

Síntesis y caracterización de partículas de oro

C. Fernando-Marquez^{*a}, L. Bazan-Diaz^b and J. Reyes-Gasga^a

^a Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito de la Investigación Científica s/n, Cd. Universitaria, Coyoacán 04510, Ciudad de México, México.

^b Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Cd. Universitaria, Coyoacán 04510, Ciudad de México, México

* marquezfer1560@gmail.com; jreyes@fisica.unam.mx,

Nanoparticles of gold synthesized by the polyol method

C. Fernando-Marquez^{*a}, L. Bazan-Diaz^b and J. Reyes-Gasga^a

ABSTRACT

Control of the size and shape of nanoparticles during their synthesis is very important and challenging. A liquid phase synthesis route to obtain finely divided metals from their oxides, hydroxides or salts in polyalcohols has been named "the polyol method". This consists of preparing metallic powders using a liquid organic compound that acts as a solvent for the solid precursor and as a reducing agent. It is a unique chemical method for the preparation of a wide variety of nanoparticles and it is used in important technological fields. Agglomerated and Non-agglomerated particles with well defined shape, narrow size distribution and controlled size are obtained as colloidal dispersions. The method offers many advantages: ease of use, low cost, controllable and reproducible, and, most importantly, scalability. The results in the synthesis of gold nanoparticles obtained with this method are presented in this work.

Keywords: Synthesis; Nanoparticles; Polyol method; Shape; Size.

RESUMEN

El control del tamaño y la forma de las nanopartículas durante su síntesis es muy importante y desafiante. Una ruta de síntesis en fase líquida para obtener partículas de metales a partir de sus óxidos, hidróxidos o sales en polialcoholes recibe el nombre de "el método de polioli". Este consiste en la preparación de polvos metálicos utilizando un compuesto orgánico líquido que actúa como disolvente del precursor sólido y como agente reductor. Es un método químico útil en la preparación de una gran variedad de nanopartículas que pueden usarse en campos tecnológicos importantes. Se obtienen partículas mono- y poli-dispersadas con forma bien definida, distribución de tamaño estrecha, tamaño controlado como dispersiones coloidales y aglomerados. El método ofrece muchas ventajas: facilidad de uso, bajo costo, controlable y reproducible y, lo que es más importante, escalabilidad. En este trabajo presentamos los resultados obtenidos con este método en la síntesis de nanopartículas de oro.

Palabras Clave: Síntesis, Nanopartículas; Método de polioli; Forma; Tamaño.

INTRODUCCIÓN

Uno de los objetivos en la síntesis de nanopartículas (NPs) metálicas ha sido la preparación de sistemas dispersos en las que todas las partículas tengan un tamaño lo más uniforme posible (sólidos monodispersos). Esto se puede lograr en algunos casos mediante el crecimiento de NPs controlado a partir de un medio líquido (el método de

polioli). Entre los diferentes métodos para sintetizar NPs en solución, uno entre los que se puede emplear fácilmente es el "proceso de polioli" [1-2]. En este método básicamente se realiza la reducción química mediante agentes reductores orgánicos e inorgánicos comúnmente utilizados (polialcoholes o polioles, citrato de sodio, ascorbato, borohidruro de sodio (NaBH_4), reactivo de Tollens, N, N-

dimetilformamida (DMF)). Estos agentes reductores reducen el Au^{3+} y conducen a la formación de Au metálica (Au^0) [3]. Además, mediante el método de poliol se tiene un control preciso de la estructura, la naturaleza química y la morfología de las partículas. Específicamente, en la síntesis por el método de poliol, se utiliza un compuesto orgánico, “un poliol”, que es 1,2 dioles o eter glicoles, la cual tiene la función de actuar como un agente reductor y protector [4].

Una de las razones para la implementación de este método en la síntesis de NPs es que es un proceso rápido y factible. Requiere una cantidad pequeña de materia prima y minimiza la producción de residuos. Fiévet et al. (2018) [4] proporcionó una descripción completa del método, pero, a pesar del creciente interés en este método, sólo se han publicado pocas revisiones, ya sea con una descripción general [5-7] o dedicadas a metales específicos [8-10]. Recientemente, diferentes autores han reportado el uso de esta técnica con algunas variaciones en sus usos. Se han sintetizado NPs esféricas de Au [11], Ag [12], Pd [13] y Pt [14], inclusive en la síntesis de partículas de tamaño micrométrico en etilenglicol (EG) y en presencia de polivinilpirrolidona (PVP).

