

# Síntesis y propiedades de nanopartículas monometálicas y bimetálicas oro-plata

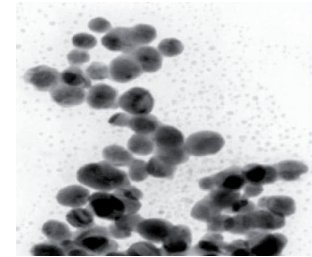
Xavier Enrique Guerrero Dib<sup>A</sup>, Ubaldo Ortiz Méndez<sup>A</sup>,  
Selene Sepúlveda Guzmán<sup>A</sup>, Domingo Ferrer-Luppi<sup>B</sup>,  
Miguel José Yacamán<sup>B</sup>

<sup>A</sup>Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales (PDIM), FIME-UANL

<sup>B</sup>The Texas Materials Institute, The University of Texas at Austin  
xavier.guerrerod@uvmnet.edu

## RESUMEN

*En el presente artículo se describe la síntesis de nanopartículas monometálicas de oro (Au), plata (Ag), y bimetálicas de oro-plata por el método de reducción sucesiva de sales metálicas con ácido ascórbico en semillas en presencia de Bromuro de Cetiltrimetilamonio, (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br, como surfactante catiónico. Con este método la capa sobre las semillas es uniforme, aunque en algunos casos se observan desviaciones de la forma esférica con la formación de nanoalambres o nanoprismas. Los resultados utilizando microscopía electrónica de alta resolución (EMET-EDRX) con líneas de análisis elemental sugieren que la distribución real de los dos metales en las esferas multicapas corresponde la aleación parcial de los metales.*



## PALABRAS CLAVE

Nanopartículas, oro, plata, bromuro de cetiltrimetilamonio, síntesis, ácido ascórbico.

## ABSTRACT

*Synthesis of Au, Ag monometallic, and Au-Ag bimetallic nanoparticles have been synthesized by successive reduction of metal salts with ascorbic acid on prefabricated seeds in the presence of cetyltrimethylammonium bromide (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br (CTAB), as a cationic surfactant, is presented in this paper. This coverage method for the prefabricated seeds is uniform, although in some cases deviations from a spherical shape are observed with the formation of nanorods or nanoprisms. Results using high-resolution STEM-XEDS elemental mapping suggest that the actual distribution of the two metals within the multilayer spheres may involve partial alloying of the metals.*

## KEYWORDS

Nanoparticles, gold, silver, cetyltrimethylammonium bromide, synthesis, ascorbic acid.

## INTRODUCCIÓN

Hoy día el estudio de nanopartículas bimetálicas es de gran interés gracias a la modificación de las propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas observadas, debido no sólo al tamaño de las mismas, sino también como resultado de la

combinación de diferentes metales,<sup>1,2</sup> ya sea como una aleación o como una estructura núcleo-coraza.<sup>1-5</sup> Una de estas características son las propiedades ópticas a través de la resonancia de la superficie de los plasmones con luz visible y con frecuencias bien definidas.<sup>6</sup> La frecuencia específica de resonancia depende de cientos de parámetros, tales como la composición de las nanopartículas,<sup>7,8</sup> su morfología,<sup>9,10</sup> concentración,<sup>11</sup> índice de refracción del solvente,<sup>12</sup> la carga superficial,<sup>13</sup> y la temperatura.<sup>14</sup>

Estos efectos ópticos se observaron sólo en el rango visible para algunos metales, entre los cuales el oro y la plata han sido estudiados con mayor frecuencia, debido principalmente a su estabilidad química. La distribución de oro y la plata en las nanopartículas es especialmente difícil de controlar, ya que pueden formar aleaciones miscibles en todo el rango de composición y las constantes de las redes cristalinas son muy similares (4.078 Å de Au; 4.086 Å de Ag), por lo que todavía existe un debate sobre si se pueden o no obtener geometrías de núcleo-puro.

