



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 292 375**

⑫ Número de solicitud: 200702415

⑬ Int. Cl.:

B82B 3/00 (2006.01)

B22F 9/24 (2006.01)

B23K 26/12 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **28.08.2007**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2008**

Fecha de la concesión: **28.07.2009**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **14.09.2009**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
14.09.2009

⑲ Titular/es: **Universitat de València, Estudi General**
Avda. Blasco Ibáñez, nº 13
46010 Valencia, ES

⑳ Inventor/es: **Jiménez Villar, Ernesto;**
Abderrafi, Kamal;
Abargues López, Rafael;
Martínez Pastor, Juan;
Valdés Navarro, José Luis y
Ibáñez Puchades, Rafael

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Método destinado a la síntesis de nanopartículas metálicas inertes.**

㉓ Resumen:

Método destinado a la síntesis de nanopartículas metálicas inertes.

La presente invención se refiere a un método para la obtención de coloides estables de nanopartículas metálicas inertes en un único paso mediante ablación láser de un blanco sólido sumergido en un medio líquido que contiene sales metálicas. Además, la presente invención se refiere a las nanopartículas, sintetizadas por el método arriba descrito, caracterizadas por tener un tamaño y una morfología controlados, y una elevada intensidad de absorbanza SPR en un estrecho rango de longitud de onda.

ES 2 292 375 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Método destinado a la síntesis de nanopartículas metálicas inertes.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método destinado a la síntesis, en un solo paso, de coloides estables de nanopartículas metálicas inertes. Por lo tanto, puede ser englobada dentro del campo de la física y de la química y es susceptible de ser aplicada en diversos campos de las ciencias de la vida como, por ejemplo, medicina y biotecnología.

10 **Estado de la técnica**

En las dos últimas décadas, los coloides de nanocristales metálicos han atraído mucho la atención de los investigadores. Han sido extensamente explotadas para su uso en fotografía (1), catálisis (2), biología (3) y almacenamiento de información (4), entre otros. Han sido además utilizadas para amplificar, guiar o localizar luz, lo cual puede ser convenientemente combinado con optoelectrónica convencional en un futuro próximo (5). En este sentido, se ha dedicado mucho esfuerzo a la síntesis de nanopartículas de plata con diferentes formas, tal como nano-prismas bidimensionales (6), nano-barras o nano-hilos de plata en una dimensión (7-8) y puntos esféricos o tetraédricos adimensionales (8). Estas partículas han sido producidas por diferentes métodos y se ha encontrado que sus propiedades químicas y físicas son dependientes de su tamaño y forma. Por lo tanto, uno de los retos más importantes en la preparación de nanopartículas metálicas es el control de su forma, tamaño y morfología (9-11).

A continuación se exponen los documentos localizados en el estado de la técnica más cercanos y, por lo tanto, más relevantes para la patentabilidad de la presente invención:

- 25 • La solicitud de patente WO2006137851 describe un método para la preparación de suspensiones coloidales estables y que contienen nanopartículas de oro-silicio y plata silicio no aglomeradas. Se trata de una suspensión estable de silicio en escala nanométrica que sirve como medio de nucleación y estabilización. Las nanopartículas de oro y de plata se introducen en la suspensión donde se unen a la superficie de las partículas de silicio, las cuales se activan para interaccionar con iones de metales nobles, y así, forman una suspensión estable y no aglomerada debido a las propiedades estéricas y repulsivas de dichas partículas de silicio. Finalmente, se produce el crecimiento de las partículas de metales nobles sobre dichas partículas de silicio.
- 30 • El documento de patente WO2004078641 se refiere a nanopartículas metálicas cuya superficie está recubierta de óxido de silicio y tiene un diámetro de pocos Angstroms (Å). Además, esta solicitud de patente divulga un método para la fabricación de nanopartículas metálicas que comprende:
 - 35 a) mezclar iones metálicos, un disolvente y un aditivo requerido para formar complejos metálicos iónicos;
 - 40 b) adición de un compuesto de silicio como precursor del óxido de silicio para recubrir la superficie de los iones metálicos de la mezcla (a);
 - 45 c) adición de un agente reductor a la mezcla del paso (b) para reducir los iones metálicos.
 - d) opcionalmente, si es necesario, el método comprende la liofilización del producto resultante del paso (c).
- 50 Las nanopartículas sintetizadas por este método están estabilizadas debido a su recubrimiento con óxido de silicio. Además la nanopartícula retiene propiedades electromagnéticas inherentes al metal y puede ser fácilmente fabricada de una forma económica.
- 55 • La solicitud de patente coreana KR20060056484 presenta un método y un aparato para sintetizar nanoestructuras de óxido mediante ablación láser, el cual sintetiza nanoestructuras semiconductoras de un tamaño nanométrico. El método para sintetizar nanoestructuras de óxido mediante un proceso de deposición de láser pulsado comprende un procedimiento de síntesis a elevada temperatura. La temperatura de reacción se mantiene en el rango de 500-1500°C. La deposición del láser pulsado comprende un paso de aplicación de un haz de láser a la superficie de un blanco y el depósito de la composición del blanco sobre un sustrato.
- 60 • La solicitud de patente coreana KR20030083134 divulga un método que comprende los pasos de presurización y calentamiento de un polvo sólido. Este polvo es el material de partida para las nanopartículas para formar conglomerados que son tratados con ablación láser.
- 65 • La patente japonesa JP2003306319, describe un método para obtener nanopartícula de un óxido metálico mediante ablación láser. El método comprende el proceso de irradiación con un haz láser, en una atmósfera de gas inerte, de un material sólido utilizado como material de partida siendo dicho material de partida un metal o un óxido metálico.

Descripción de la invención

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un método, en adelante *método de la invención*, para la obtención de coloides estables de nanopartículas metálicas inertes, en un único paso, mediante ablación láser de un blanco sólido sumergido en una disolución, dispersión o emulsión que contiene sales metálicas. Además, el tamaño y la forma de las nanopartículas metálicas obtenidas mediante el método de la invención pueden ser controlados, lo cual supone uno de los retos más importantes en la preparación de nanopartículas. Por otro lado, el coloide de nanopartículas formado por el método de la invención es un coloide estable (las nanopartículas no están aglomeradas y por lo tanto mantienen sus propiedades intrínsecas) y su concentración puede ser controlada. Además dichas nanopartículas son inertes, debido a que están recubiertas por una capa de óxido que las hace inactivas frente a sustancias orgánicas y material biológico como bacterias o células, y su Resonancia de Plasmón Superficial (SPR) ofrece gran interés industrial ya que implica una gran absorbancia de luz en un rango muy estrecho de longitud de onda (Figura 3).

