

RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PLATA PARA APLICACIONES SENSORAS

Pedro J. Rivero^{1,2}, J. Goicoechea³, F. J. Arregui³

¹Laboratorio de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Departamento de Ingeniería, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, España; pedrojose.rivero@unavarra.es

²Institute for Advanced Materials, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, España

³ Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Comunicación, Universidad Pública de Navarra, Pamplona, España

Resumen: Este trabajo se basa en la incorporación de nanopartículas metálicas de plata dentro de recubrimientos nanoestructurados gracias al uso de la técnica conocida como Método de Autoensamblado Electroestático Monocapa (ESAM) o también conocida como Layer-by-Layer (LbL). Para llevar a cabo este proceso, primero se sintetizan nanopartículas de plata con forma esférica (corroborado por espectroscopía UV-Visible y Microscopía Electrónica de Transmisión) en función de una proporción controlada de tres parámetros experimentales como son el agente de cargado, el agente reductor y el agente protector. Una vez sintetizadas las nanopartículas de plata con forma deseada, éstas se incorporarán dentro de recubrimientos nanoestructurados utilizando la técnica Layer-by-Layer, demostrando su gran versatilidad gracias a un estricto control de diversos parámetros (concentración, pH, espesor). Por último, una aplicación ingenieril de estos recubrimientos es presentada dentro del ámbito de los sensores de fibra óptica para la detección de cambios de humedad relativa.

Palabras clave: Layer-by-Layer (LbL), nanopartículas metálicas de plata, nanorecubrimientos, sensores de fibra óptica.

1. INTRODUCCIÓN.

Los fenómenos superficiales juegan un papel decisivo en el comportamiento de muchos fenómenos de la ingeniería. De hecho, los fenómenos más importantes en los que se producen intercambios de energía y transmisión de señales tienen lugar en la superficie. Su entendimiento y control son fundamentales para el desarrollo de muchos y distintos campos científicos como son ciencia de los materiales, electrónica, energía, óptica, química, sensores, tecnología, tribología, entre otros. Debido a esto, las nuevas superficies ingenieriles cuentan con el control de sus características para obtener una función específica deseada. Por estos motivos estas superficies están siendo objeto de nuevas investigaciones y desarrollos en nuestros días [1].

La nanotecnología es un conjunto de técnicas multidisciplinares que se utilizan para manipular la materia a escala de átomos y moléculas. El prefijo “nano” hace referencia a la milmillonésima parte de un metro. Para comprender el potencial de esta tecnología es importante tener en cuenta que las propiedades físicas y químicas de la materia (conductividad eléctrica, color, resistencia, elasticidad, etc.) cambian drásticamente en esta escala nanométrica. El diseño de nuevos materiales en este rango de escala presenta propiedades novedosas siendo por ello el campo más desarrollado y de mayor impacto [2]. Esta ciencia de lo “nano” actualmente es una auténtica revolución por su incidencia en campos tan dispares y su amplia cantidad de aplicaciones. En los últimos años se están llevando a cabo múltiples estudios basados en nanotecnología para desarrollar materiales y productos de distinta naturaleza [3]. Las estrategias de

investigación utilizadas se enfocan en dos tipos de técnicas conocidas como “Top Down” y “Bottom Up”. La primera técnica, traducida como de “arriba hacia abajo”, se refiere a la generación de productos nanoestructurados a partir de macroestructuras a través de su reducción de tamaño. La segunda técnica, “de abajo hacia arriba”, que considera el ensamblado de nanoestructuras a partir de átomos o moléculas.

Una de las técnicas “Bottom Up” más utilizadas es el Método de Autoensamblado Electroestático Monocapa (ESAM) o también conocido como Layer-by-Layer (LbL), siendo una técnica multicapa que se basa en el ensamblado de moléculas mediante fuerzas de tipo electroestático alternante [4]. Esto quiere decir que es posible apilar sucesivas capas ultrafinas (de orden molecular) con el objetivo de crear una película delgada. Ante esto, una de las grandes ventajas de esta técnica es que permite obtener un control muy preciso de la composición y del espesor de cada capa molecular, de tal manera que las propiedades del material dependen muy fuertemente del diseño del proceso de fabricación. Además, otra de las ventajas de esta técnica es su gran versatilidad ya que se puede implementar sobre una gran variedad de sustratos (vidrio, plástico, fibra, metal, madera), siendo un proceso repetitivo que se realiza en condiciones normales de temperatura y humedad, sin la necesidad de vacío u otras condiciones experimentales muy específicas [5].