Con este fin se han propuesto muchos métodos de síntesis coloidal para obtener nanopartículas bimetálicas,<sup>15-26</sup> como la reducción homogénea en soluciones acuosas,<sup>18</sup> o la transferencia de fases en las reacciones,<sup>19</sup> con citrato de sodio, hidracina, borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) y el etilenglicol (EG) como agentes reductores. Cada uno de ellos genera productos con diferentes propiedades fisicoquímicas y estructurales,<sup>20</sup> por ejemplo, el método de poliol ha producido nanopartículas núcleo-coraza como producto final,<sup>17,21-23</sup> con el cual se cambian fácilmente la composición y la superficie de las mismas. Esta técnica no requiere un agente reductor adicional ya que el solvente mismo reduce las especies metálicas.<sup>24,26</sup>

Además de la estequiometría y el orden de adición de reactivos en el proceso de síntesis, uno de los parámetros más importantes en la preparación es la temperatura. Cambios en la temperatura de reacción, cambian la estabilización de los complejos formados entre Au y Ag y los modificadores de la superficie.<sup>22</sup>

La caracterización de estos sistemas ha sido un proceso difícil tal como se señala en informes anteriores,<sup>21,27</sup> donde los investigadores han empleado

mediciones indirectas para identificar los elementos localizados dentro de las nanopartículas. Un nuevo enfoque para estudiar este tipo de partículas se basa en la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) denominada de ángulo anular alto de campo oscuro (AAACO). Esta técnica permite la observación de distintos elementos debido a las diferencias en el número atómico, densidad, a las diferencias en los parámetros de red.<sup>28</sup> Esto es útil cuando la estructura de las partículas es del tipo núcleo-coraza. Por otro lado, se sabe que las partículas metálicas pequeñas muestran bandas de absorción características en la región visible en espectros de espectroscopía UV-Vis. El espectro se puede modificar dependiendo de las características de la suspensión, del medio, la composición de la estructura metálica, la presencia de los surfactantes o cualquier otro modificador de la superficie, además del tamaño de la partícula.<sup>3,4,29,30</sup>

Este trabajo presenta la síntesis y propiedades de las nanopartículas monometálicas y bimetálicas. Se analizó la absorción óptica de las nanopartículas, el tamaño de las partículas, y la formación del núcleo-coraza. Las características estructurales de las nanopartículas observadas con la técnica de ángulo anular alto de campo oscuro (AAACO), fueron analizadas también por espectroscopía de rayos X de estructura fina (EDRX).

## EXPERIMENTACIÓN

El método utilizado en este estudio para obtener nanopartículas fue el del bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) en la presencia del ácido tetracloroáurico (HAuCl<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O), del bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), del ácido ascórbico y del nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) con pureza de 99.7%. Se utilizó en todas las preparaciones agua Mili-Q con una resistividad mayor a 18.2 MV cm. Las nanopartículas esféricas de oro (25 +/- nm) fueron preparadas por ebullición de 5 x 10<sup>-4</sup> M de HAuCl<sub>4</sub> en la presencia de 1.7 x 10<sup>-3</sup> M de citrato de sodio durante 15 minutos.<sup>17</sup> Para recubrir el oro con una capa de plata, se aplicó a 20 mL de 50 mM de solución de CTAB, 1 mL de 0.1 M de solución de ácido ascórbico, 0.5 mL de 10 mM de solución de nitrato de plata AgNO<sub>3</sub> y 0.5 mL de oro coloidal fueron adicionados secuencialmente. Finalmente,

0.1 mL de 1.0 M de hidróxido de sodio (NaOH) fue adicionado gota por gota, donde el color de la solución fue cambiando desde rojo hasta amarillo. Subsecuentemente el recubrimiento con otra capa de oro fue completada con la simple mezcla de 20 mL de solución coloidal de Au-Ag disuelta en agua con 1 mL de ácido ascórbico y la adición gota por gota de 0.05 mL de 0.10 M de  $\text{HAuCl}_4$ . En esta etapa de la experimentación, se presentaron diversos cambios de tonalidad en las soluciones contenidas en las probetas analizadas.

