

Generación controlada de nanocoloides de plata en materiales silíceos amorfos^(*)

C. Gil*, M. García-Heras**, N. Carmona*** y M.A. Villegas**

Resumen

Se prepararon materiales silíceos amorfos dopados con nanocoloides de plata en masa y en superficie. Se obtuvieron vidrios dopados en masa por fusión convencional y láminas monolíticas dopadas por sol-gel. Asimismo se prepararon vidrios dopados superficialmente por cambio iónico y recubrimientos dopados por sol-gel. Los materiales se caracterizaron por MET y espectrofotometría UV-VIS. Dependiendo de la composición del material, del proceso de incorporación de la plata y de los tratamientos térmicos, se obtuvieron diferentes coloraciones. El control de estas variables permitió generar nanocoloides metálicos de plata en las matrices estudiadas. La agregación y crecimiento de los coloides depende de la naturaleza de la matriz y del proceso experimental utilizado.

Palabras clave Plata. Nanocoloides. Cambio iónico. Sol-gel. Vidrio coloreado.

Controlled generation of silver nanocolloids in amorphous silica materials

Abstract

Amorphous silica-based materials bulk and superficially doped with silver nanocolloids were prepared. Bulk doped glasses were obtained by conventional melting and doped monolithic slabs by sol-gel. Superficially doped glasses were obtained by ion-exchange and doped coatings by sol-gel. The samples were characterised by TEM and UV-VIS spectrophotometry. Depending on the composition, the silver incorporation process, and the thermal treatments, several colourings were obtained. By controlling these parameters, metallic silver nanocolloids can be generated in the matrices studied. Colloids aggregation and growing up depends on the matrix nature and on the experimental process carried out.

Keywords

Silver. Nanocolloids. Ion-exchange. Sol-Gel. Coloured glass.

1. INTRODUCCIÓN

La incorporación de plata, tanto en materiales convencionales^[1] como en los más sofisticados (dosímetros^[2], guías de ondas^[3], materiales fotocromáticos^[4], propiedades ópticas no lineales^[5] o componentes ópticos^[6]) constituye un interesante campo de investigación. En el último caso, se requiere que la plata se encuentre formando partículas metálicas de tamaño nanométrico. Estas partículas o nanocoloides están, en muchos casos, constituidas por *clusters* de 3 a 10^7 átomos de plata en estado de oxidación cero^[7]. Las matrices amorfas de vidrios convencionales obtenidos por fusión y de materiales preparados por el método sol-gel se han utilizado como receptores de los mencionados nanocoloides^[8 y 9]. Las condiciones experimentales

para la incorporación de la plata son críticas si se pretende obtener ésta en un determinado estado de oxidación y con un estado de agregación adecuado. El objetivo del presente trabajo es obtener nanocoloides de plata en distintas matrices amorfas silíceas, por diferentes procedimientos. El objetivo final es evaluar los parámetros que determinan la formación de nanocoloides de plata menores de 1 μm . Dichos coloides presentan una absorción óptica en el intervalo visible a $\lambda \sim 400$ nm, debida a la resonancia de plasmones superficiales de las nanopartículas metálicas^[10]. La formación de los nanocoloides de plata requiere la reducción de los iones incorporados Ag^+ a átomos de plata en estado de oxidación cero que posteriormente se agregan formando pequeñísimos *clusters* y que se asocian formando nanocoloides metálicos.

(*) Trabajo recibido el día 12 de julio de 2003 y aceptado en su forma final el día 4 de mayo de 2004.

(*) Fundación Centro Nacional del Vidrio. Pº Pocillo, 1, 40100 La Granja de San Ildefonso, Segovia, España.

(**) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM, CSIC. Avda. Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid, España.