Finalmente, en este trabajo, se evalúa la implementación de recubrimientos nanoestructurados depositados sobre fibra óptica por la técnica de Layer-by-Layer (LbL), dando lugar a un sensor sensible a cambios de humedad

relativa. La presencia de estos nanorecubrimientos le confiere un cambio de potencia óptica en la luz que viaja a través de la fibra óptica y permite una mejor sensibilidad al medio externo (humedad relativa, pH, índice de refracción) [6-8]. Por último, la presencia de nanopartículas de plata dentro del recubrimiento nanoestructurado le ofrece otra funcionalidad específica de interés tecnológico a estos nanorecubrimientos debido al carácter antibacteriano inherente a las nanopartículas metálicas de plata [9, 10], siendo válido el uso de estos sensores en ámbitos de alta humedad en donde es más factible el crecimiento de bacterias y alargar el tiempo de vida útil del sensor.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Reactivos de partida

Los reactivos utilizados para la síntesis de nanopartículas de plata y para la fabricación de los recubrimientos nanoestructurados son poli(allilamina hidroclicorada) (PAH) (Mw 56.000), ácido poliacrílico (PAA) (Mw 15.000), nitrato de plata (0.1 N AgNO_3) y dimetilaminoborano (DMAB) que fueron obtenidos de la compañía Sigma-Aldrich sin la necesidad de hacer una purificación posterior. Además, soluciones acuosas a una concentración final de 10 mM de PAH y PAA, fueron preparadas utilizando agua ultrapura desionizada (18.2 M Ω) y ajustadas a pH 9.0, respectivamente.

2.2. Síntesis de nanopartículas de plata

La síntesis de las nanopartículas metálicas de plata se basa en una reacción química de reducción de cationes metálicos procedentes de un precursor de iones de plata (AgNO_3) a través de un agente reductor (DMAB) que se encarga de reducir los iones de plata (Ag^+) a plata metálica (Ag^0). Para llevar a cabo este proceso, es necesario un agente protector soluble en agua, en este caso el polielectrolito (PAA) que evite una agregación y precipitación de las nanopartículas de plata [11].

2.3. Fundamento de la técnica Layer-by-Layer (LbL)

La técnica de LbL se basa en la atracción electrostática que se genera entre partículas cargadas con signos opuestos. Los materiales empleados para formar las capas se encuentran en forma de suspensiones coloidales acuosas que contienen cadenas ionizadas de diferentes polímeros conocidos como polielectrolitos que se clasifican en policationes (carga positiva) y polianiones (carga negativa), respectivamente. Estos polielectrolitos cargados se adhieren al sustrato por simple inmersión por adsorción química y proporcionan repulsión electrostática. De esta manera, si se alternan las adsorciones de los materiales cargados de forma opuesta en un proceso repetitivo se obtiene un recubrimiento “capa a capa”, de ahí que se denomine Layer-by-Layer. Mediante la repetición de este proceso se forma una estructura multicapa, cuya unidad básica de construcción es la combinación de monocapa catiónica y otra aniónica. A esta unidad se le denomina bicapa, y sus propiedades dependerán de los polielectrolitos utilizados en cada monocapa así como del espesor resultante [12, 13].

Un esquema representativo de este proceso de deposición basado en la incorporación sucesiva de nanopartículas metálicas de plata se puede ver en la Figura 1. Todos los recubrimientos se han realizado a temperatura ambiente con el equipo ND-Rotatory de la empresa Nadetech Innovations SL.

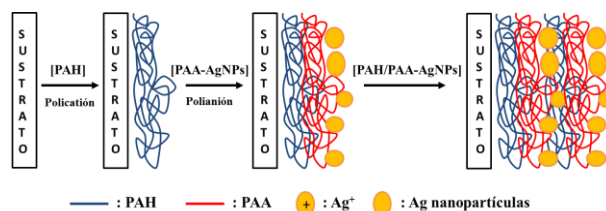


Figura 1. Representación esquemática del proceso de fabricación de los recubrimientos nanoestructurados basados en nanopartículas metálicas de plata por la técnica de Layer-by-Layer (LbL).

2.4. Técnicas de caracterización

Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-Vis) se ha utilizado para la caracterización de las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata sintetizadas así como de los recubrimientos obtenidos por la técnica de LbL. Las medidas se llevaron a cabo usando el espectrofotómetro Jasco modelo V-630. Se empleó la microscopía electrónica de transmisión (TEM) (modelo Carl Zeiss UltraPlus) para determinar la forma y el tamaño resultante de las nanopartículas de plata sintetizadas (PAA-AgNPs). Se utilizó la microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo tapping (Veeco Instruments) para determinar la morfología superficial de los recubrimientos de LbL, así como la distribución de las nanopartículas en ellos.

