

Efecto de la solución semilla en la formación de nanoprismas de oro

Y.M.-Hernández Rodríguez^{a*}, A.-Ávila García^b, J.-García Serrano^c

^a Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología, CINVESTAV-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Ciudad de México, C.P. 07360, México

^b Departamento de Ingeniería Eléctrica, Sección de Electrónica del Estado Sólido (SEES) CINVESTAV-IPN, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Ciudad de México, C.P. 07360, México

^c Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México.

Correspondencia: yazmin.hernandez@cinvestav.mx

Resumen.

En el presente trabajo, se reporta el estudio de la formación y propiedades ópticas de nanoprismas de oro (Au), obtenidos por el método de la semilla usando bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) para dirigir el crecimiento preferencial de las semillas, controlar el tamaño y forma de los nanoprismas de Au. La síntesis de nano-primas de Au se llevó a cabo utilizando el método de la semilla, el cual consistió en dos etapas, en la primera, se prepararon semillas de Au con forma y tamaño controlado y después se realizó el crecimiento preferencial de las semillas utilizando CTAB. Los resultados de TEM revelaron que las semillas de Au utilizadas en la formación de prismas fueron decahédricas con tamaño promedio de 4.5 nm. Además, los prismas se obtuvieron en una combinación de prismas completos y prismas truncados, con una longitud de borde promedio de 40 nm y 3 μ m, para una baja y alta concentración de iones yoduro, respectivamente.

Keywords—nano—prismas, CTAB, método de la semilla

I. INTRODUCCIÓN

Durante décadas, las nanoestructuras metálicas con tamaños de 1-100 nm han sido de especial interés en la investigación debido a sus propiedades ópticas y electrónicas únicas, que las hacen atractivas para una amplia variedad de aplicaciones [1-5]. En la escala nanométrica, las propiedades de las partículas metálicas son diferentes a las propiedades del metal en bulto debido a efectos como el confinamiento de electrones en su superficie.

La síntesis controlada de nanoestructuras de Au es un tópico de gran importancia, debido a que las propiedades y funciones de los nanomateriales de Au dependen fuertemente del tamaño y la forma de la nanoestructura [6-9]. En especial

las nanoestructuras anisotrópicas de Au como nanocables, nanocintas, nanoplacas y nanoláminas son atractivas por sus aplicaciones en electrónica, catálisis, fotónica sensores y biomedicina [9-15]. Además, las nanoestructuras anisotrópicas de Au presentan propiedades ópticas atractivas, por ejemplo, una de sus características ópticas más interesante es la presencia de múltiples bandas de absorción correspondientes a la resonancia de plasmón superficial, las cuales están correlacionadas con sus múltiples ejes. Tales estructuras presentan diferentes resonancias de plasmón superficial que son afectadas por variaciones en el tamaño y la forma de la nanoestructura.

En el presente trabajo, se realizó la síntesis de nanoestructuras anisotrópicas de Au con forma prismas estables en soluciones coloidales, partiendo de semillas de Au y utilizando como surfactante el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) para dirigir el crecimiento preferencial de las semillas y controlar el tamaño, la forma y la estabilidad de las nanoestructuras.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A. Materiales

El ácido tetracloroaurico trihidratado, Borohidruro de sodio, Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), Ácido Ascórbico, Yoduro de Potasio Polivinilpirrolidona fueron adquiridos comercialmente de SIGMA ALDR ICH. Todos los reactivos se utilizaron sin purificación adicional.

B. Síntesis de nanoprismas de Au

a) Preparación de solución semilla

La preparación de la solución semilla se llevó a cabo utilizando el método coloidal. En un vaso de precipitados de 10 mL, se

adicionaron 1.5 mL de una solución de polivinilpirrolidona (PVP) (0.01 M) y 0.5 mL de una solución de tetracloruro áurico (HAuCl_4) 0.001 M. A continuación se adicionaron 70 μL de una solución de borohidruro de sodio (NaBH_4) (0.01 M) recién preparada y fría, la solución se mantuvo en agitación constante a los pocos minutos se observó cambio de color en la solución. El procedimiento de preparación de la semilla 1 se repitió dos veces más pero utilizando diferente volumen (50 y 30 μL) de NaBH_4 (0.01 M) para obtener la semillas 2 y 3, respectivamente.

b) Formación de nanoprismas

La síntesis de nanoprismas coloidales de Au se realizó mediante una variante del método reportado por Tai Hwan Ha y colaboradores [16]. El procedimiento consistió en preparar soluciones de HAuCl_4 (2.5 mM), ácido ascórbico (0.1 M), CTAB (0.05 M) y KI (100 mM). Posteriormente, en un vaso de precipitados de 25 mL, se adicionaron 5 mL de solución de CTAB y 5 mL de HAuCl_4 manteniéndose una agitación vigorosa, la solución resultante adquirió un color amarillo, pero al agregarle 55 μL de KI se observó como la coloración amarilla se hace más tenue. A continuación, se agregaron 55 μL de ácido ascórbico y en ese momento la solución se puso transparente. Finalmente, se adicionaron 55 μL de hidróxido de sodio y 30 μL de la solución semilla 1. La solución obtenida fue monitoreada por espectroscopía ultravioleta-visible.