Tal y como se cita en la presente invención el medio líquido, donde está inmerso el blanco sólido y que contiene sales metálicas a una concentración adecuada, puede ser una disolución, dispersión o emulsión.

En la presente invención se entiende por blanco sólido cualquier metal o semiconductor que contenga óxidos nativos en su superficie. Puede ser seleccionado del grupo que comprende pero no se limita a: Silicio (Si), Germanio (Ge), Circonio (Zr), Titanio (Ti), Aluminio (Al), Zinc (Zn) o Vanadio (V). Estos metales también se oxidan como consecuencia de la ablación láser dando lugar a los óxidos abajo mencionados.

Se entiende por blanco óxido cualquier óxido producido por la oxidación del blanco sólido utilizado. Teniendo en cuenta los blancos sólidos arriba citados, los blancos óxidos pueden ser seleccionados del grupo que comprende pero no se limita a: SiO_2 , GeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO_2 , V_2O_3 . Estos óxidos formarán la parte externa de la nanopartícula confiriéndolas su carácter inerte.

La SPR es una poderosa técnica para medir interacciones bio-moleculares en tiempo real. Mientras que una de las moléculas que interactúa se inmoviliza en la superficie del sensor, la otra está libre en disolución y pasa encima de dicha superficie. La asociación y la disociación se miden en unidades arbitrarias y se muestra en un gráfico llamado sensograma. Con esta técnica se puede comprobar si dos moléculas tienen la capacidad de unirse entre ellas, estimar la fortaleza de esa interacción, en caso de que se produzca, y medir los ratios de asociación y disociación. Además, la unión de las moléculas puede utilizarse para estimar la concentración de una de ellas después de hacer una curva de calibración. La resonancia de plasmón, puede dar rápidamente información de la velocidad y extensión de una adsorción, determinar propiedades dieléctricas, cinéticas de asociación/disociación, constantes de afinidad para una interacción ligando/ligado.

Por lo tanto, el problema técnico resuelto por el método implementado en la presente invención se refiere a la consecución o síntesis, en un único paso, de coloides estables de nanopartículas inertes donde tanto el tamaño y la forma de las nanopartículas como la concentración de dicho coloide pueden ser controlados.

Una vez analizado el estado de la técnica, se considera que la información contenida en la solicitud de patente coreana KR20060056484 es la más cercana a la presente invención. A pesar de su proximidad, existen diferencias funcionalmente importantes entre el método de la invención y el método descrito en la solicitud de patente coreana KR20060056484. Uno de los aspectos fundamentales del método de la invención, dado que posibilita ser llevado a cabo de forma eficiente en un único paso y conseguir un coloide estable de nanopartículas inertes, es la presencia del blanco sólido sumergido en un medio líquido (dispersión, emulsión o disolución) que contiene sales metálicas. En el método de la invención el óxido formado, a partir del blanco sólido sumergido en el medio líquido con sales metálicas, recubre los metales formados por la reducción de éstas, dando lugar a coloides estables de nanopartículas inertes. La temperatura alcanzada en el área de irradiación en la superficie del blanco sólido indujo la reducción de las sales metálicas en disolución, dando lugar a los metales que formarán la parte interna de la nanopartícula, y la ablación del blanco sólido produciéndose la oxidación de éste dando lugar al óxido que formará la parte externa de la nanopartícula. Se estimó que dicha temperatura era superior al punto de ebullición del metal utilizado como blanco sólido. En cambio, la solicitud de patente coreana KR20060056484 comprende la aplicación de un haz de láser a la superficie de un blanco (sin especificar el sumergimiento del blanco en un medio líquido) y el depósito posterior de la composición del blanco sobre un sustrato. Con lo cual esta patente coreana, a diferencia de la presente invención, no comprende la formación en un solo paso de un coloide estable de nanopartículas inertes, sino que requiere al menos dos pasos. El método descrito en esta patente coreana se utiliza para formar nanoestructuras como los semiconductores, no nanopartículas, y requiere temperaturas elevadas (500-1500°C) para llevar a cabo la electro-deposición sobre el sustrato semiconductor.

Por lo tanto, se considera que no sería obvio para un experto en la materia combinar la información contenida en la solicitud de patente coreana KR20060056484 con alguno de los documentos expuestos en el estado de la técnica y, con ello, resolver el problema técnico planteado. El documento de patente WO2006137851 describe un método para la preparación de suspensiones coloidales estables y que contienen nanopartículas no aglomeradas de oro-silicio y plata-silicio pero, en este caso, las nanopartículas de oro y de plata se introducen en la suspensión donde se unen a la superficie de las partículas de silicio. En cambio, en el método de la invención las nanopartículas no se introducen en

la suspensión sino que éstas se forman en un único paso dentro del medio líquido como consecuencia de la irradiación del láser. Además, otra diferencia funcional muy importante es que en el método de la invención las nanopartículas no se unen a la superficie de las partículas de sílice, como ocurre en el documento de patente WO2006137851, sino que el óxido de sílice, o de otro blanco sólido que se utilice, forma la parte externa de la nanopartícula confiriéndola a ésta el carácter inerte arriba mencionado y al coloide, debido a las características estéricas y repulsivas del silicio, el carácter estable que hace que las nanopartículas no se aglomeren y por lo tanto mantengan sus características intrínsecas.

La combinación de la información contenida en la patente coreana KR20060056484, con el documento de patente WO2004078641 tampoco resolvería de forma obvia el problema técnico planteado. Dicha patente PCT comprende cuatro pasos y ninguno de ellos utiliza la ablación láser. En cambio, una característica fundamental del método de la invención es la consecución de nanopartículas en un único paso mediante la ablación láser de un blanco sólido.

La combinación de la información contenida en la patente coreana KR20060056484, con el documento de patente KR20030083134 tampoco resolvería de forma obvia el problema técnico planteado. La patente KR20030083134 divulga un método que comprende los pasos de presurización y calentamiento de un polvo sólido técnica que no se lleva a cabo en la presente invención.