Las muestras fueron analizadas por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión utilizando un MET JEOL 2010F operado a 200KV de voltaje de aceleración, y para su observación en el MET, una alícuota de la muestra se seco sobre una rejilla de cobre cubierta con una película de carbon. Las imágenes observadas se obtuvieron con la técnica de AAACO.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Crecimiento de multicapas y morfología

La síntesis de nanopartículas metálicas con multicapas se llevó a cabo utilizando una modificación del método descrito por Srnova<sup>7</sup>-Sloufova *et al.*<sup>18</sup> En este procedimiento, el ácido ascórbico se usa como un agente reductor débil, de modo que la reducción sólo se lleva a cabo en las superficies metálicas que actúan como catalizadores. La reducción se realiza en presencia de los tensioactivos catiónicos del CTAB para la deposición de las capas de Au y Ag, por lo que no se requieren los pasos intermedios de limpieza. Sin embargo, un aumento de pH es necesario para la reducción de  $\text{AgNO}_3$ . La figura 1 muestra una imagen de MET, típica de nanopartículas de Au formadas por la reducción del citrato. El tamaño promedio de partículas es de 14 nm y muestran una pequeña distribución del tamaño (desviación estándar de 3 nm). Estas partículas fueron utilizadas como semilla para el control de reducción de Ag y el depósito de una capa de Plata. Las condiciones de reducción fueron elegidas de tal forma que la capa de plata resultara ser gruesa, ya que así pueden distinguirse claramente en las micrografías de MET.

Ejemplos de los resultados obtenidos se muestran en la figura 2(a) nanopartícula monometálica de oro y 2(b) el efecto de la coalescencia de nanopartículas.

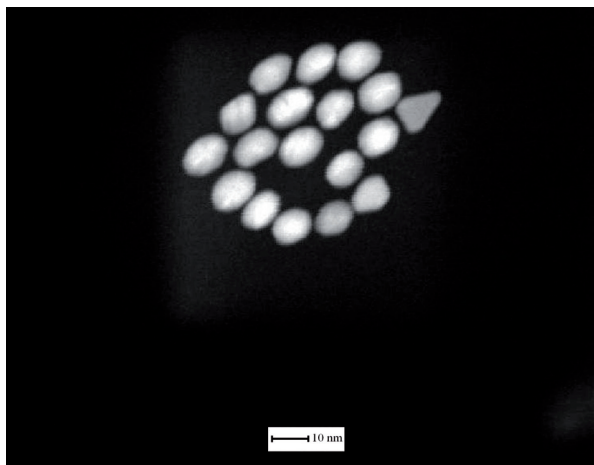


Fig. 1. Imagen de nanopartículas de Au formadas por reducción de citrato, obtenidas por la técnica de Escaneo de Microscopía de Transmisión Electrónica (EMET).

La primera observación interesante es que el tamaño y forma final de la partícula monometálica parece del tipo piramidal, con un diámetro promedio de 14 nm y con desviación estándar de 5 nm. En la figura 2 (b) en algunas de las nanopartículas, los núcleos de Au puede distinguirse fácilmente, en dicha imagen observamos que además se presenta la coalescencia de las nanopartículas existentes entre las mismas durante el proceso de síntesis. Esto se debe en parte a causa del menor espesor a lo largo de la dirección del haz de electrones incidente, y constituye una buena demostración de la geometría básica núcleo-capa que puede ser inducida en este sistema (Au-Ag).

### PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas están determinadas por la interacción de la luz incidente con la conducción de electrones libres. Cuando hay un acoplamiento entre la frecuencia del campo eléctrico alternativo de la radiación electromagnética y la oscilación de los electrones conductores, la condición de la resonancia de plasmón se cumple y entonces se produce la absorción. Para las nanopartículas esféricas de oro y plata, tal resonancia suele tener lugar en el rango visible, aunque puede ser desplazado cerca de los rayos-IR para determinadas geometrías, como las celdas cúbicas  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  y  $\{111\}$ <sup>26,27</sup> o los nanoalambres de alta relación de aspecto. Debido a que esto es eminentemente un efecto de superficie, la deposición de una sobrecapa de un segundo metal puede cambiar completamente

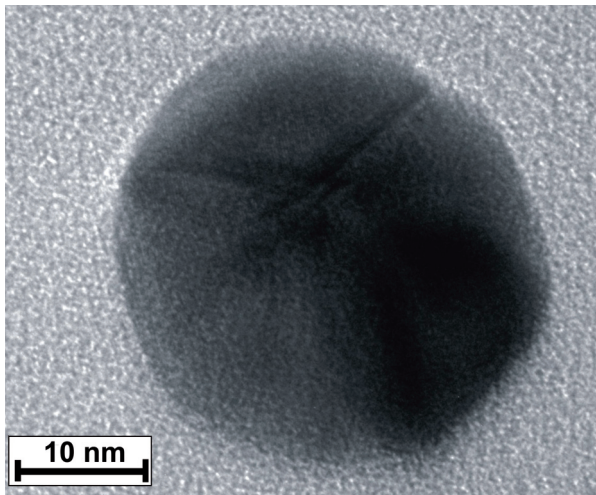


Fig. 2. (a) Micrografía de Transmisión Electrónica (MET) de campo brillante de nanopartícula bimetalica de Au-Ag.

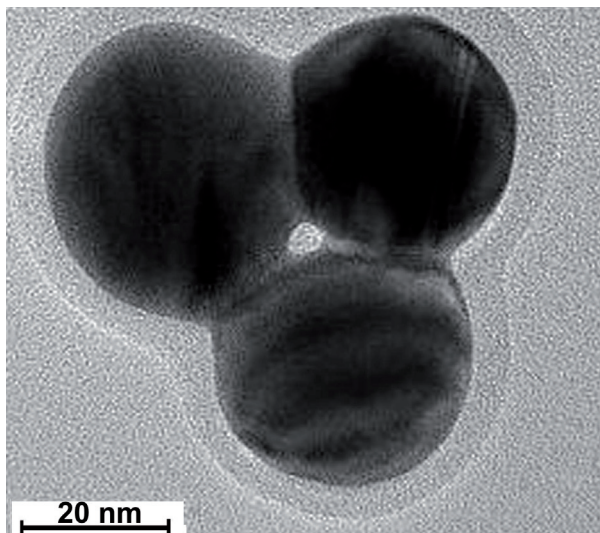


Fig. 2. (b) Micrografía de Transmisión Electrónica (MET) coalescencia de Nanopartículas Au-Ag.

la condición de resonancia y alterar el color de la dispersión de las nanopartículas. Esto es lo que precisamente se ha observado en las núcleo-coraza de los coloides de las nanopartículas aquí reportadas, y un ejemplo se muestra en la figura 3. Mientras que el coloide de oro es de color morado, después de la colocación de un depósito de plata resultó amarillo, posteriormente un segundo depósito de oro dió lugar a una tonalidad azul, mientras que después de la deposición de la segunda capa de plata se obtuvo una tonalidad de color naranja. Estos cambios de tonalidad están correlacionados con los cambios de los correspondientes espectros de extinción después de cada deposición. Dos espectros Uv-Vis de los



Fig. 3. Fotografías que muestran el cambio de color en las dispersiones coloidales de las nanopartículas de AuAg con el incremento del número de capas.