(***) Fraunhofer-Institut für Silicatsforschung ISC, Würzburg, Bronnbach Branch. Bronnbach, 28, 97877 Wertheim. Alemania.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las muestras y tratamientos térmicos

Los nanocoloides de plata se han obtenido en cuatro series de muestras amorfas: Serie 1; dos vidrios de silicato sódico cálcico preparados por fusión a 1.550 °C, dopados, respectivamente, con 0,1 y 0,4 % en peso, de plata, utilizando AgNO_3 . Serie 2; materiales monolíticos de composición molar 0,05 $\text{Ag}\cdot 99,95\text{SiO}_2$ preparados por el procedimiento sol-gel. Los precursores fueron $\text{Si}(\text{OEt})_4$ y AgNO_3 , además de etanol, HNO_3 y H_2O_2 . Serie 3; la plata se incorporó superficialmente por cambio iónico ($\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$) en un vidrio sódico cálcico comercial. Las láminas de dicho vidrio se introdujeron en un baño de sales (98-2 % molar de $\text{NaNO}_3\text{-AgNO}_3$), a 450-550 °C, durante 5-240 min. Serie 4; recubrimientos delgados sobre láminas de vidrio común preparados por sol-gel. Las composiciones molares fueron 1 $\text{Ag}\cdot 99\text{SiO}_2$ y 2 $\text{Ag}\cdot 98\text{SiO}_2$. Se utilizaron $\text{Si}(\text{OMe})_4$ y $\text{Si}(\text{OEt})_3\text{CH}_3$ como aportadores, AgNO_3 , metanol, HNO_3 y H_2O_2 . Para favorecer la reducción de la plata y su agregación en coloides metálicos se realizaron los siguientes tratamientos térmicos: Serie 1; a 450 y 500 °C durante 30-300 min, en aire, en atmósfera inerte (nitrógeno) o bien, en atmósfera reductora ($\text{N}_2\text{-H}_2$, 90-10 % en vol). Serie 2; densificación a 60 °C 10 días, a 200 °C 12 h y a 600 °C 12 h, realizándose, también, otros tratamientos a 200, 300 y 400 °C. Serie 3; no se realizaron tratamientos puesto que, tras el cambio iónico, las muestras presentaron coloración, lo que indicó que ya se habían formado coloides de plata. Serie 4; densificación en aire y/o en atmósfera reductora de $\text{N}_2\text{-H}_2$ a 500 °C durante 20-60 min.

2.2. Caracterización de las muestras

Los espectros de absorción UV-VIS se registraron con un espectrofotómetro *Perkin-Elmer Lambda 19*. Se utilizaron láminas planoparalelas de ~1 mm de espesor. Los materiales se observaron por microscopía electrónica de transmisión (MET) con un equipo *Philips EM 300*. Se utilizaron réplicas directas de carbono de la superficie de fractura fresca, de las muestras atacadas con HF diluido, o con vapores de HF en los recubrimientos delgados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Serie 1

Las muestras de vidrio sódico cálcico dopado con 0,1 y 0,4 % en peso, de plata, son incoloras y su única absorción se produce en el intervalo UV alrededor de 260 nm, al igual que el vidrio sin dopar. El incremento en el porcentaje de plata da lugar a un pequeño desplazamiento de dicha banda hacia menores longitudes de onda. Estos resultados indican que la plata se encuentra como Ag^+ , ya que no se detecta ninguna banda debida a los coloides de plata (alrededor de 410 nm) ^[8]. Cuando estos vidrios dopados se someten a los tratamientos térmicos en aire y en atmósfera inerte de nitrógeno permanecen incoloros. Sin embargo, después de los tratamientos en atmósfera reductora se produce en ellos una coloración amarilla. Esto indica que la plata incorporada como Ag^+ sólo se reduce por la acción de un reductor externo, como el $\text{N}_2\text{-H}_2$. En la figura 1a se recogen los espectros de absorbancia de las muestras con 0,1 % de plata, tratadas a 450 y 500 °C. La intensidad de la banda de 400-410 nm aumenta con la temperatura del tratamiento. En la figura 1b se puede observar la influencia de la duración del tratamiento térmico. Cuanto más prolongado es el tratamiento mayor es la intensidad de la banda de los coloides de plata. Tanto la temperatura máxima como el tiempo de estabilización inciden en la agregación de la plata para formar nanocoloides. La figura 2 muestra una micrografía MET con los nanocoloides de plata obtenidos. Su tamaño individual se estima entre 100 y 150 nm.