C. Caracterización

Se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis, marca Perkin-Elmer (modelo Lambda 2S), para realizar las mediciones de absorción UV-Vis. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y los patrones de difracción de electrones se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL (modelo JEM-2100) operado a un voltaje de aceleración de 200 KV. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un difractómetro de rayos X marca INEL (modelo EQUINOX 2000).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se mencionó en el desarrollo experimental las nanopartículas de Au utilizadas como semillas en la formación de nanoprismas se prepararon utilizando $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PVP y NaBH_4 , este último en tres diferentes volúmenes (70, 50 y 30 μL). El NaBH_4 es un agente reductor fuerte y por lo tanto al ser adicionado a la solución da inicio la reacción de reducción de los iones de oro. En las tres síntesis realizadas se observó que cuando se tiene solo PVP y $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ la solución es incolora, observándose que el color de la solución cambia al agregarse el NaBH_4 . Las soluciones obtenidas fueron monitoreadas por espectroscopia de absorción ultravioleta visible para verificar la formación de nanopartículas de Au.

III.1 Preparación de semillas de Au

En la **figura 1** se muestran los espectros UV-Vis de las soluciones semillas adquiridos al tiempo donde las tres soluciones muestran estabilidad. Se observa que los tres espectros presentan la banda de SPR característica de nanopartículas de Au. La semilla 1, que fue preparada con 70 μL de NaBH_4 , tiene la banda de SPR con su máximo de absorción localizado en 515 nm. Mientras que la semilla 2, que fue preparada con 50 μL de NaBH_4 muestra el máximo en los 517 nm y finalmente la semilla 3 (con 30 μL de NaBH_4) muestra la banda de SPR en 519 nm.

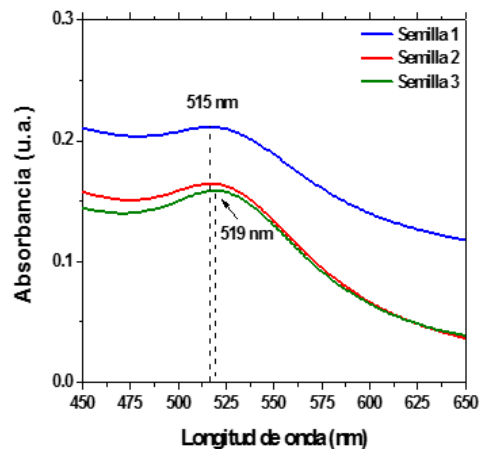


Figura 1. Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones semillas de Au.

La **figura 2** muestran las imágenes de TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas con el polímero PVP en la solución semilla 1 (SPR=515 nm), así como la distribución de tamaño de partícula. El análisis de TEM de la solución reveló la formación de partículas con forma cuasi-esférica y tamaños entre 2-7 nm. El histograma de tamaño de partícula (**figura 2.c**) reveló que el tamaño promedio es de 3.9 nm. La moda de acuerdo con el tamaño de la partícula es de 4 nm, debido a que el 48 % de las nanopartículas presentaron este tamaño. El patrón de difracción de DRX (**figura 2.d**) de las nanopartículas de Au, muestra las líneas de difracción correspondientes a los planos (111), (200), (202) y (301) de Au, cuyas posiciones fueron comparadas con la ficha [99-101-3073].

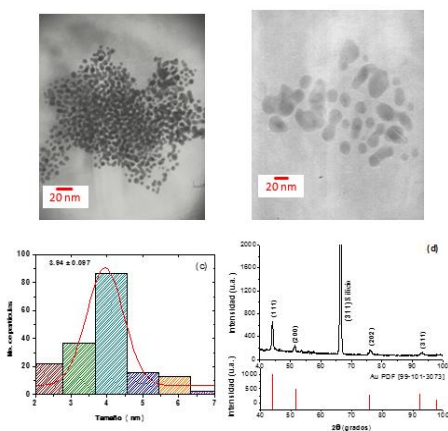


Figura 2 Imágenes de TEM de nanopartículas de Au en la solución de semilla 1, distribución de tamaño de partícula y patrón de difracción de rayos X de las semillas de Au.