diferentes experimentos, donde las cantidades de Ag y Au se redujeron en cada uno de los pasos fueron sistemáticamente variables, se muestran en las figuras 4 y 5, dichos cálculos se realizaron con el apoyo del equipo Cary 5000, versión 1.09 que permite obtener los espectros de las esferas concéntricas. La posición exacta de las bandas de la resonancia del plasmón y la forma de los espectros se encontró que son muy sensibles al espesor de la capa, y ésta puede ser la razón de las diferencias observadas con los espectros experimentales. Los cambios sucesivos de color rojo y azul de la banda de plasmones están bien reproducidos para las partículas con el espesor suficiente de los depósitos (figura 4), mientras que para las partículas de los depósitos con diluyente (figura 5), la contribución relativa de los diferentes metales alcanza el punto máximo de 2.5 de absorbancia en aproximadamente 400 nm de longitud de onda entre los experimentales y los espectros calculados.

El origen de las discrepancias se observó principalmente en la posición de las bandas después de la deposición de Au en Au-Ag, que puede ser derivado de factores físicos. Además de la

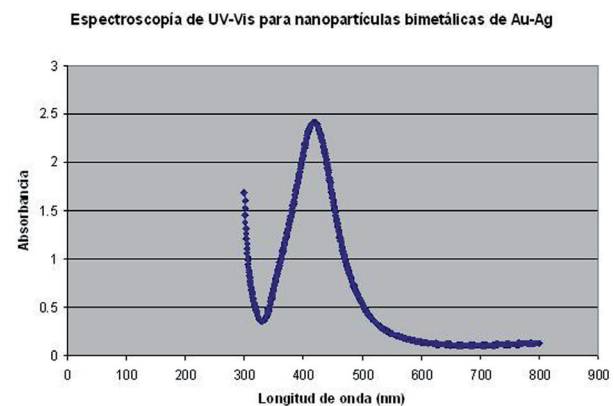


Fig. 4. Espectroscopia UV-Vis de Nanopartículas de Au.

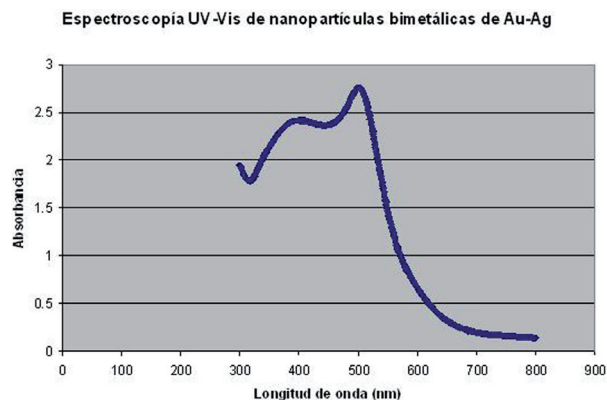


Fig. 5. Espectroscopia UV-Vis de nanopartículas de Au-Ag.

sensibilidad a las dimensiones exactas de las capas, se ha observado que el depósito de Au en Ag conduce a formas piramidales con bordes afilados y puntas, que han demostrado dar lugar a cambios de color rojo de la banda de plasmones para los nanoprismas de Ag<sup>28</sup> y Au<sup>29</sup>.

### Análisis del escaneo de microscopía de transmisión electrónica (EMET) y de espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDRX)

La estructura y distribución de elementos dentro de las nanopartículas individuales, en principio puede ser analizada utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) o utilizando el modo de Escaneo de Microscopía Electrónica de Transmisión (EMET) equipado con un detector de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDRX) y con un Espectrómetro del tipo de Pérdida de Energía de Electrones (EPEE). Sin embargo, hay todavía varios problemas por superar para que este tipo de análisis pueda considerarse de rutina. En primer lugar, las señales útiles de las nanopartículas individuales son muy débiles debido a la escasez del volumen del material, y puesto que las nanopartículas son a menudo sensibles al haz, basta con aumentar el tiempo de adquisición o la corriente del haz para que se proporcionen resultados erróneos. En segundo lugar, si el elemento de distribución a nivel local fluctúa dentro de una misma partícula, cada punto

