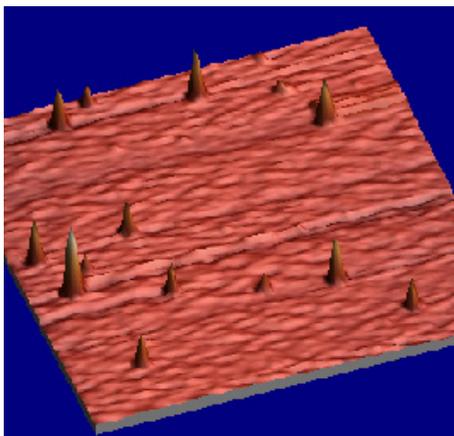


Figura 2. Representación 3D de 1, Z-escala; 30 nm.<Sin vínculo de intersección>

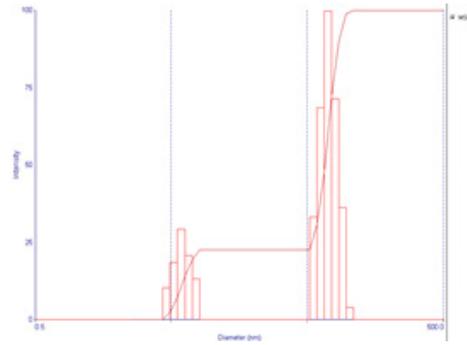


Figura 3. Intensidad vs. diámetro para las nanopartículas de 1, determinadas por DLS. El diámetro efectivo reportado es de 39,5 nm.<Sin vínculo de intersección>

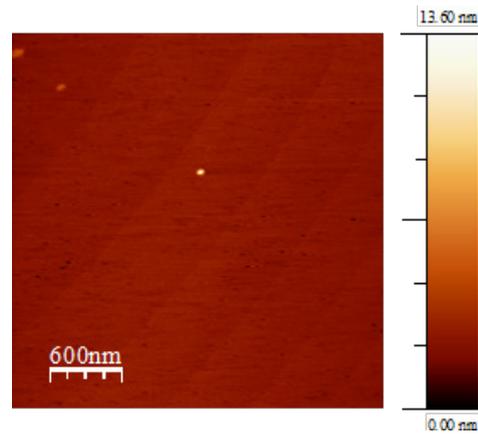


Figura 4. Imagen topográfica AFM de tres partículas individuales de 2, Z-escala; 14 nm.<Sin vínculo de intersección>

Las partículas de magnetita, 2, mostraron una distribución de tamaño entre 5 y 10 nm. No parece haber partículas más grandes presentes en esta muestra (Figura 4).

El tamaño de partícula de TiO₂, 3, se encontró en un rango de 5 - 40 nm con la mayoría de partículas entre 5 y 15 nm de diámetro (Figura 5). Una segunda imagen topográfica de 3 se muestra en la Figura 6 con un perfil correspondiente a la sección transversal de dos nanopartículas individuales de 13 y 27 nm en diámetro, respectivamente.

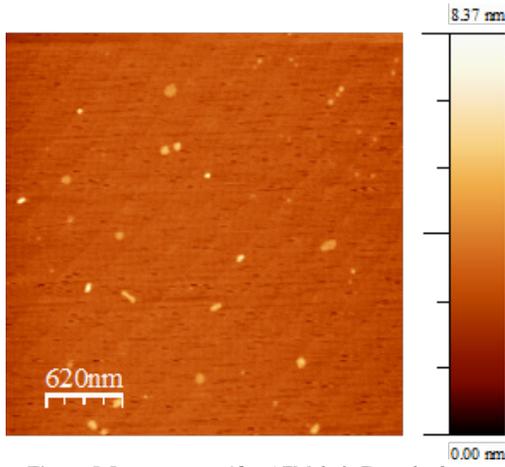


Figura 5. Imagen topográfica AFM de 3, Z-escala; 8 nm.

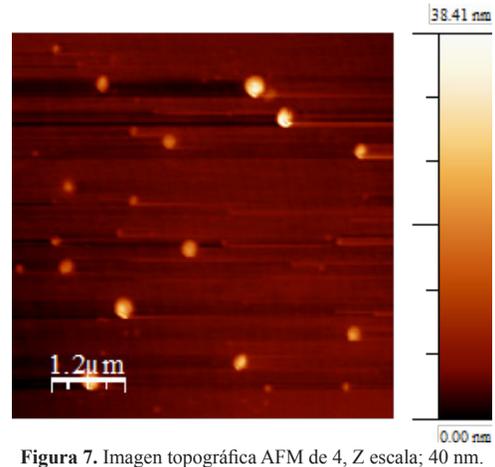


Figura 7. Imagen topográfica AFM de 4, Z escala; 40 nm.