En este trabajo presentamos las partículas sintetizadas con tamaño nanométrico o micrométrico, con diferentes formas y morfologías, mediante la modificación del método del poliol.

MATERIALES Y METODO

Reactivos:

Etilenglicol (EG), polivinilpirrolidona (PVP, $M_w = 55,000$) (0.7M, en EG) y Ácido tetracloroáurico (III) (HAuCl_4) con 99.9 % de pureza (Sigma Aldrich), agua desionizada y etanol.

Procedimiento experimental

Las partículas de Au fueron obtenidas por síntesis química húmeda mediante la modificación al método del poliol [15,16]. Inicialmente, la solución de EG con 14 ml de PVP, $M_w = 55,000$ (0.7M, en EG) fue colocada en un baño de aceite previamente calentado a 180 °C durante 30 minutos bajo agitación magnética en un vial de 40 ml. Luego, la temperatura se incrementó hasta 200 °C e inmediatamente se añadió 1 ml solución de HAuCl_4 (0,25 mM, en EG) gota a gota a la solución de PVP, con agitación magnética vigorosa durante 10 minutos hasta que la solución adquiere un color marrón-naranja. La solución fue enfriada a temperatura ambiente y lavada mediante centrifugación a 4000 rpm con agua desionizada. Las partículas de oro fueron re-dispersadas en una solución de etanol/agua a razón de 1:1.

Las observaciones de SEM, análisis morfológico y estructural de las partículas se realizaron mediante un Microscopio Electrónico de Barrido JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope. Para la observación de las partículas por TEM, la solución se disolvió en etanol y se sónico durante 30 s. Se depositó una gota de la solución sobre una rejilla de cobre de malla 200.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las partículas de oro sintetizadas mediante el método de poliol a partir de una solución $\text{HAuCl}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -PVP-EG, presentaron formas triangulares, discos, plateletas, bipirámides, prismas hexagonales, tetraedros, decaedros con esquinas y bordes truncados tipo de Marks y de Ino. Se obtuvieron también nanoalambres y partículas con diversos grados de truncamiento.

La fig. 1a-b presenta partículas decaédricas y la fig. 1c-d presenta partículas tetraédricas. Se observa claramente el facetado que se produce durante el crecimiento. Las

partículas se desarrollan por facetas, truncamientos o cuñas adicionales que aumentan la estabilidad (fig. 1a-b y 1c-d). En la mayoría de los casos, la partícula presenta facetas en la dirección (111) (Fig. 1a-b y 1c-d), en la dirección (100) (Fig. 1b), y en algunos casos en la dirección (110) unidas por la superficie (111) (Fig. 1b).

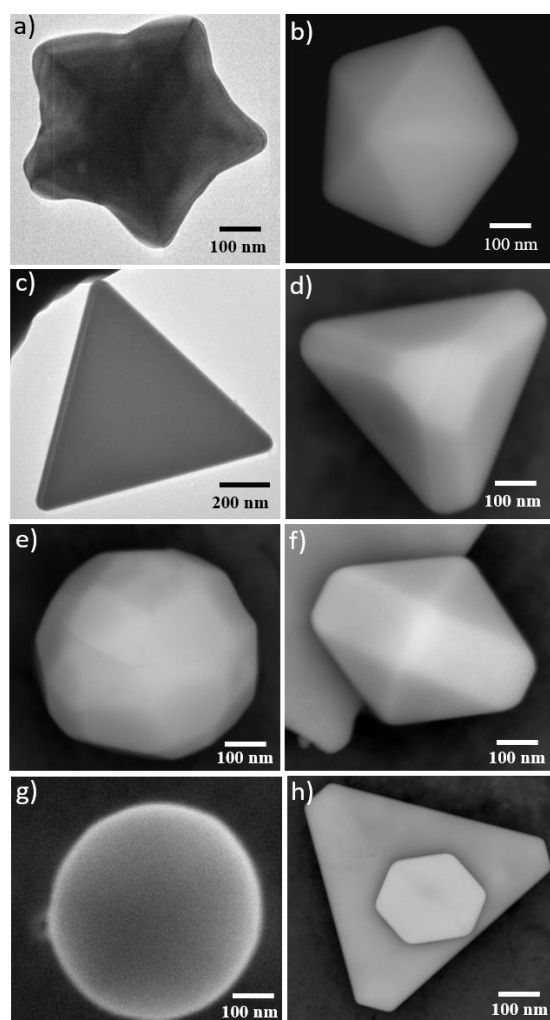
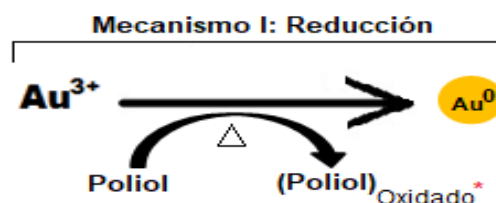