individual de análisis de esta índole podría tener muchas variaciones. En la figura 6, gracias a los estudios de EMET-EDRX, EMET-EPEE y con la energía filtrada del MET, se puede observar el análisis realizado a las nanopartículas bimetalicas de Au-Ag, donde se muestra la composición de cada uno de los elementos presentes, notándose una mayor concentración de Au en el área analizada (punto 1, figura 6), así como la posición de las capas metálicas de Au-Ag, un enfoque de mapeo elemental es la mejor manera de analizar las nanopartículas con el fin de recoger cualquier fluctuación en la composición. Tales distribuciones elementales se pueden obtener del EMET-EDRX, EMET-EPEE y con la energía filtrada del MET (figura 7).

El análisis elemental derivado del EMET/EDRX EDS se ha aplicado para el estudio de las nanopartículas de Au y Au-Ag. En el espectro de EDS (figura 8), se observa la composición, donde se puede ver la presencia de elementos como Ag, Au, principalmente y de O, C, Al y Si en menor cantidad. Posteriormente se extrajo un perfil de altura el cual fue graficado en contra de la longitud de la partícula. Se observa que la composición no es variable en función del radio, lo que puede sugerir la formación de una aleación más que de una estructura núcleo-coraza. Además, se puede observar que la partícula está compuesta principalmente por Au (línea superior en el perfil de composición, figura 9) y un bajo contenido de Ag (línea inferior en el perfil de composición, figura 9). También está claro que el oxígeno (O) se distribuye homogéneamente en las partículas, y muy probablemente se deriva de los estabilizadores orgánicos en la superficie tales como la polivinilpirrolidona (PVP). Sin embargo, la observación más sorprendente es en la figura 6 en la que aparece la Ag preferentemente acumulada junto a la capa exterior de Au, lo que refleja una diferencia en la topografía de la partícula. Esta estructura recuerda los resultados obtenidos por Xia y sus colaboradores,<sup>21</sup> donde el reemplazo galvánico se realizó con la sustitución de nanopartículas con multicapas. Por lo tanto, estos resultados sugieren que la aleación tiene lugar durante la reducción de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> en la presencia de partículas de Ag, como se ha sugerido anteriormente para partículas del tipo núcleo-coraza.<sup>23</sup>

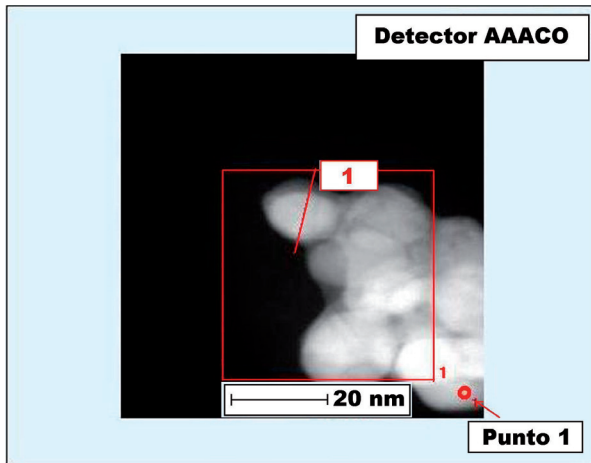


Fig. 6. Análisis realizado con el detector AAACO de nanopartículas bimetálicas Au-Ag.

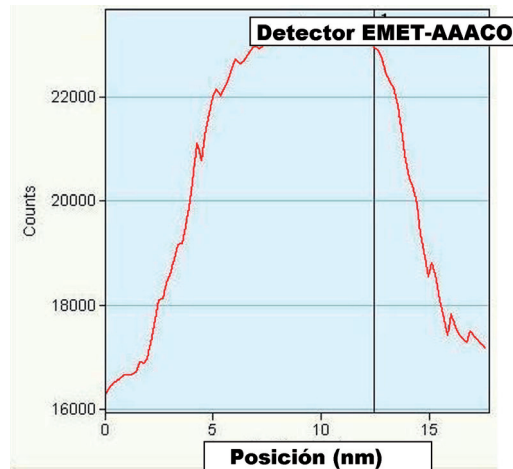


Fig. 7. Posición en nm de las nanopartículas detectadas a lo largo de la línea 1 en la figura 6.