2.5. Fabricación del sensor de fibra óptica

El esquema óptico utilizado consiste en un montaje en transmisión, el cual aparece representado en la Figura 2. Este esquema está constituido por una fuente de luz blanca que inyecta luz en un extremo de la fibra óptica de diámetro 200/225 μm (FT200EMT) para el núcleo y la cubierta respectivamente sobre la que se ha depositado el recubrimiento de nanopartículas de plata por la técnica de LbL (región sensible), mientras que el otro extremo se conectó a una fibra (UV-vis).

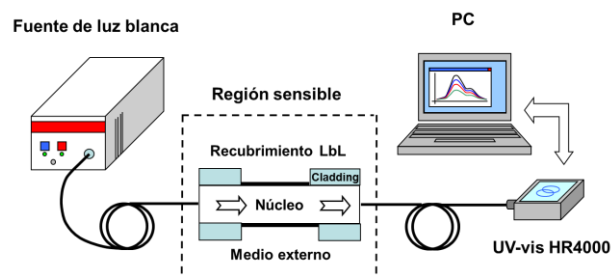


Figura 2. Representación esquemática del montaje experimental en transmisión para la caracterización del dispositivo de fibra óptica.

La luz es recogida tras atravesar la región sensible y la fibra por un espectrómetro HR4000 de Oceanoptics Inc. con el objetivo de abarcar un rango espectral de 400 nm

a 900 nm. La adquisición de los datos fue realizada mediante un PC conectado al espectrómetro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En primer lugar, se ha demostrado que el proceso de síntesis química empleado basado en la reducción de cationes metálicos de plata (Ag^+ procedente del AgNO_3) ha sido satisfactorio ya que nanopartículas de plata con una específica coloración naranja (PAA-AgNPs) han sido obtenidas. Una manera de corroborar la síntesis de nanopartículas de plata con una determinada forma y tamaño es por la técnica de espectroscopía UV-Vis. En las nanopartículas de plata la banda de conducción y la banda de valencia se encuentran muy próximas entre sí, lo que facilita que los electrones se muevan libremente. Estos electrones libres dan lugar a una resonancia de plasmón superficial localizada (LSPR), que se produce debido a la oscilación colectiva de los electrones de nanopartículas de plata en resonancia con la onda de luz incidente [14]. La posición de esta banda de absorción está fuertemente influenciada por diferentes factores tales como el tipo de agente protector, el tamaño, la forma y la polidispersidad de las nanopartículas [15]. En la Figura 3 en el espectro UV-vis se aprecia un pico de absorción (LSPR) alrededor de 450 nm indicativo de la síntesis de AgNPs con una forma esférica como se aprecia en la imagen TEM con un tamaño aproximado de 30-40 nm.

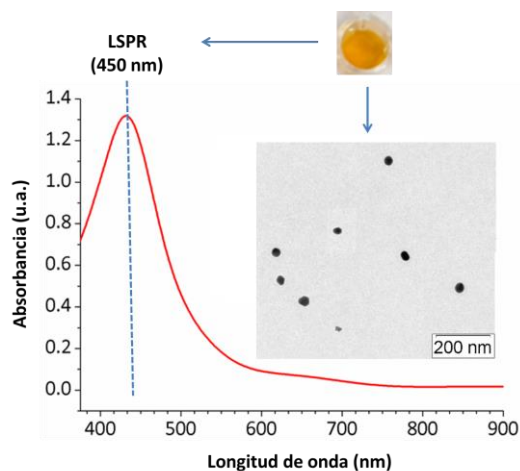


Figura 3. UV-vis de AgNPs con el pico de absorción LSPR situado en 450 nm en donde se ve la forma esférica de las AgNPs corroborado por TEM.

Una vez que se han sintetizado las AgNPs con una forma esférica, el siguiente paso fue su incorporación dentro de recubrimientos nanoestructurados usando la técnica de Layer-by-Layer tal como se ha indicado en el esquema representativo de la Figura 1. Para ello, el uso de PAA como agente protector de las nanopartículas de plata (PAA-AgNPs) resulta de gran importancia porque es a la vez un polielectrolito con carga negativa (polianión) utilizado para la atracción electrostática con el polielectrolito de carga positiva (policación) que es el PAH para la fabricación del nanorecubrimiento vía LbL. En la Figura 4 se aprecia la coloración naranja resultante de los nanorecubrimientos obtenidos por la técnica LbL, indicando que las nanopartículas de plata

han sido incorporadas dentro del nanorecubrimiento, siendo la coloración naranja más intensa cuando aumentaba el número de bicapas depositadas (espesor resultante de 10 a 40 bicapas).