Fig. 1 Partículas de oro en forma de: Decaédrales. a) decaedro de Marks y b) decaedro de Ino. Tetraédricas: (c) no truncada y (d) truncada. Icosaedro y decaedro: e) icosaedro truncado, f) decaedro de Ino con crecimientos laterales. Las otras estructuras fueron: g) disco y h) prisma triangular (partícula grande) y hexagonal.

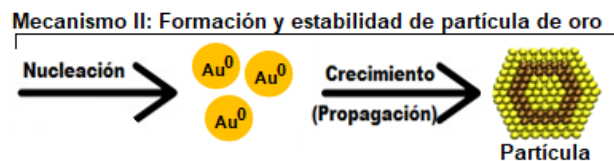
En diferentes partículas se observa truncamientos durante sus crecimientos. Este tipo de crecimiento fue reportado por Marks para la estructura decaédrica [17] (fig. 1a), y para partículas icosaedrales fue comentado por Yacaman et al. [18]. En el caso de las estructuras icosaedrales se presentan con y sin truncamiento [18] (Fig. 1e). Los icosaedros truncados en las esquinas tienen un crecimiento en las direcciones [100] [18-20].

Yacaman et al. [18] también reportaron estructuras decaédrales del tipo Ino (fig. 1a) [21], decaedro de Ino de varilla o largo (Fig. 1f) y, cuando la nano-varilla crece, se observan truncamientos a lo largo de los bordes. Además, a través de este método se ha logrado obtener partículas en forma de disco (Fig. 1g), y prismas triangulares y hexagonal (Fig. 1h).

Todas estas observaciones indican que en muchos casos las partículas crecen por dos mecanismos diferentes, lo que sucede cuando las nanopartículas están en el rango mesoscópico [18]. Inicialmente, el mecanismo (Esquema 1) consiste en la reducción de iones metálicos a átomos cero-valente, que inmediatamente actúan como centros de nucleación para dar lugar a la formación de agregados de átomos metálicos (clusters) que continúan creciendo a medida que se siguen agregando más átomos.



Esquema 1. Mecanismo I. Reducción de iones metálicos a átomos cero-valente.



Esquema 1. Mecanismo II. Nucleación y crecimiento de partícula de oro.

Después de la reducción de los iones Au^{3+} a Au^0 , se realiza la nucleación por colisiones entre los átomos de oro para formar clusters irreversibles o núcleos. Y finalmente, con la finalidad de disminuir la alta energía de su superficie, se llega a la etapa del crecimiento de los núcleos en el cual los átomos de oro individuales se depositan en la superficie de los núcleos para generar la partícula (Esquema 2). Cuando el proceso de nucleación y crecimiento ocurre, las nanopartículas son polidispersas; es decir, de distinto tamaño y forma [21]. Por otro lado, cuando el crecimiento es uniforme se favorece el tamaño de partícula y se obtienen partículas esferoides. En cambio, si el crecimiento es anisotrópico, se favorecen otras formas como nanobarras, nanocubos y nanoprismas [22] u otras formas (Fig. 3a). Es importante comentar que el mecanismo de crecimiento de estas partículas no se entiende por completo, razón por la cual este sigue siendo un tema de discusión.