Finalmente se considera que la combinación de la información contenida en la patente coreana KR20060056484, con el documento de patente JP2003306319 tampoco resolvería de forma obvia el problema técnico planteado. La patente JP2003306319 describe un método para obtener nanopartículas de un óxido metálico mediante ablación láser que comprende el proceso de irradiación con un haz láser, en una atmósfera de gas inerte, de un material sólido utilizado como material de partida, siendo dicho material de partida un metal o un óxido metálico. En cambio, como se ha comentado anteriormente, uno de los aspectos fundamentales del método de la invención, dado que posibilita ser llevado a cabo de forma eficiente en un único paso y conseguir un coloide estable de nanopartículas inertes, es la presencia del blanco sólido sumergido en un medio líquido (dispersión, emulsión o disolución) que contiene sales metálicas. En el método de la invención el óxido formado, a partir del blanco sólido sumergido en el medio líquido con sales metálicas, recubre los metales formados por la reducción de éstas, dando lugar a coloides estables de nanopartículas inertes.

Descripción de las figuras

Figura 1. Ilustra el método usado en la presente invención para sintetizar, en un único paso, coloides estables de nanopartículas metálicas inertes mediante ablación láser de blanco sólido sumergido en una solución de sales de metales. En la presente figura se representa la ablación láser (1) de un blanco sólido de ciertos semiconductores y metales (2), el cual está en un medio líquido consistente en una disolución, dispersión o emulsión que contiene sales metálicas (3) con una concentración adecuada. El sistema láser dispone de un sistema electromecánico (4) que permite al haz láser barrer una determinada sección de la superficie del blanco.

Figura 2. Espectro de absorbancia de las nanopartículas de plata preparadas a diferentes concentraciones de AgNO_3 en agua. El eje de ordenadas (Y) muestra la intensidad de absorbancia y el eje de abscisas (X) muestra la longitud de onda (nm). En este caso se utilizó una irradiación constante del blanco sólido (silicio) durante 264 s con una potencia media de 0,9 W. La absorbancia mostrada a 400 nm es la característica absorbancia SPR de las nanopartículas de plata. Se observó un aumento en la absorbancia SPR cuando se aumentó la concentración de la sal AgNO_3 hasta un valor $1,25 \cdot 10^{-4}$ M sin modificación de la longitud de onda. La curva (o) representa una concentración de sal de $0,25 \cdot 10^{-4}$ M; la curva ($\blacktriangle$) representa una concentración de sal de $1,25 \cdot 10^{-4}$ M; la curva ($\blacktriangledown$) representa una concentración de sal de $2,25 \cdot 10^{-4}$ M; la curva ($\blacksquare$) representa una concentración de sal de $3,25 \cdot 10^{-4}$ M.

Figura 3. Espectro de absorbancia de las nanopartículas de plata preparadas a diferentes tiempos de irradiación del láser y potencia constante, usando silicio como blanco sólido sumergido en una disolución de 20 ml de AgNO_3 ($2,25 \cdot 10^{-4}$ M). El eje de ordenadas (Y) muestra la intensidad de absorbancia la cual se mide en unidades arbitrarias, y se define como $-\log(T/T_0)$, donde T es la transmitancia de una muestra de coloide en una cubeta de 1 cm^2 de sección. El eje de abscisas (X) muestra la longitud de onda (nm). El incremento del tiempo de irradiación láser (LIT) de 33 s a 264 s resultó en un incremento de la intensidad SPR, manteniéndose prácticamente constante la posición del pico. Un LIT mayor o igual de 528 s supuso una sensible disminución de la intensidad SPR, acompañada con un desplazamiento en el ancho de banda y de la longitud de onda máxima.

Figura 4. Espectro de absorbancia de:

- nanopartículas de plata (Ag): curva superior (valor de absorbancia SPR a 400 nm de 1.2).
- nanopartículas oro (Au): curva inferior (valor de absorbancia SPR a 550 nm de 0.6).
- nanopartículas compuestas por la aleación de plata y oro (Ag-Au): curva intermedia (valor de absorbancia SPR a 400 nm de 1).

Las nanopartículas fueron preparadas por irradiación láser durante 264 s de silicio, utilizado como blanco sólido, sumergido en una disolución acuosa con una concentración $1,25 \cdot 10^{-4}$ M de AgNO_3 o HAuCl_4 (dependiendo de

si la nanopartícula está formada por plata o por oro) o en una disolución acuosa de AgNO_3 y HAuCl_4 (cuando la nanopartícula esta formada por una aleación de plata-oro).

El eje de ordenadas (Y) muestra la intensidad de absorbancia y el eje de abscisas (X) muestra la longitud de onda (nm).

Figura 5. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de una película recubierta con un depósito de Ag (a) y Au (b) en un sustrato de vidrio. La gráfica insertada muestra el difractograma del material precipitado después de la purificación de los coloides de Ag. El eje de ordenadas (Y) muestra la intensidad de absorbancia y el eje de abscisas (X) la difracción de Bragg a valores 2θ .

Figura 6. Micrografía electrónica y distribución de tamaños de las nanopartículas de plata producidas por irradiación del silicio, utilizado como blanco sólido, en una disolución de AgNO_3 a concentración $1.25 \cdot 10^{-4}$ M. La gráfica insertada muestra en el eje de ordenadas (Y) la intensidad de distribución y en el eje de abscisas (X) el diámetro en nm.

Descripción detallada de la invención

Tal y como se ha comentado anteriormente, el *método de la invención* está dirigido a la obtención de coloides estables de nanopartículas metálicas inertes, en un único paso, mediante ablación láser de un blanco sólido sumergido en una disolución, dispersión o emulsión que contiene sales metálicas. Además, el tamaño y la forma de las nanopartículas metálicas obtenidas mediante el método de la invención pueden ser controlados, lo cual supone uno de los retos más importantes en la preparación de nanopartículas. Por otro lado, el coloide de nanopartículas formado por el método de la invención es un coloide estable (las nanopartículas nos están aglomeradas y por lo tanto mantienen sus propiedades intrínsecas) y su concentración puede ser controlada. Además dichas nanopartículas son inertes, debido a que están recubiertas por una capa de óxido que las hace inactivas frente a sustancias orgánicas y material biológico como bacterias o células, y su Resonancia de Plasmón Superficial (SPR) ofrece gran interés industrial ya que implica una gran absorbancia de luz en un rango muy estrecho de longitud de onda (Figura 3).