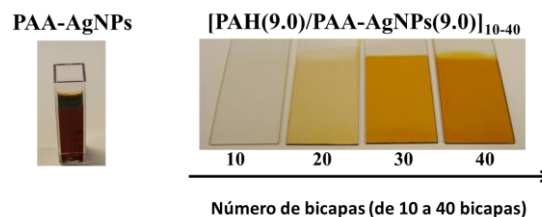


Figura 4. Aspecto final de la dispersión de PAA-AgNPs (coloración naranja) y aspecto final de los nanorecubrimientos (coloración naranja) obtenidos por la técnica de Layer-by-Layer en función del espesor resultante (de 10 a 40 bicapas, respectivamente).

Además, para corroborar la presencia de las AgNPs, microscopía de fuerza atómica (AFM) también se ha llevado a cabo para ver la morfología superficial de los nanorecubrimientos obtenidos por LbL, como se puede apreciar en la Figura 5. En esta figura, se puede ver que AgNPs con forma esférica presentan una distribución homogénea y uniforme a lo largo del nanorecubrimiento (medida realizada sobre el recubrimiento con un espesor de 40 bicapas).

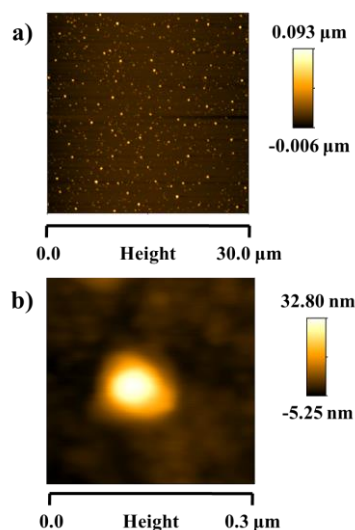


Figura 5. Microscopía de fuerza atómica (AFM) del recubrimiento $[\text{PAH}(9.0)/\text{PAA-AgNPs}(9.0)]_{40}$ con un rango de barrido de $25 \times 25 \mu\text{m}$ (a) y $0.3 \times 0.3 \mu\text{m}$ (b).

Finalmente, se ha fabricado un sensor de fibra óptica basado en este tipo de nanorecubrimiento que se ha depositado sobre el núcleo de la fibra de acuerdo al esquema que se ha presentado en la Figura 2. Para ello, el número de bicapas finales depositadas sobre el núcleo de la fibra consistía en un total de 20 bicapas porque para este espesor ya se podía apreciar el pico LSPR bien situado y localizado a la longitud de onda de 450 nm. Después, una vez depositado el nanorecubrimiento basado en nanopartículas de plata sobre el núcleo de la fibra (denominado como región sensible), el sensor de fibra óptica se ha introducido en una cámara climática para ver el comportamiento del sensor. Para ello, el

sensor fue expuesto a variaciones de humedad relativa (HR) que oscila de 20% hasta el 80% a una temperatura constante de 25°C. Los resultados experimentales se pueden apreciar en la Figura 6 en donde se produce una variación del máximo de intensidad del pico plasmónico LSPR situado en 450 nm cuando la humedad relativa es gradualmente incrementada. Esta variación resultante está relacionada con la estructura del recubrimiento obtenido por la técnica de Layer-by-Layer porque los polielectrolitos de partida utilizados para el proceso de fabricación son de naturaleza débil (PAH y PAA), los cuales modifican el espesor e índice de refracción del recubrimiento cuando son expuestos a cambios de humedad debido a un fenómeno conocido como swelling/deswelling [16]. Por último, los resultados obtenidos demuestran la alta sensibilidad en intensidad del pico LSPR a variaciones de la humedad relativa, mientras que la posición en longitud de onda del máximo de LSPR se mantenía prácticamente inalterada, pudiendo utilizar el dispositivo para la detección de otros parámetros de interés bien de naturaleza química, física o incluso biológica.

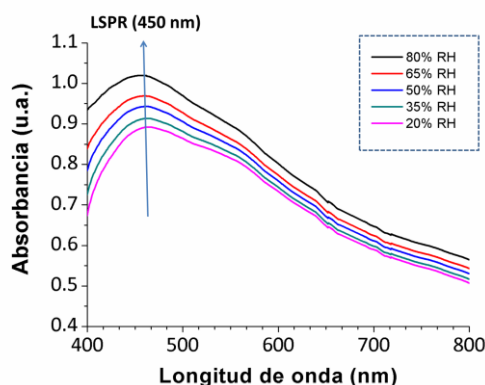


Figura 6. Respuesta espectral del dispositivo de fibra óptica basado en el nanorecubrimiento de LbL basado en AgNPs sometido a variaciones de humedad relativa desde el 20% hasta el 80%, respectivamente.