3.2. Serie 2

Durante la preparación de los soles, la adición del AgNO_3 produjo una coloración amarilla debida a la reducción de Ag^+ a Ag^0 y su posterior agregación a nanocoloides. Dicha reducción puede haberse inducido por la presencia de materia orgánica con propiedades reductoras moderadas. En la figura 3 se recogen los espectros de absorbancia de las muestras con 0,05 % molar de plata, densificadas a diferentes temperaturas. A 60 °C, los geles son incoloros, esto es, incorporaron la plata como Ag^+ . A 200 °C, son amarillos o marrones, dependiendo de la concentración de plata, lo que indica que los iones Ag^+ se han reducido y agregado para formar los coloides responsables de la coloración. Después del tratamiento a 600 °C los geles vuelven a ser incoloros y desaparecen las bandas.

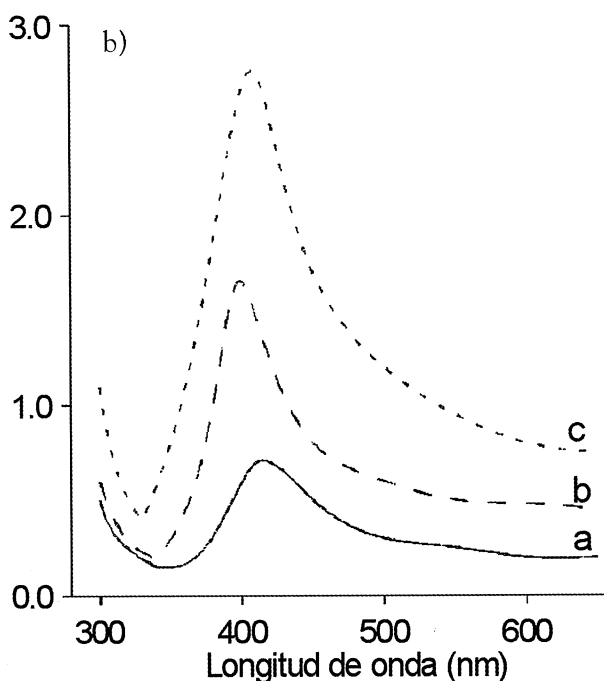
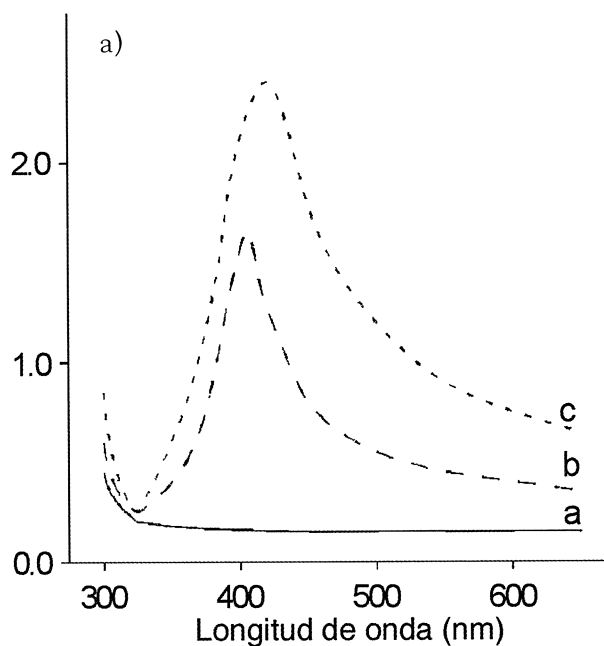


Figura 1. A: Espectros de absorción del vidrio de silicato sódico cálcico dopado con 0,1% en peso de plata; a) sin tratamiento térmico, b) tratado a 450 °C en atmósfera de N_2-H_2 y c) tratado a 500 °C en atmósfera de N_2-H_2 . B: Idem. tratado a 450 °C durante a) 30 min, b) 210 min y c) 300 min.

Figure 1. A: Absorbance spectra from the soda lime glass doped with 0.1 wt. % of silver; a) without thermal treatment, b) treated at 450 °C under N_2-H_2 atmosphere, and c) treated at 500 °C under N_2-H_2 atmosphere. B: Idem treated at 450 °C during a) 30 min, b) 210 min, and c) 300 min.