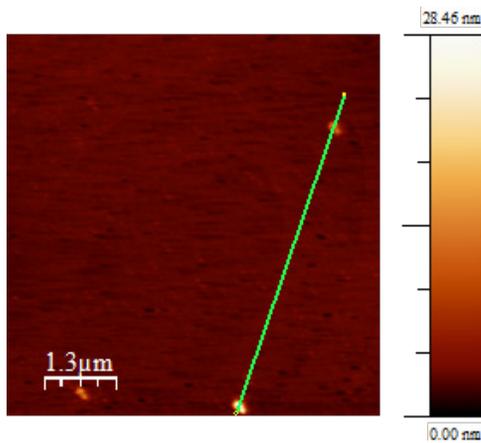


Figura 6. Imagen topográfica AFM de 3, con perfil de sección transversal (inserción) de dos partículas individuales de aproximadamente 13 y 27 nm, respectivamente. Escala Z; 28 nm,

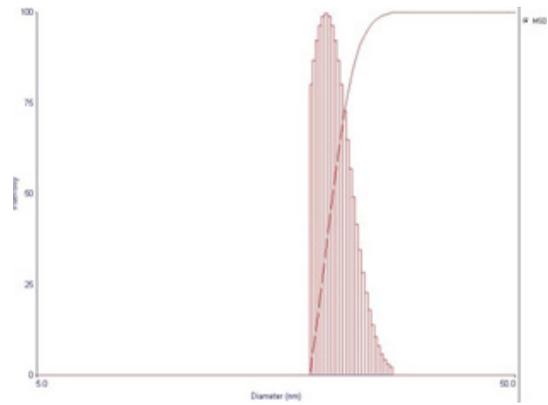


Figura 8. Gráfico intensidad vs. diámetro para las nanopartículas de 4, determinado por DLS. El diámetro efectivo reportado es de 22,8 nm.

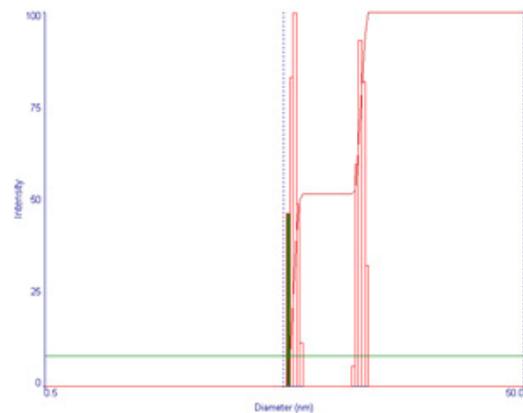


Figura 9. Gráfico intensidad vs. diámetro para las nanopartículas de 5, determinados por DLS. El diámetro efectivo reportado es de 7,2 nm.

Las partículas de ZnO, 4, mostraron una distribución de tamaño entre 5 y 40 nm (Figura 7). El diámetro efectivo obtenido para una muestra preparada y analizada mediante DLS es 22,8 nm. El gráfico de intensidad vs. diámetro se presenta en la Figura 8. Las partículas de ZrO₂, 5, se determinaron que se encontraban en un rango de 5 -20 nm, con la mayoría entre 5 y 10 nm (datos no mostrados). El diámetro efectivo obtenido para una muestra preparada y analizada mediante DLS es 7,2 nm. El gráfico intensidad vs. diámetro se presenta en la Figura 9.

ENERGÍA Y MECÁNICA INNOVACIÓN Y FUTURO
No. 4 Vol. 1 / 2015 (13) ISSN 1390 - 7395 (6/13)

4. CONCLUSIONES

Partículas individuales de tamaño nanométrico se depositaron sobre mica y se caracterizaron individualmente mediante el modo dinámico de AFM. Se comprobó que el diámetro de las nanopartículas de Ag oscila entre 10 y 60 nm. El rango para la magnetita fue de 5 - 10 nm, el TiO₂ y el ZnO tuvieron diámetros entre 5 y 40 nm, mientras el ZrO₂ entre 5 y 20 nm. Los resultados de las mediciones DLS muestran una buena correlación con los obtenidos por AFM. Estos resultados pueden ayudar a comprender el efecto del tamaño en el comportamiento y las propiedades de las nanopartículas sintetizadas, y definir las aplicaciones en las que pueden ser utilizadas.

REFERENCIAS

- [1] G. Schmid (Ed.), Nanoparticles: From Theory to Application, 2nd edition, Wiley-VCH, 2010, pp 371 – 451.
- [2] H. Morkoc, U. Ozgur, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, Wiley-VCH, 2009, pp 50 – 70.
- [3] A.P. Lim, A.Z. Aris, Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 13, 2014, pp 163-181.
- [4] S. Rojas, V.H. Guerrero, A. Debut, Memorias del X Congreso de Ciencia y Tecnología ESPE 2015, pp 7 – 11.
- [5] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero and A. M. Baro, Rev. Sci. Instrum. 78, 2007, pp 013705-013714
- [6] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 1986, pp 930–3.
- [7] Y. Seo and W. Jhe, Rep. Prog. Phys. 71, 2008, pp 016101-9.
- [8] V. Palermo and P. Samorí, Angew. Chem., Int. Ed. 2007, 46, pp 4428–4432.

BIOGRAFÍA

1 Reza Dabirian, Doctor en Electrónica Molecular y Nano-estructuras. Investigador Prometeo del Laboratorio de Nuevos Materiales, Departamento de Materiales, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

2 Salomé Gáneas, Ingeniera Química. Especialista en Caracterización de Materiales del Laboratorio de Nuevos Materiales, Departamento de Materiales, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador

3 Nelly Rosas, Magíster en Nanociencia y Nanotecnología Molecular. Profesora Titular a Tiempo Completo. Directora del Laboratorio de Materiales Cerámicos, Departamento de Materiales, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

4 Víctor H. Guerrero, Doctor en Ingeniería Mecánica. Profesor Titular Principal a Completo, Director del Laboratorio de Nuevos Materiales, Departamento de Materiales, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.

Registro de publicación:

Fecha de recepción	19 de junio 2015
Fecha aceptación	07 diciembre 2015