La **figura 3** muestra una imagen de TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas con el polímero PVP en la solución semilla 2 (SPR=517 nm). Se encontró que las partículas presentan forma cuasi-esférica y tamaños entre 3 y 9 nm. El tamaño promedio es de 5.9 nm, mientras que la moda es de 6 nm debido a que el 47 % de las nanopartículas presentaron este tamaño.

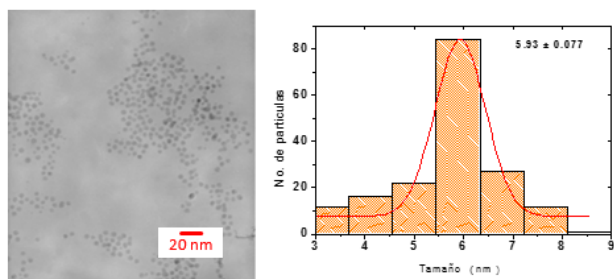


Figura 3. Imagen de TEM de nanopartículas de Au de la semilla 2 y distribución de tamaño de partícula.

La **figura 4** muestra una imagen de TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas con el polímero PVP en la solución semilla 3 (SPR=519 nm), así como la distribución de tamaño de partícula. El análisis de TEM muestra la formación de partículas con forma cuasi-esférica y tamaños entre 6 y 14 nm. El tamaño promedio es de 9.9 nm y el 38 % de las nanopartículas presentan un tamaño de 10 nm.

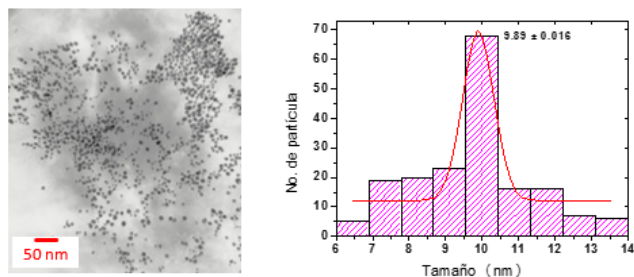


Figura 4 Imagen de TEM de nanopartículas de Au de la solución de semilla 3 y su distribución de tamaño de partícula

III.2 Formación de nanoprismas

Como se mencionó en el desarrollo experimental, los nanoprismas de Au reportados en el presente trabajo se prepararon mediante una variante del método desarrollado por Tai Hwan Ha y colaboradores [35], quienes utilizaron el surfactante CTAC, KI y semillas de Au con tamaño promedio de 3.8 ± 1.5 nm para formar nanoprismas con un rendimiento del 45 ± 5 % y con una longitud de borde de 98 ± 7 nm. En nuestro caso se realizó la síntesis de nanoprismas de Au en presencia del surfactante CTAB y utilizando NaOH, así como tres diferentes semillas de Au, con la finalidad de estudiar el efecto del tipo de semilla sobre el tamaño de los nanoprismas. Todas las soluciones preparadas con las diferentes semillas fueron monitoreadas por espectroscopía UV-Vis para verificar la formación de nanoestructuras de Au mediante la detección y evolución del fenómeno de SPR.

En la **Figura 5** se muestran los espectros UV-Vis de la solución coloidal de nanoprismas de Au obtenida con la semilla 1 y KI. Los espectros fueron tomados en el intervalo de tiempo de reacción de 5 a 45 minutos.

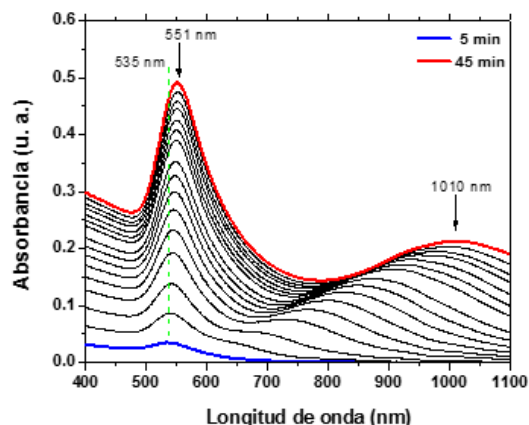


Figura 5. Evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución de nanoprismas de Au obtenidos con la semilla 1 y KI en una concentración de 0.1 M