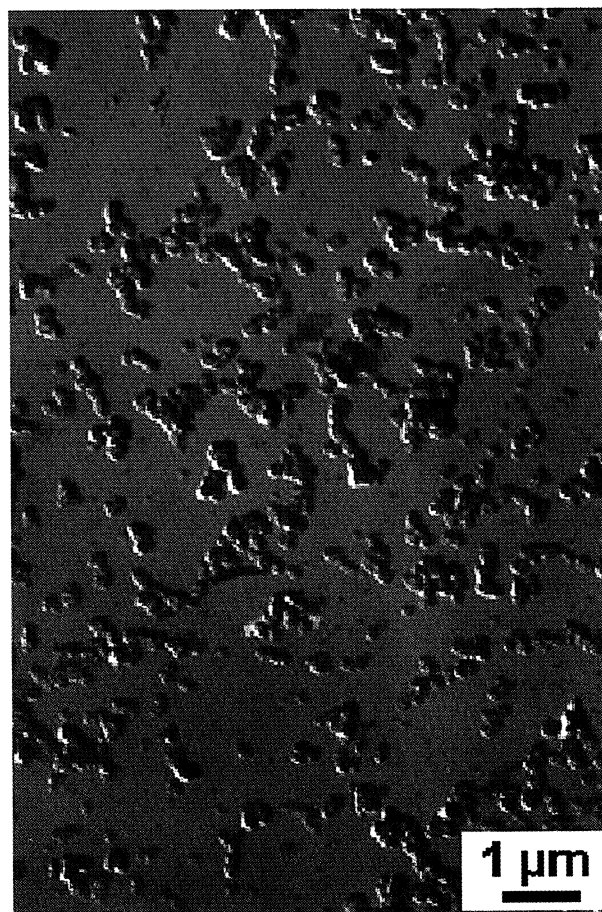


Figura 2. Micrografía MET del vidrio sódico cálcico dopado con 0,4 % en peso de plata, tratado en atmósfera reductora.

Figure 2. TEM image of the soda lime glass doped with 0.4 wt. % of silver, treated under reduced atmosphere.

Este comportamiento puede explicarse por un proceso de desagregación térmica de los coloides formados a temperaturas menores. Con el fin de comprobar este punto se llevaron a cabo tratamientos de recocido a temperaturas intermedias (200, 300 y 400 °C), partiendo de los geles oscurecidos obtenidos después de un calentamiento muy prolongado, a 60 °C. En la figura 4 se presentan los espectros correspondientes. Después del recocido a 400 °C, los geles vuelven a ser incoloros, luego la plata probablemente está como Ag^0 desagregada o formando pequeñísimos *clusters* que absorben en la región ultravioleta (~250 nm). En cambio si los recocidos se realizan a 300 o 200 °C se obtienen muestras amarillas (banda de absorción alrededor de 410 nm). En este caso, la temperatura alcanzada por el tratamiento de recocido aún no ha sido suficiente para aclarar completamente el material. Por tanto, la plata está reducida a Ag^0 y se encuentra agregada formando nanocoloides. En la figura 5

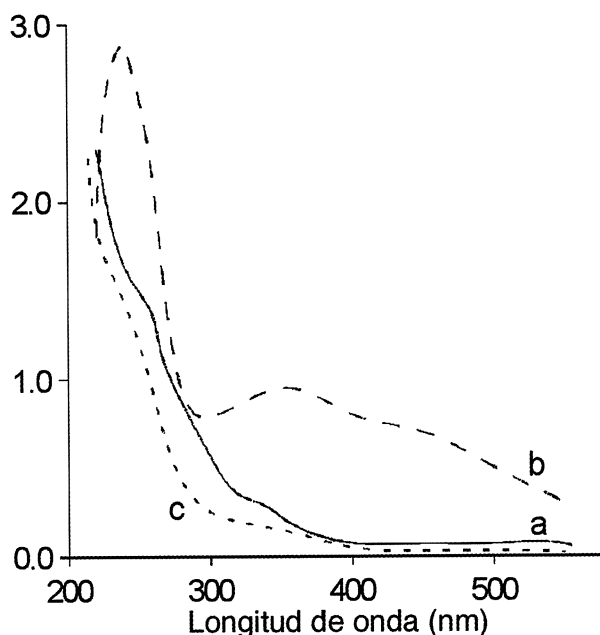


Figura 3. Espectros de absorbancia del gel monolítico dopado con 0,05 % molar de plata densificado a: a) 60 °C, 10 d, b) 200 °C, 12 h y c) 600 °C, 12 h.