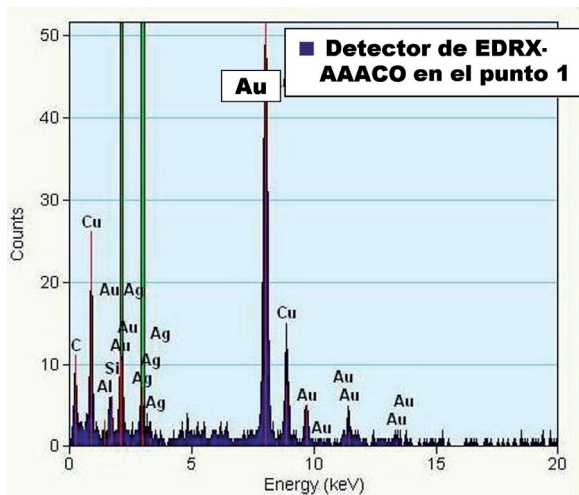


Fig. 8. Análisis elemental realizado en el punto 1 de la figura 6.

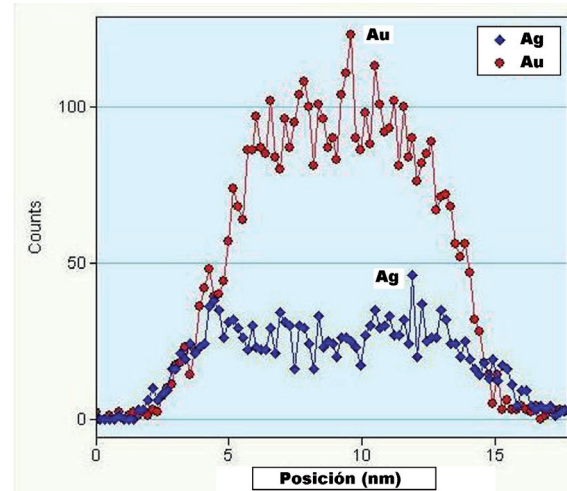


Fig. 9. Posición en nm de las nanopartículas bimetálicas detectadas a lo largo de la línea 1 en la figura 6.

## CONCLUSIONES

Las nanopartículas bimetálicas con multicapas compuestas de Ag y Au fueron sintetizadas mediante reducciones sucesivas de  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{HAuCl}_4$  en la presencia del CTAB, la distribución de tamaño fue uniforme después de cada reducción/deposición.

Aunque los depósitos de Ag en Au mantienen la geometría pseudoesférica, la deposición de Au en Ag conduce a la formación de partículas de forma piramidal.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas con multicapas cualitativamente van de acuerdo con las predicciones de la teoría de Mie para esferas concéntricas con multicapas, que es más probable debido a las desviaciones de la geometría esférica

y a la aleación parcial y/o a la oxidación de la Ag durante la deposición de Au.

El proceso de aleación también está indicado por los resultados preliminares obtenidos mediante el análisis del sistema de Au-Ag por medio de EMET/EDRX.

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Xiaoxia Gao (UT de Austin, TX.) por su contribución en la toma y discusión de las imágenes en el EMET. Este trabajo fue auspiciado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León y por el Texas Materials Institute de la Universidad de Texas en Austin.