El método de la invención se basa en la ablación láser de un blanco sólido inmerso en un medio líquido que contiene sales metálicas. El láser irradia el blanco sólido en cuya superficie se consigue una elevada temperatura, superior al punto de ebullición del metal utilizado como blanco sólido, útil para que se produzca la evaporación del material del blanco y la reacción química, en la porción del volumen de la disolución más cercana a dicho blanco sólido, de reducción de las sales metálicas contenidas en el medio líquido, dando lugar a centros de nucleación. Las partículas que emanan del blanco sólido y el propio blanco se oxidan, óxido que finalmente recubrirá la nanopartícula confiriéndola carácter inerte.

Equipo de ablación láser necesario

Las longitudes de onda del láser utilizado en el proceso de ablación están comprendidas en el rango 300-1100 nm, aproximadamente, dependiendo de los blancos y metales más adecuados para el proceso de fabricación propuesto. Concretamente, la longitud de onda del láser utilizada en la ablación (355 nm, por ejemplo) debe estar en “consonancia” con el blanco sólido (Figura 1.2) elegido (silicio, por ejemplo) y del metal que compone internamente las nanopartículas (plata, por ejemplo), dada la gran absorción de luz que éstas producen a la longitud de onda que caracteriza su SPR (Figura 3). El láser utilizado en la ablación es pulsado (duración típica de una decena de nanosegundos) que suministre la potencia y longitud de onda adecuada para que la radiación sea absorbida fuertemente por el blanco sólido y conduzca a las temperaturas elevadas deseadas en su superficie. Debe contener, además, un sistema de control de su potencia y frecuencia de trabajo, así como un sistema óptico de focalización y electro-mecánico (Figura 1.4) que permita barrer la superficie deseada del blanco sólido (Figura 1.2).

Blanco sólido

Los blancos sólidos idóneos para el proceso de síntesis de nanopartículas metálicas inertes son aquellos metales o semiconductores que contienen óxidos nativos en su superficie los cuales pueden ser seleccionados del grupo que comprende pero no se limita a: Silicio (Si), Germanio (Ge), Circonio (Zr), Titanio (Ti), Aluminio (Al), Zinc (Zn) o Vanadio (V).

El blanco sólido no tiene por qué ser el mismo que el metal interno de las nanopartículas. La elección del blanco sólido es uno de los puntos importantes del proceso, pues debe poseer alta temperatura de ebullición para que el proceso de ablación pueda dar lugar a temperaturas suficientemente elevadas en su superficie, lo cual permita a su vez la reducción de las sales metálicas disueltas que formarán la parte interna de la nanopartícula. Al unísono, también se produce la oxidación del material evaporado (dando lugar al óxido que formará la parte externa de la nanopartícula).

Así, la oxidación de los blancos sólidos es otro de los puntos importantes del proceso porque, a la vez que se forma el metal que constituye la parte interna de la nanopartícula por reducción de las sales metálicas disueltas, las nanopartículas quedan recubiertas por ese mismo óxido.

Fase líquida con sales metálicas

La disolución (Figura 1.3) en la que está inmerso el blanco sólido (Figura 1.2) sobre el que se efectúa la ablación láser (Figura 1.1) debe contener la concentración adecuada de las sales metálicas que aportan, por reducción del metal, el material interno de la nanopartícula. Por lo tanto, la elección de la sal metálica está en función del tipo de material interno que se requiera para la nanopartícula. Esta sal puede ser cualquier sal metálica como, por ejemplo, AgNO_3 , HAuCl_4 o mezclas apropiadas de las mismas.

Mecanismo de formación de nanopartículas

El mecanismo de la formación de las nanopartículas es la reacción química, fuera de equilibrio, que se produce en el medio líquido que contiene el blanco sólido y las sales metálicas. Dicha reacción química consiste en la reducción de las sales metálicas en disolución dando lugar a los metales que forman la parte interna de la nanopartícula. Al unísono, las partículas que emanan del blanco sólido por el proceso de ablación láser se oxidan, así como el propio blanco, y se sitúan en la parte externa de la nanopartícula, recubriendo los metales formados por las reducción de las sales metálicas en disolución, lo cual les confiere el carácter inerte aludido más arriba.

Así, con el método de la invención se podrían formar varios tipos de nanopartículas inertes en un solo paso, pudiendo controlar el tamaño de las mismas y la concentración del coloide en función del LIT y de la concentración de las sales disueltas.

Un primer tipo son las nanopartículas basadas en un metal de interés en aplicaciones de biomedicina/biotecnología, como plata (Ag), oro (Au), níquel (Ni), cobalto (Co) o las nanopartículas cuya parte interna no está formada por un metal en exclusiva sino por aleaciones de los mismos. Además, estas nanopartículas pueden sintetizarse con formas geométricas alargadas (tipo nano-hilo) que dispongan de Resonancias de Plasmón Superficial en el infrarrojo próximo (700-900 nm).

Se investigó el efecto de la concentración de sales metálicas y el tiempo de irradiación en el SPR. Así, se concluyó que la concentración de los coloides metálicos puede ser controlada mediante el manejo de la concentración de sales metálicas o del LIT. Además, el diámetro de las nanopartículas fue controlado mediante la variación de la concentración de sal empleada. Por otro lado, los patrones XRD indican que las nanopartículas son perfectamente cristalinas y exhiben algunas facetas predominantes, como fue observado mediante TEM.