Figure 3. Absorbance spectra from the monolithic gel doped with 0.05 mol % of silver densified at: a) 60 °C, 10 d, b) 200 °C, 12h, and c) 600 °C, 12 h.

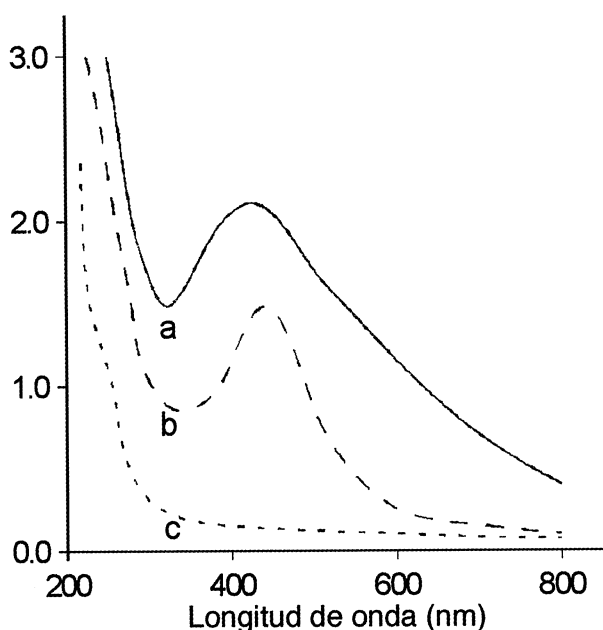


Figura 4. Espectros de absorbancia del gel monolítico oscurecido mediante un tratamiento muy prolongado a 60 °C y recocido a: a) 200 °C, b) 300 °C y c) 400 °C.

Figure 4. Absorbance spectra from the monolithic gel darkened for long time at 60 °C and annealed at: a) 200 °C, b) 300 °C and c) 400 °C.

se puede observar que el tamaño medio de los coloides, en la muestra densificada a 600 °C, es de

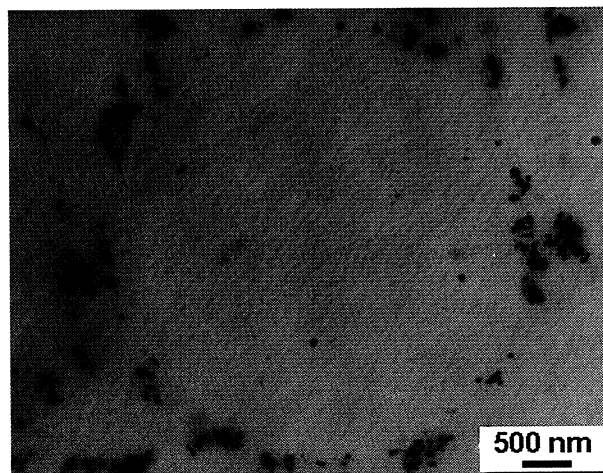


Figura 5. Micrografía MET de un gel monolítico con 0,05 % molar de plata, densificado a 600 °C durante 12 h.

Figure 5. TEM image of a monolithic gel with 0.05 mol % of silver, densified at 600 °C for 12 h.

~40 nm, presentando una distribución en forma de anillo, como correspondería a un proceso de desagregación de los coloides desde el centro de la circunferencia. En estas muestras, el proceso de agregación-desagregación térmica de los coloides de plata es reversible. La plata presenta un comportamiento termosensible que, desde el punto de vista óptico, origina un material termocrómico.

3.3. Serie 3

El cambio iónico permite incorporar iones Ag^+ en las posiciones de los iones Na^+ del vidrio. Puesto que se trata de una interdifusión, los iones Ag^+ penetran hasta una determinada profundidad en el vidrio que da lugar a una zona superficial (decenas de micrómetros), en la que los iones alcalinos se han sustituido por Ag^+ . La difusión de los iones depende de la temperatura del baño de sales fundidas en el que se realiza el intercambio. La figura 6 muestra los espectros de absorbancia de los vidrios intercambiados con plata, a 450, 500 y 550 °C, durante 60 min. A partir de 450 °C se produce un aumento de la intensidad de la banda de 410 nm de los nanocoloides formados. Esto indica que la temperatura favorece el intercambio y que la plata incorporada se ha reducido térmicamente y se ha agregado formando los coloides responsables de la banda (Fig. 6). Las observaciones de MET (Fig. 7) confirmaron que se han formado nanopartículas de 40-80 nm, las más grandes, o incluso mayores, que corresponden a un estado de agregación más avanzado. Por otro lado, se pudo comprobar que