4. CONCLUSIONES.

Este trabajo se basa en el diseño de recubrimientos nanoestructurados basados en la incorporación de nanopartículas metálicas de plata (AgNPs) obtenidos por la técnica de Layer-by-Layer para aplicaciones sensoras. Para ello, en un primer lugar se presenta un proceso de síntesis química de las AgNPs de acuerdo a un preciso control de tres parámetros (agente precursor, agente reductor y agente protector) que permite la obtención de AgNPs con forma esférica, presentando un pico plasmónico situado en 450 nm. En un segundo lugar, se realiza el recubrimiento por la técnica de LbL sobre el núcleo de fibra óptica (región sensible) usando como policatión el PAH y como polianión PAA-AgNPs. Por último, la región sensible es sometida a cambios de humedad relativa en donde se puede apreciar el cambio en intensidad del pico LSPR cuando la humedad relativa es gradualmente aumentada. Estos resultados abren la puerta para la detección de otros parámetros de otra índole (biológicos, físicos o químicos) debido a la alta sensibilidad del pico plasmónico resultante.

5. REFERENCIAS.

- [1] Bell, T. Surface Engineering: A Rapidly Developing Discipline. *Eur. J. Eng. Educ.* 1987, 12, 27-32.
- [2] Nanostructured coatings, A. Cavaleiro & J.T.M. De Hosson. pp 539-554. Springer, 2006.
- [3] Rivero, P. J.; Urrutia, A.; Goicoechea, J.; Arregui, F. J. Nanomaterials for Functional Textiles and Fibers. *Nanoscale Res. Lett.* 2015, 10, 1-22.
- [4] G. Decher, "Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites", *Science* 277 (5330), pp. 1232-1237 (1997).
- [5] M. Schönhoff, "Self-assembled polyelectrolyte multilayers", *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8 (1-2), pp. 86-95 (2003).
- [6] Corres, J. M.; Del Villar, I.; Matias, I. R.; Arregui, F. J. Two-Layer Nanocoatings in Long-Period Fiber Gratings for Improved Sensitivity of Humidity Sensors. *IEEE Trans. Nanotechnol.* 2008, 7, 394-400.
- [7] Simões, E.; Abe, I.; Oliveira, J.; Frazão, O.; Caldas, P.; Pinto, J. L. Characterization of Optical Fiber Long Period Grating Refractometer with Nanocoating. *Sens Actuators, B Chem* 2011, 153, 335-339.
- [8] Corres, J. M.; Matias, I. R.; del Villar, I.; Arregui, F. J. Design of pH Sensors in Long-Period Fiber Gratings using Polymeric Nanocoatings. *IEEE Sensors J.* 2007, 7, 455-463.
- [9] Rivero, P. J.; Urrutia, A.; Goicoechea, J.; Rodríguez, Y.; Corres, J. M.; Arregui, F. J.; Matías, I. R. An Antibacterial Submicron Fiber Mat with in Situ Synthesized Silver Nanoparticles. *J Appl Polym Sci* 2012, 126, 1228-1235.
- [10] Rivero, P. J.; Urrutia, A.; Goicoechea, J.; Rodríguez, Y.; Corres, J. M.; Arregui, F. J.; Matías, I. R. An Antibacterial Submicron Fiber Mat with in Situ Synthesized Silver Nanoparticles. *J Appl Polym Sci* 2012, 126, 1228-1235.
- [11] Rivero, P. J.; Goicoechea, J.; Urrutia, A.; Arregui, F. J. Effect of both Protective and Reducing Agents in the Synthesis of Multicolor Silver Nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* 2013, 8, 1-9.
- [12] Choi, J.; Rubner, M. F. Influence of the Degree of Ionization on Weak Polyelectrolyte Multilayer Assembly. *Macromolecules* 2005, 38, 116-124.
- [13] Shiratori, S. S.; Rubner, M. F. PH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes. *Macromolecules* 2000, 33, 4213-4219.
- [14] Liz-Marzán, L. M. Nanometals: Formation and Color. *Mater. Today* 2004, 7, 26-31.
- [15] Liz-Marzán, L. M. Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir* 2006, 22, 32-41.
- [16] Itano, K.; Choi, J.; Rubner, M. F. Mechanism of the pH-Induced Discontinuous swelling/deswelling Transitions of Poly(Allylamine Hydrochloride)-Containing Polyelectrolyte Multilayer Films. *Macromolecules* 2005, 38, 3450-3460.