Por lo tanto un primer aspecto de la presente invención se refiere a un método destinado a la síntesis de coloides estables de nanopartículas metálicas inertes caracterizado por: comprender la ablación láser de un blanco sólido sumergido en un medio líquido de sales metálicas; la síntesis de las nanopartículas se realiza en un único paso; el tamaño y la forma de las nanopartículas obtenidas y la concentración del coloide pueden ser controlados en función del LIT y de la concentración de sales en el medio líquido; se produce un aumento en la intensidad de absorbancia SPR de las nanopartículas en un estrecho rango de longitud de onda cuando se controlan la concentración de las sales disueltas y el LIT. El blanco sólido puede ser cualquier metal o semiconductor que contenga óxidos nativos en su superficie, pudiendo ser seleccionado del grupo comprendido por: Silicio (Si), Germanio (Ge), Circonio (Zr), Titanio (Ti), Aluminio (Al), Zinc (Zn) o Vanadio (V). La sal metálica dispuesta en el medio líquido se selecciona del grupo comprendido por: sal de plata, sal de oro, sal de níquel o sal de cobalto, pudiendo ser AgNO_3 o HAuCl_4 . La concentración de las sales disueltas está entre $0,25 \cdot 10^{-4}$ M y $3,25 \cdot 10^{-4}$ M, preferentemente $1,25 \cdot 10^{-4}$ M. El LIT tiene unos valores entre 33 s y 528 s, preferentemente entre 33 s y 264 s. El láser aplicado se caracteriza por poseer una longitud de onda entre 300 y 1100 nm, preferentemente 355 nm, por ser pulsado, por disponer de un sistema de control de la potencia y frecuencia de trabajo, y de un sistema óptico de focalización y electro-mecánico que permita barrer la superficie deseada del blanco sólido y presentar una longitud de penetración en el sólido relativamente corta.

La presente invención se refiere, en un segundo aspecto, a nanopartículas metálicas inertes caracterizadas porque su tamaño y forma puede ser controlado y por tener la propiedad óptica de poseer una elevada intensidad de absorbancia SPR en un estrecho rango de longitud de onda. Concretamente, las nanopartículas se caracterizan por poseer una intensidad de absorbancia SPR entre 0,4 y 1,2 a una longitud de onda de 400 nm, porque su parte externa esta formada por un óxido de cualquier metal y su parte interna por un metal, o aleaciones de éstos, que puede ser coincidente o no con el primero. El óxido que forma la parte externa de la nanopartícula se selecciona del grupo comprendido por: SiO_2 , GeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO_2 , V_2O_3 . El metal que forma la parte interna de la nanopartícula se selecciona del grupo comprendido por: plata (Ag), oro (Au), níquel (Ni) o cobalto (Co) o aleaciones de los mismos.

A continuación se exponen los ejemplos de realización del método de la invención cuyo objetivo es ilustrar la presente invención sin limitar la misma.

Ejemplo 1

Síntesis, en un único paso, de nanopartículas inertes de plata y oro mediante ablación láser de un blanco sólido sumergido en una solución de sales de metales

El láser usado para la ablación es un 3^{er} armónico ($\lambda = 355$ nm) Q-Switch Nd:YAG UV-laser. Se aplicaron pulsos de < 40 ns en un ratio de repetición de 5 KHz. La potencia de densidad por pulso fue aproximadamente 40 Jcm^{-2} .

Se utilizó como blanco sólido silicio con una pureza del 99,99%, el cual se fijó en el fondo de un vaso de cristal que contenía 20 ml de solución acuosa de AgNO_3 o HAuCl_4 . Después de la irradiación del blanco de silicio durante unos minutos, la solución cambió de color gradualmente, indicando la formación de un coloide de nanopartículas metálicas. La formación de nanocristales de plata en una solución acuosa fue investigada en función del cambio de concentración de la sal y del LIT. Los coloides resultantes fueron examinados mediante el microscopio electrónico (TEM), en un modelo a 100 kv JEOL 1200 EX, y difracción de rayos X (XRD), llevada a cabo con un SEIFERT XR3003 TT. El espectro de absorbancia de los coloides fue medido con un espectrofotómetro UV-visible SHIMAZU_2501; estos coloides fueron previamente purificados mediante centrifugación durante 20 minutos a 4000 rpm. Los coloides precipitados y purificados fueron analizados por XRD.

Se observó el espectro de absorbancia de las nanopartículas de plata preparadas a diferentes concentraciones de AgNO_3 en agua (Fig.2). En este caso se utilizó una irradiación constante del blanco sólido (silicio) durante 264 s con una potencia media de 0,9 W. La absorbancia mostrada a 400 nm es la característica absorbancia SPR de las nanopartículas de plata. Se observó un aumento en la absorbancia SPR cuando se aumentó la concentración de la sal AgNO_3 por encima del valor $1,25 \cdot 10^{-4}$ M sin modificación de la longitud de onda.

El LIT es otro parámetro que tuvo un importante efecto en la formación de nanopartículas de plata. El incremento del LIT de 33 s a 264 s resultó en un incremento de la intensidad SPR, manteniéndose prácticamente constante la posición del pico, tal y como se muestra en la figura 3. Un LIT mayor o igual de 528 s supuso una sensible disminución de la intensidad SPR, acompañada con un desplazamiento en el ancho de banda y de la longitud de onda máxima. Esta reducción de la intensidad puede ser explicada por el incremento en la concentración de grandes nanopartículas de silicio formadas en disolución durante el proceso de ablación, resultando en la co-precipitación de dichas nanopartículas y las nanopartículas de plata debido a la atracción electrostática entre ellas. De hecho, la importancia de estas grandes partículas de silicio en la disolución se dedujo de la gran claridad de las muestras obtenidas utilizando un LIT largo, el cual además llevó al aumento de la absorción observado a larga longitud de onda (>600 nm; Figura 3).

Por lo tanto, la presente invención ofrece la posibilidad de producir nanopartículas de plata con elevada eficiencia cuando se manejan y comparan los valores de SPR máximos con la concentración de sales en disolución y el LIT. Las altas temperaturas alcanzadas en el área de irradiación en la superficie del blanco sólido pudo ser el origen de esta situación. Las elevadas temperaturas alcanzadas (mayores del punto de ebullición del blanco) además indujeron la reducción de Ag^+ a Ag en solución, y la consiguiente formación de nanopartículas de plata, junto con la ablación del blanco de silicio. Debido a las características del silicio, las nanopartículas de silicio serán inmediatamente oxidadas. Así, las nanopartículas de plata (Ag) y SiO_2 fueron producidas durante el proceso de ablación consiguiendo una gran estabilidad de los coloides de plata.

Con el objetivo de probar la eficacia de esta técnica para llevar a cabo la síntesis de otros materiales se cambió la fuente de sal metálica AgNO_3 por otra. Por lo tanto, nanopartículas de oro (Au) fueron también sintetizadas a partir de una solución de HAuCl_4 en agua, bajo las mismas condiciones experimentales que las anteriormente explicadas para el caso de las nanopartículas de plata. La figura 4 compara el espectro ultravioleta visible obtenido para los dos coloides sintetizados. La máxima longitud de onda de SPR correspondiente a nanopartículas de Au está localizada a 537 nanómetros.