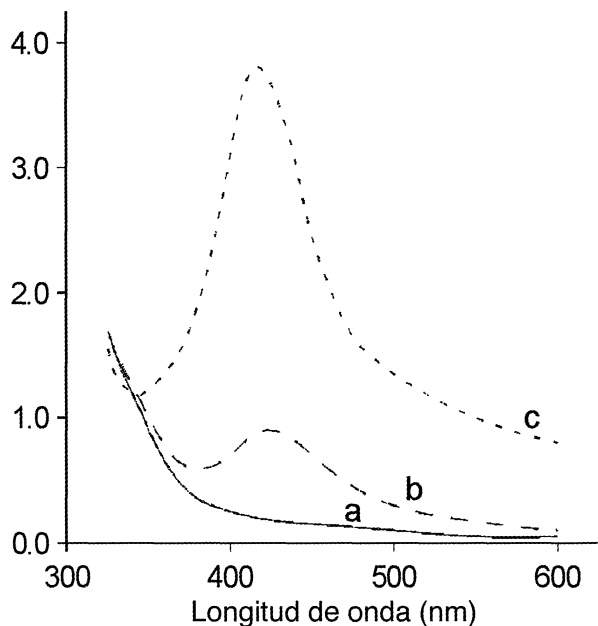


Figura 6. Espectros de absorbancia del vidrio sódico cálcico comercial intercambiado con plata durante 60 min a: a) 450 °C, b) 500 °C y c) 550 °C.

Figure 6. Absorbance spectra from commercial soda lime glass ion-exchanged with silver for 60 min at: a) 450 °C, b) 500 °C, and c) 550 °C.

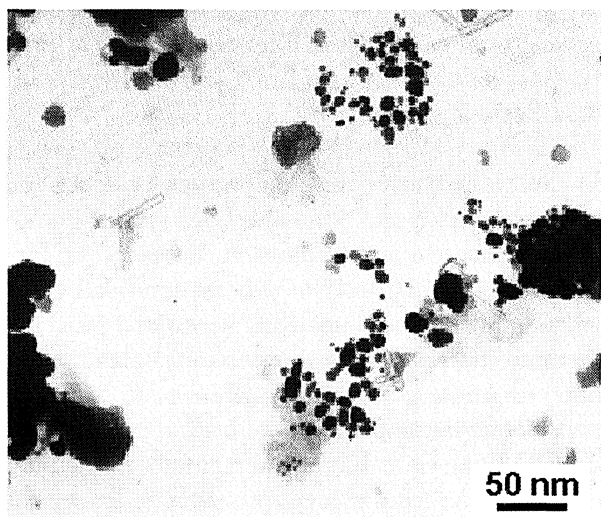


Figura 7. Micrografía MET del vidrio sódico cálcico comercial intercambiado con plata a 500 °C, 60 min.

Figure 7. TEM image of a commercial soda lime glass ion-exchanged with silver at 500 °C, 60 min.

la duración del cambio iónico a una temperatura seleccionada, favorece el crecimiento de los nanocoloides formados, haciendo aumentar la intensidad de las bandas correspondientes a 410 nm.

3.4. Serie 4

Los recubrimientos con 2 % molar de plata presentaron una tonalidad gris que indica la precipitación de plata masiva y, por tanto, que no se forman los nanocoloides. Los recubrimientos con 1 % molar de plata presentaron un aspecto homogéneo e incoloro. La ausencia de bandas de absorción demuestra que la plata se halla incorporada como Ag^+ . Los tratamientos térmicos efectuados para favorecer la reducción de la plata y su agregación, indicaron un comportamiento distinto según el carácter reductor o no reductor de la atmósfera durante el ensayo. En la figura 8 se recogen los espectros de los recubrimientos tratados a 500 °C, durante 60 min, en distintas condiciones. Después del tratamiento en aire, la muestra es incolora y no presenta ninguna absorción en el intervalo VIS, lo que indica que la plata sigue incorporada como Ag^+ . El espectro correspondiente a la muestra tratada en atmósfera reductora de N_2-H_2 presenta una intensa banda de absorción a ~410 nm, debida a la formación de nanocoloides de plata. La