En el primer espectro adquirido a los 5 minutos de reacción se observa una sola banda en 535 nm, la cual corresponde a la SPR de nanopartículas de Au, es obvio que tales partículas son el resultado del crecimiento de las nanopartículas de la solución semilla 1, debido a que las partículas de la semilla 1 tienen tamaños de 2 a 7 nm y su banda de SPR se localiza en los 515 nm, de manera que cuando inicia el crecimiento de las semillas las partículas aumentan su tamaño y por lo tanto su banda de SPR se recorre a mayores longitudes de onda. Se puede apreciar que conforme transcurre el tiempo de reacción surge una pequeña banda de absorción alrededor de los 650

nm, la cual sufre un continuo desplazamiento hacia mayor longitud de onda, hasta alcanzar los 1010 nm cuando el tiempo de reacción es de 45 minutos, dicho desplazamiento es acompañado del aumento en la intensidad de la banda. La banda de absorción ha sido asignada a la oscilación colectiva de los electrones superficiales localizados a lo largo de la longitud del borde de los nanoprismas de Au, a la cual se le llama la resonancia de plasmon superficial longitudinal (LBSPR) de prismas. Se ha reportado que la longitud de onda a la que se presenta dicha banda depende fuertemente de la longitud de los prismas, obteniéndose una banda a longitudes de onda cercanas a los 700 nm para prismas con longitud promedio de 115 nm [17]. Mientras que la banda se presenta a mayor longitud de onda conforme aumenta el tamaño de los prismas, llegando incluso a localizarse en la región del infrarrojo cercano, aproximadamente en 900 nm para prismas con longitudes promedio de 220 nm [18]. En el caso de la presente investigación, el comportamiento de la banda de LBSPR de los prismas indica que después de varios minutos de la reacción de crecimiento se forman prismas con un tamaño pequeño, pero al transcurrir el tiempo continuo el crecimiento preferencial a lo largo de la longitud de los prismas hasta formarse prismas con tamaños tan grandes que dan origen a la absorción en la región del infrarrojo (1010 nm).

Con respecto a la banda que inicio en 535 nm, se observa que el aumento en el tiempo de reacción ocasiona un considerable aumento en la intensidad y un ensanchamiento de la banda, además de un ligero desplazamiento hacia mayor longitud de onda, alcanzando los 551 nm a los 45 minutos de reacción. El aumento en la intensidad es el reflejo del incremento en la densidad de partículas de Au formadas en la solución y el desplazamiento de la banda está relacionado con el aumento en el tamaño promedio de las nanopartículas. Mientras que el ensanchamiento de la banda puede ser ocasionado por la polidispersidad de tamaños de las partículas, pero también puede ser debido al traslape de la banda de SPR de nanopartículas esféricas o cuasi-esféricas con la banda debida a la oscilación colectiva de los electrones superficiales en torno al espesor de los prismas, la cual se le llama la resonancia de plasmón superficial transversal de prismas (TSPR).

Por lo tanto, los resultados de espectroscopía UV-Vis de la solución preparada con la semilla 1 revelaron que se obtienen tantas partículas isotrópicas (esféricas o cuasi-esféricas) como anisotrópicas (con forma de prismas). Esto demuestra que en una cierta cantidad de partículas de la solución se logró un crecimiento cristalino preferencial que condujo a la formación de prismas, cuyas dimensiones fueron aumentando con el transcurso del tiempo de reacción. Otro de los resultados importantes fue que la solución coloidal de nanoprismas de Au se mantiene estable durante meses, lo cual se ve reflejado en

que los espectros UV-Vis de la solución no cambian a partir del tiempo de reacción de 45 minutos.

La **figura 6** muestra las imágenes de TEM de los nanoprismas de Au obtenidos en la solución coloidal preparada con KI en una concentración de 100 mM y la semilla 1. En las imágenes se observa la presencia de nanoprismas con longitud de borde desde los 350 nm hasta los 700 nm, algunos de los prismas están completos mientras que otros presentan truncamiento en las esquinas. En la imagen a se aprecia que el espesor de los nanoprismas es muy delgado tanto que se puede ver el apilamiento de alguno de ellos, así mismo en la imagen b se observa un nanoprisma completo y otro con truncamiento en las esquinas. Los resultados de TEM concuerdan con los resultados obtenidos por UV-Vis (véase Figura 5) en cuanto a que el tamaño de los prismas obtenidos con una alta concentración de KI es mayor que a bajas concentraciones.