Ejemplo 2

Síntesis, en un único paso, de nanopartículas inertes cuya parte interna está formada por una aleación de metales mediante ablación láser de un blanco sólido sumergido en una solución de sales de metales

Mediante el método de la invención, además fueron obtenidas nanopartículas cuya parte interna no estaba formada exclusivamente por un metal sino por aleaciones de éstos. Así, utilizando el método de la invención, se sintetizaron nanopartículas cuya parte interna estaba formada por la aleación Ag-Au. Estas nanopartículas, cuya parte interna está formada por una aleación de metales, se consiguieron siguiendo la metodología explicada en el ejemplo 1 pero, en este caso, el medio líquido en el que se encuentra sumergido el blanco sólido no comprendía exclusivamente una única sal metálica sino que comprendía al menos dos. Así, se dispuso en el medio líquido una cantidad adecuada de las sales AgNO_3 y HAuCl_4 con una relación molar 90/10 las cuales, según lo explicado anteriormente, se redujeron dando lugar a la aleación de metales Ag-Au, que formó la parte interna de las nanopartículas. La relación molar de las sales que se dispusieron en el medio líquido, y que se redujeron dando lugar a los metales que formaron la parte interna de la nanopartícula, influyó directamente en la proporción de dichos metales en el interior de la nanopartícula. La composición de estas nanopartículas se midió mediante análisis químico con un microscopio electrónico de transmisión, corroborando que la nanopartícula contiene en su interior plata y oro. La curva de absorbancia es intermedia a la de los coloides de plata y oro puros, dominando la SPR de la plata (a 400 nm), como se aprecia en la figura 4.

Referencias

1. D. M.-K. Lam, B. W. Rossiter, *Sci. Am.* 265, 80 (1991).
2. L. N. Lewis, *Chem. Rev.* 93 2693 (1993).

ES 2 292 375 B1

3. S. R. Nicewarner-Peña *et al.*, *Science* 294, 137 (2001).

4. C. B. Murray, S. Sun, H. Doyle, T. Betley, *Mater. Res. Soc. Bull.* 26, 985 (2001).

5. E. Cubukcu, E. A. Kort, K. B. Crozier and F. Capasso, *Appl. Phys. Lett.* 89, 093120 (2006).

6. Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzán *Nano lett.* 2, 903 (2002).

7. Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, Younan Xia *Nano Lett.* 2, 165 (2002).

8. Y-Y. Yu, S-S. Chang, C-L. Lee, C-R. Chris Wang, *J. Phys. Chem. B* 101, 6661 (1997).

9. I.O. Sosa, C. Noguez and R.G. Barrera, *J. Phys. Chem. B* 107, 6269 (2003).

10. H-H. Wang, C-Y. Liu, S-B. Wu, N-W. Liu, C.-Y Peng, T-H. Chan, C-F. Hsu, J- K. Wang, Y-L Wang. *Adv. Mater.* 18, 491. (2006),

11. M.A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* 34, 257 (2001).

REIVINDICACIONES

1. Método de obtención de coloides estables de nanopartículas metálicas inertes **caracterizado** porque comprende la ablación láser de un blanco sólido sumergido en un medio líquido de sales metálicas, en un único paso, provocando a partir del blanco sólido la formación del óxido que se sitúa en la parte externa de las nanopartículas y a partir de la reducción de las sales metálicas la formación del metal, o aleaciones de éstos, que se sitúan en la parte interna de la nanopartícula.

2. Método, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tamaño y la morfología de las nanopartículas obtenidas pueden ser controlados en función del tiempo de irradiación del láser (LIT), que preferentemente tiene unos valores entre 33 s y 528 s, y de la concentración de las sales disueltas en el medio líquido, que está preferentemente entre $0,25 \cdot 10^{-4}$ M y $3,25 \cdot 10^{-4}$ M.

3. Método según la reivindicación 2, donde la concentración de las sales disueltas en el medio líquido es de $1,25 \cdot 10^{-4}$ M.

4. Método, según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el LIT tiene un valor de 264 s, para la frecuencia de repetición (5 kHz) y potencia del láser (0,9 W) utilizadas.

5. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el blanco sólido puede ser cualquier metal o semiconductor que contenga óxidos nativos en su superficie.

6. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el metal o semiconductor del óxido del blanco sólido se selecciona del grupo comprendido por: Silicio (Si), Germanio (Ge), Circonio (Zr), Titanio (Ti), Aluminio (Al), Zinc (Zn) o Vanadio (V).

7. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la sal metálica dispuesta en el medio líquido se selecciona del grupo comprendido por: sal de plata, sal de oro, sal de níquel, sal de cobalto, mezclas de dichas sales, o sales de aleaciones de dichos metales.

8. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la sal metálica dispuesta en el medio líquido es AgNO_3 y/o HAuCl_4 .

9. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el láser aplicado posee una longitud de onda entre 300 y 1100 nm, preferentemente 355 nm.

10. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el láser es pulsado, posee un sistema de control de la potencia y frecuencia de trabajo, y un sistema óptico de focalización y electro-mecánico que permite barrer la superficie deseada del blanco sólido.

11. Nanopartícula metálica inerte de tamaño y morfología controlados, con una elevada intensidad de absorbancia SPR en un estrecho rango de longitud de onda, **caracterizada** porque su parte externa está formada por un óxido de cualquier metal o semiconductor y su parte interna por un metal, o aleaciones de éstos, que puede ser coincidente o no con el metal del óxido presente en la parte externa.

12. Nanopartícula, según la reivindicación 11, **caracterizada** por tener una intensidad de absorbancia SPR entre 0,4 y 1,2 a una longitud de onda de 400 nm.

13. Nanopartícula, según cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, **caracterizada** porque el óxido que forma su parte externa se selecciona del grupo comprendido por: SiO_2 , GeO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO_2 , V_2O_3 .

14. Nanopartícula, según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizada** porque el metal que forma su parte interna se selecciona del grupo comprendido por: plata (Ag), oro (Au), níquel (Ni) o cobalto (Co) o aleaciones de los mismos.