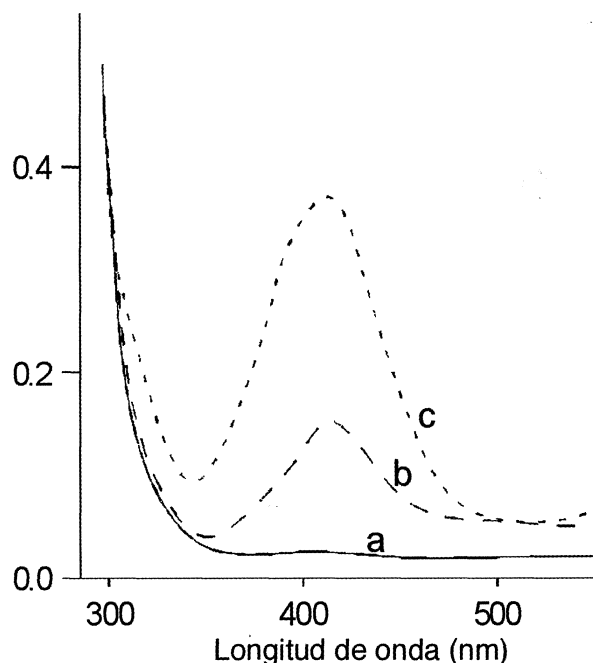


Figura 8. Espectros de absorbancia de los recubrimientos sol-gel de sílice con 1 % molar de plata, densificados a 500 °C durante 60 min en: a) aire, b) aire y después N_2-H_2 y c) N_2-H_2 .

Figure 8. Absorbance spectra from silica sol-gel coatings with 1 mol % of silver, densified at 500 °C for 60 min in: a) air, b) air and then N_2-H_2 , and c) N_2-H_2 .

influencia de la atmósfera reductora y su importancia, a la hora de obtener controladamente coloides de plata, se puede observar en el espectro b de la figura 8. Incluso, después de un tratamiento en aire, aún quedan iones Ag^+ que pueden reducirse a Ag^0 y formar nanocoloides por la acción reductora del $\text{N}_2\text{-H}_2$. Sin embargo, la intensidad de la banda, en este caso, es bastante menor que la del espectro c, que se registró tras la reducción con $\text{N}_2\text{-H}_2$, pero sin tratamiento previo en aire. Luego, el tratamiento en aire densifica el recubrimiento cerrando sus poros y dejando buena parte de los iones Ag^+ inaccesibles al $\text{N}_2\text{-H}_2$. Por otro lado, es imprescindible un tratamiento reductor externo para formar nanocoloides de plata en el recubrimiento sol-gel. Los tamaños de los nanocoloides de plata se encuentran entre 12 y 30 nm (Fig. 9).

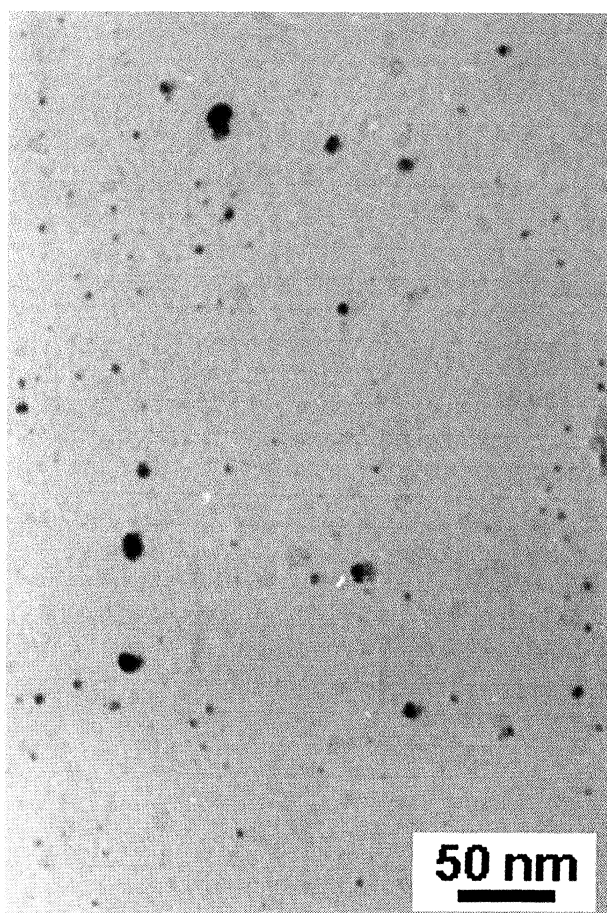


Figura 9. Micrografía MET de un recubrimiento sol-gel de sílice con 1 % molar de plata, densificado a 500 °C durante 20 min en atmósfera de $\text{N}_2\text{-H}_2$.