## REFERENCIAS

1. Thomas, J. M.; Raja, R.; Johnson, B. F. G.; Hermans, S.; Jones, M. D.; Khimyak, T.; *Ind. Eng. Chem. Res.*; 2003; 42, 1563.
2. Bronstein, L. M.; Chernyshov, D. M.; Volkov, I. O.; Ezernitskaya, M. G.; Valetsky, P. M.; Matveeva, V. G.; Sulman; *E. M. J. Catal.*; 2000; 196, 302.
3. Mulvaney, P.; Giersig, M.; Henglein, A. *J. Phys. Chem.*; 1992; 96, 10419.
4. Mulvaney, P.; *Langmuir*; 1996; 12, 788.
5. Chushak; Y. G.; Bartell, L. S.; *J. Phys. Chem B.*; 2003; 107, 3747.
6. Mulvaney, P.; *Langmuir*; 1996; 12, 788.
7. Link, S., Wang, Z. L. and El-Sayed, M. A.; *J. Phys. Chem. B*; 1999; 103, 3529.
8. Rodríguez-González, B., Sánchez-Iglesias, A., Giersig, M. and Liz-Marzán, L. M., *Faraday Discuss.*; 2004; 125, 133.
9. Liz-Marzán, L. M., *Mater. Today*; 2004; 7, 26.
10. Cao, E., Schatz, G. C. and Hupp, J. T., *J. Fluoresc.*; 2004; 14, 331.
11. Liz-Marzán, L. M. and Mulvaney, P.; *J. Phys. Chem. B*; 2003; 107, 7312.
12. Mulvaney, P. and Underwood, S.; *Langmuir*; 1994; 10, 3427.
13. Ung, T., Dunstan, D., Giersig, M. and Mulvaney, P.; *Langmuir*; 1997; 13, 1773.
14. Liz-Marzán, L. M. and Mulvaney, P.; *New J. Chem.*; 1998; 22, 1285.
15. Mallin, M. P. and Murphy, C. J.; *Nano Lett.*; 2002; 2, 1235.
16. Mulvaney, P., Giersig, M. and Henglein, A.; *J. Phys. Chem.*; 1993; 97, 7061.
17. Rivas, L., Sánchez-Cortés, S., García-Ramos, J. V. and Morcillo, G.; *Langmuir*; 2000; 16, 9722.
18. Srnova'-S' loufova', I., Lednický', F., Gemperle, A. and Gemperlova', J.; *Langmuir*; 2000; 16, 9928.
19. Schierhorn, M. and Liz-Marzán, L. M.; *Nano Lett.*; 2002; 2, 13.
20. Sun, Y. and Xia, Y.; *Adv. Mater.*; 2004; 16, 264.
21. Sun, Y., Wiley, B., Li, Z.-Y. and Xia, Y.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2004; 126, 9399.
22. Turkevich, J., Stevenson, P. C. and Hillier, J.; *Discuss. Faraday Soc.*; 1951; 55.
23. Srnova'-S' loufova', I., Vlc'kova', B., Bastl, Z. and Hasslett, T. L.; *Langmuir*; 2004; 20, 3407.
24. Sun, Y. and Xia, Y.; *Nano Lett.*; 2003; 2, 481.
25. Oldenburg, S. J., Jackson, J. B., Westcott, S. L. and Halas, N. J.; *Appl. Phys. Lett.*; 1999; 75, 2897.
26. Jana, J. R., Gearheart, L. and Murphy, C. J.; *Adv. Mater.*; 2001; 13, 1389.
27. Pérez-Juste, J., Liz-Marzán, L. M., Carnie, S., Chan, D. Y. C. and Mulvaney, P.; *Adv. Funct. Mater.*; 2004; 14, 571.
28. Jin, R. C., Cao, Y. W., Mirkin, C. A., Kelly, K. L., Schatz, G. C. and Zheng, J. C.; *Science*; 2001; 294, 1901.
29. Malikova, N., Pastoriza-Santos, I., Schierhorn, M., Kotov, N. A. and Liz-Marzán, L. M.; *Langmuir*; 2002; 18, 3694.
30. Malinowski, E. R., *Factor Analysis in Chemistry*, 3rd edn.; Wiley, New York; 2002.