15. Nanopartícula, según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizada** porque su parte interna está formada por una aleación de metales plata-oro.

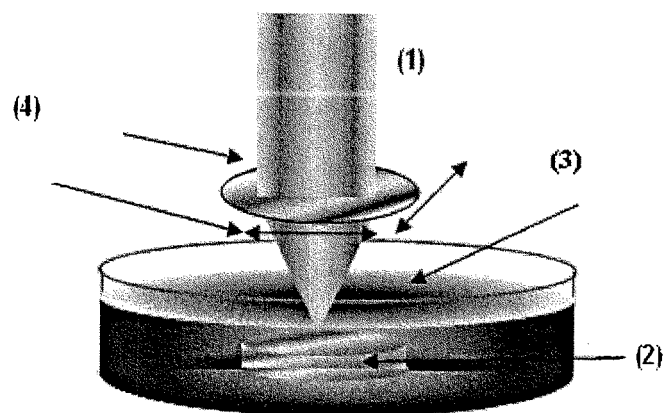


FIG. 1

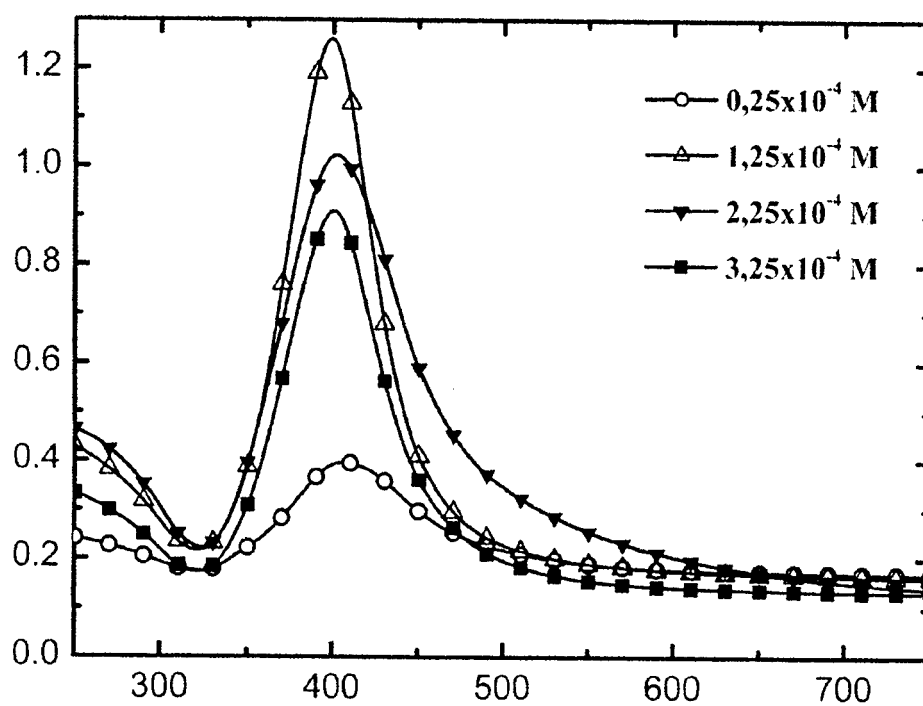


FIG. 2

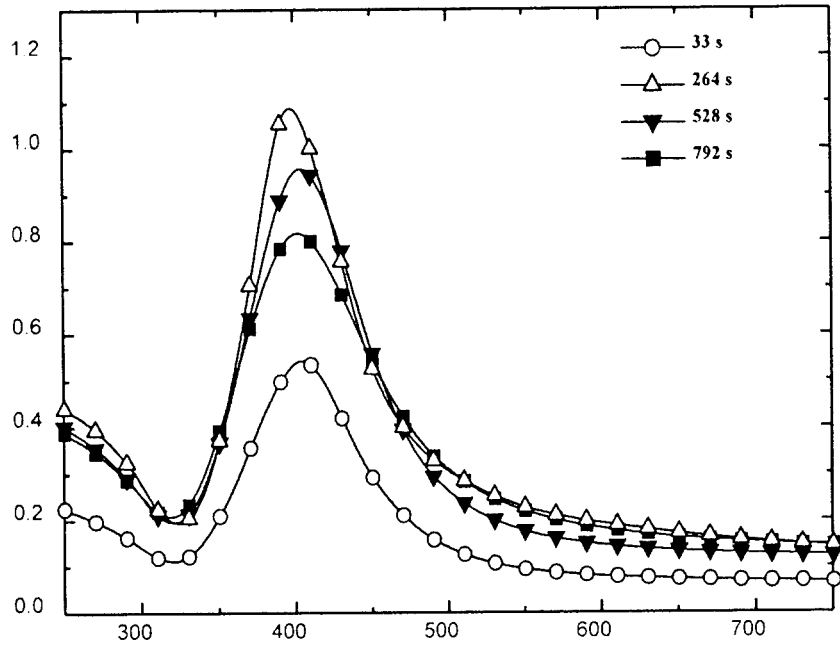


FIG. 3

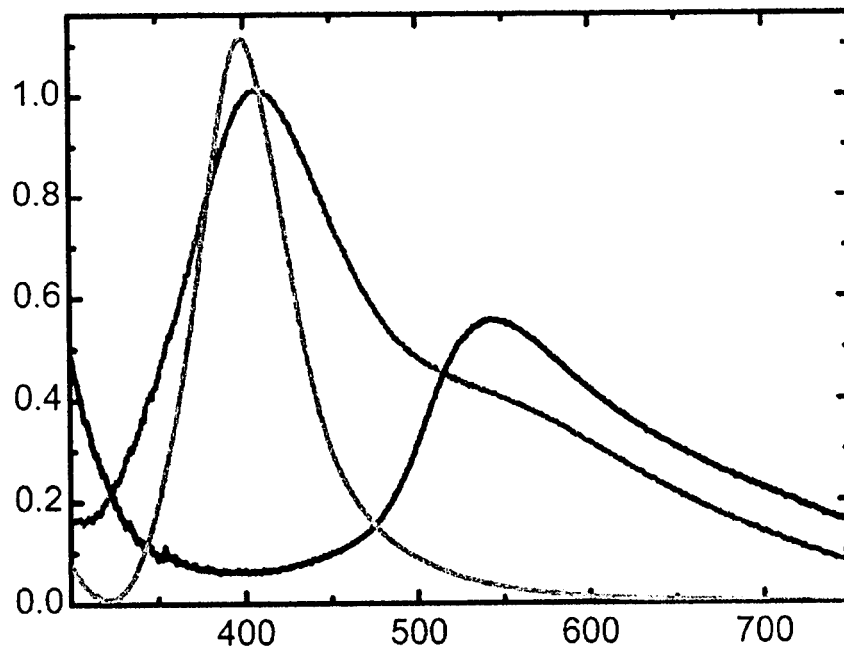


FIG. 4

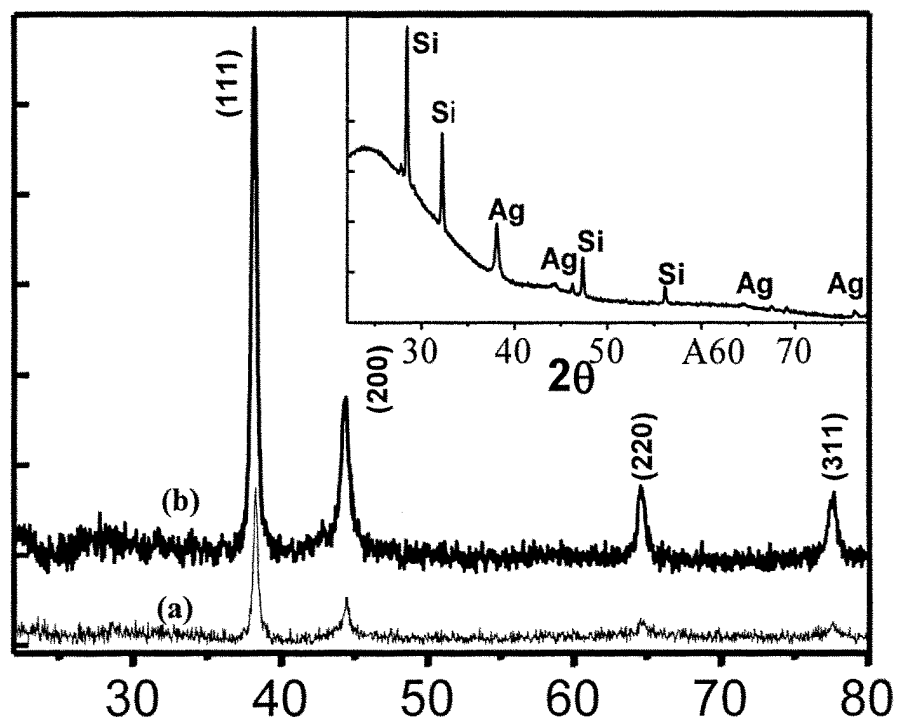


FIG. 5

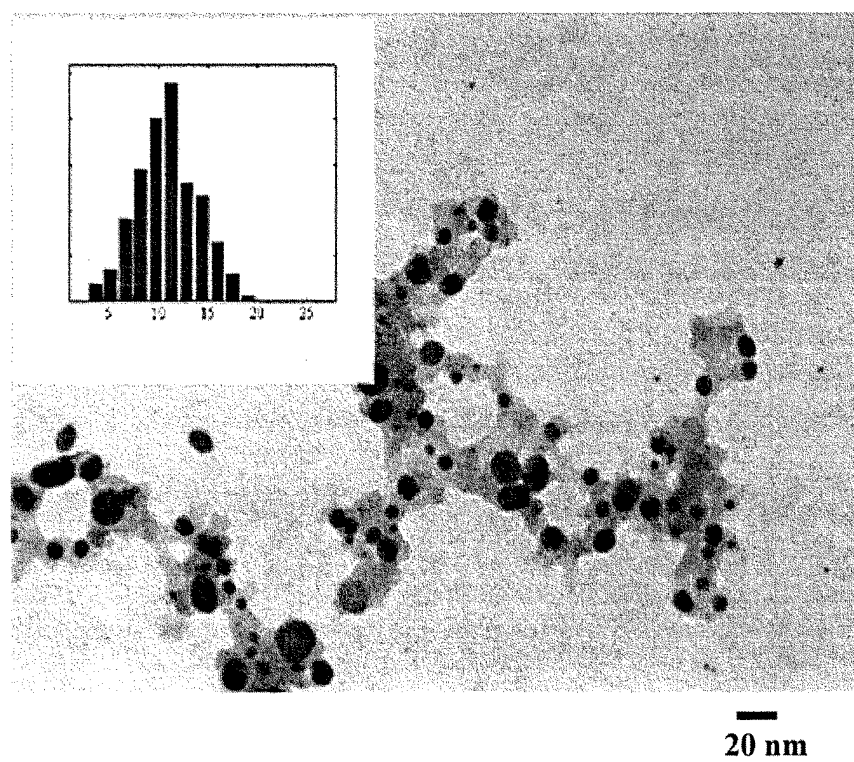


FIG. 6



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 292 375

⑫ Nº de solicitud: 200702415

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 28.08.2007

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑯ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2006137851 A2 (VIRGINIA TECH INTELL PROP; LU GUO-QUAN; LEI GUANGYIN) 28.12.2006, páginas 7-9.	1-15
A	WO 2004078641 A1 (MIJITECH CO LTD; KANG DAE SAM) 16.09.2004, página 4, línea 12 - página 6, línea 14.	1-15
A	T. SASAKI et al. Preparation of metal oxide-based nanomaterial using nanosecond pulsed laser ablation in liquids. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2006, disponible on line 03.07.2006. Vol. 182, páginas 335-341. ISSN 1010-6030.	1-15
A	N.V TARASENKO et al. Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water. Applied Surface Science, 2006, disponible online 02.11.2005. Vol. 252, páginas 4439-4444. ISSN 0169-4332.	1-15
A	X.P. ZHU et al. Underwater laser ablation approach to fabricating monodisperse metallic nanoparticles. 2006, disponible online 07.06.2006. Vol. 427, páginas 127-131. ISSN 0009-2614.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

19.12.2007

Examinador

J. A. Peces Aguado

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B82B 3/00 (2006.01)

B22F 9/24 (2006.01)

B23K 26/12 (2006.01)

B22F 1/02 (2006.01)