Figure 9. TEM image of a silica sol-gel coating with 1 mol % of silver, densified at 500 °C for 20 min under $\text{N}_2\text{-H}_2$ atmosphere.

Rev. Metal. Madrid 40 (2004) 132-138

CONCLUSIONES

La obtención controlada de nanocoloides de plata en matrices amorfas síliceas depende de la incorporación de la plata, como iones Ag^+ , de su reducción a Ag^0 y agregación a nanopartículas $(\text{Ag}^0)_n$. Cuando la plata se incorpora en masa, como Ag^+ , a vidrios de silicato sódico cálcico y a recubrimientos sol-gel, es necesaria una reducción forzada a Ag^0 mediante un tratamiento térmico en atmósfera reductora de $\text{N}_2\text{-H}_2$. Esto se debe a que, en ambos casos, la matriz carece de termorreductores: en el vidrio se han utilizado reactivos para análisis y una arena de sílice muy pura (contenido de $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,01$ % en peso); y en el caso del recubrimiento sol-gel se usaron, sólo, reactivos para análisis. Si la plata se introduce por cambio iónico en el vidrio sódico cálcico comercial (contenido de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 0,05$ % en peso), el tratamiento térmico que supone el intercambio favorece la reducción de la plata y su agregación a nanocoloides, en presencia de pequeñas cantidades de impurezas de termorreductores (óxidos de hierro). La introducción de plata en materiales sol-gel monolíticos da lugar, dependiendo de la temperatura de densificación, a distintos estados de agregación y desagregación de la plata. Se ha comprobado un comportamiento termosensible y termocrómico por el cual el tamaño crítico de los nanocoloides viene gobernado por las condiciones del tratamiento térmico. Los dos parámetros básicos que permiten controlar la obtención de nanocoloides de plata en los materiales estudiados son la atmósfera y la temperatura de los tratamientos que favorecen la reducción de los iones Ag^+ a Ag^0 y la agregación de éstos a coloides $(\text{Ag}^0)_n$. La presencia de termorreductores favorece la obtención de coloides de plata.

Agradecimientos

M.G.-H. agradece al CSIC-FSE un contrato postdoctoral I3P. N.C. agradece a la EC una beca postdoctoral Marie Curie.

REFERENCIAS

- [1] E. BOLAÑOS-RODRÍGUEZ, S. GIL-FUNDORA, W. FRANCISCO-MARTÍN y J. ÁLVAREZ-ÁLVAREZ, *Rev. Metal. Madrid* 38 (2002) 134-138.
- [2] N.N. VIL'CHINSKAYA, A.V. DMITRYUK, E.G. IGNAT'EV, G.T. PETROVSKII y O.CH. SAVVINA, *Sov. Phys.-Solid State* 26 (1984) 497-500.

- [3] R.V. RAMASWAMY y R. SRIVASTAVA, *J. Mod. Opt.* 35 (1988) 1049-1067.
- [4] H. TOMONAGA y T. MORIMOTO, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 19 (2000) 681-685.
- [5] R. REISFELD, M. EYAL y D. BRUSILOVSKY, *Chem. Phys. Lett.* 153 (1988) 210-214.
- [6] J. PAPP, H.S. SHEN, R. KERSHAW, K. DWIGHT y A. WOLD, *Chem. Mater.* 5 (1993) 284-288.
- [7] U. KREIBIG y M. VOLLNER, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Series in Material Science 25, Springer, Berlín-Heidelberg, Alemania, 1995.
- [8] M.A. VILLEGAS, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 33 (1994) 181-192.
- [9] M.A. VILLEGAS, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio* 34 (1995) 7-13.
- [10] G. MIE, *Ann. Phys.* 25 (1908) 377-445.