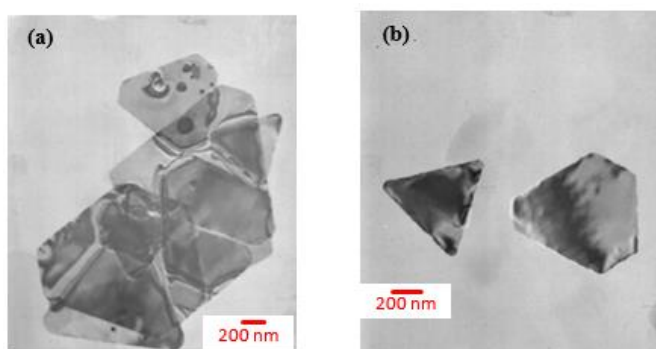


Figura 6. Imágenes de TEM de nanoprismas de Au obtenidos con la semilla 1 y KI con concentración de 100 mM

En la **figura 7** se muestran la imagen de TEM de un nanoprisma, así como la de HRTEM y los patrones de difracción de electrones y rayos X de nanoprismas de oro estabilizados con CTAB. El patrón de difracción de DRX muestra las líneas características de Au, las cuales son comparadas con la ficha [99-101-3073]. En la figura se señalan los índices de miller que provocaron la difracción, así como la línea debida al sustrato de silicio.

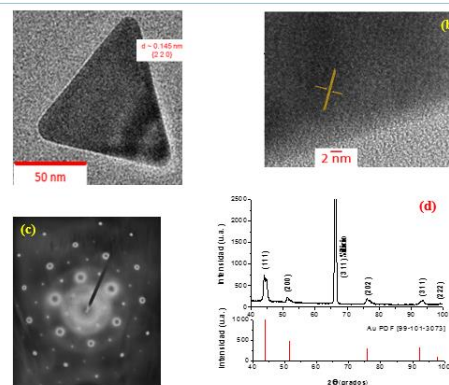


Figura 7. (a). Imagen típica de TEM de nanoprismas (b) Imagen de HRTEM de nanoprisma de Au (c) Patrón SAED correspondiente a un nanoprisma, (d) Patrón DRX correspondiente a un nanoprisma.

IV. CONCLUSIONES

Se encontró que la adición de KI conduce a la formación de nanoprismas de Au, cuyas dimensiones dependen fuertemente de la concentración de iones yoduro, obteniéndose que con una concentración 2 mM se forman nanoprismas con longitudes de 50 a 70 nm y al usar una concentración de 100 mM la longitud varía entre 350 y 700 nm. Además, se observó que usando NaI también se obtienen nanoprismas, pero en este caso el tamaño de los nanoprismas disminuye con el aumento de la concentración de iones yoduro.

REFERENCIAS

1. Tao AR, Habas S, Yang P. *Small* (2008); 4: 310-25.
2. Pileni MP. *J Phys Chem C* (2007); 111: 9019.
3. J. Zhu, S. Liu, O. Palchik, Y. Kolytyn and A. Gedanken, *Langmuir*, (2000), 16, 6396.
4. D. K. Smith, B. A. Korgel, *Langmuir* (2008), 24, 644.
5. A.K. Samal, T. S. Sreeprasad, T. Pradeep, *J Nanopart Res*, (2010), 12, 1777.
6. S.Gómez-Grana, F. Hubert, F. Testard, A. Guerrero-Martínez, I. Grillo, Luis M. Liz-Marzan, O. Spalla, *Langmuir* (2012), 28, 1453.
7. F. J. Recio, N. Zabala, A. Rivacoba, P. Crespo, A. Ayuela, P. M. Echenique, and A. Hernando, *J. Phys. Chem. C*, (2015), 119, 7856.
8. J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Metraux, J. I. Cutler, C. A. Mirkin, *Small* (2009), 5 (6), 646.
9. R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. G. *Science* (2001), 294, 1901.
10. Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. *Nano Lett.* (2003), 3, 675.
11. F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, P. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (2004), 43, 3673.
12. S. S. Shankar, A. Rai, B. Ankamwar, A. Singh, A. Ahmad, M. Sastry, *Nat. Mater.* (2004), 3, 482-488.
13. J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, George C. Schatz, Chad A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* (2005), 127, 5312.
14. B. Busbee, S. Obare, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* (2003), 15, 414.
15. J. E. Millstone, G. S. Métraux, C.A. Mirkin, *Adv. Funct. Mater.* (2006), 16, 1209.
16. T. Hwan Ha, H. Koo, B. Hyun Chung, *J. Phys. Chem. C*, (2007) Vol. 111, No. 3. 1123.
17. Y. Huang, W. Wang, H. Liang, H. Xu, *Cryst Growth Des* (2009), 9 (2), 858.
18. Z. Guo et al. *Journal of Colloid and Interface Science* (2010), 348, 29.