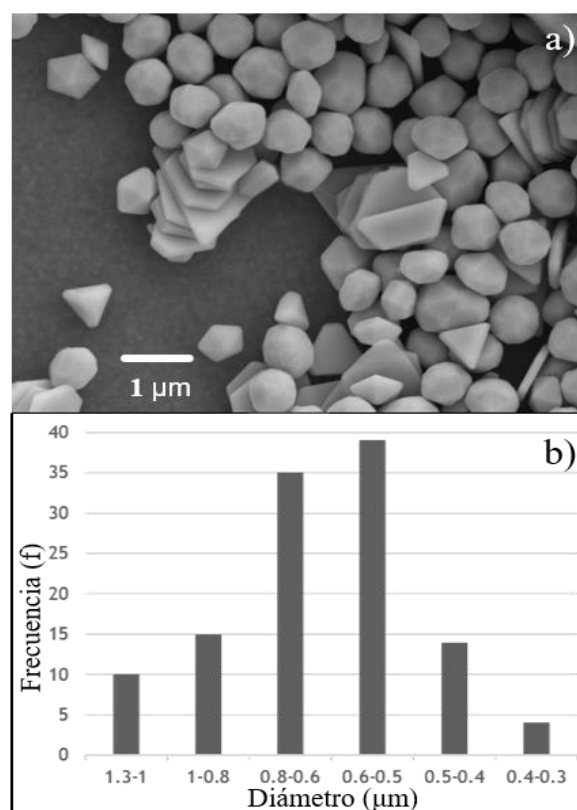


Fig. 3. a) Partículas obtenidas por el método poliol formando un sistema “coloidal”. Nótese la gran variedad de formas y tamaños. b) Histograma de distribución de tamaño.

En la síntesis por el método de poliol utilizado en este trabajo, en lugar de obtener partículas con una sola forma y un solo tamaño, se han obtenido mezclas de partículas con diversas formas y grados de truncamiento, conocida como coloide [23]. Un ejemplo del coloide obtenido es presentado en la Fig. 3a. En la distribución de tamaño registrado se observa que predominan las partículas en el rango de $0.8 - 0.5 \mu\text{m}$, aunque también se obtuvieron partículas de tamaños entre 30 nm y $1.3 \mu\text{m}$.

Es interesante hacer notar que las partículas triangulares (Fig. 4) presentan una modificación en su estructura de tal manera que se achatan en los vértices, lo que coincide con las observaciones realizadas por Mirkin et al [20].

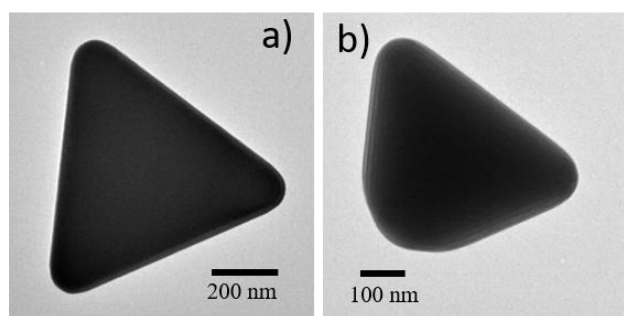


Fig. 4 Partículas de oro de forma triangular: a) triangular completa y b) cuasi-triangular.

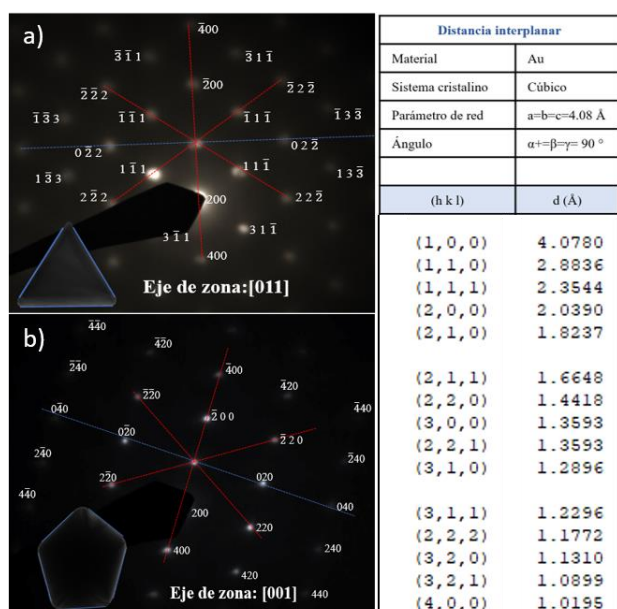


Fig. 5 Patrones de difracciones indexados en la dirección [011] y [001] de un cristal cúbico de oro.

Para complementar el análisis de las partículas obtenidas por el método de poliol comentado en este trabajo, se adquirieron patrones de difracción de electrones, específicamente en partículas triangular y decaedro. En la Fig. 5a-b se presentan el patrón de difracción de la partícula triangular orientada en el eje de zona [011] (Fig. 5a) y el patrón de difracción de una partícula decaedro en la dirección [001] (Fig. 5b). Todo esto confirma la obtención de las partículas de oro, con estructura cúbica fcc.

CONCLUSIONES

Las partículas de Au sintetizadas por el método coloidal usando el proceso de poliol presentaron tamaños desde micrómetros a nanómetros, en soluciones monodispersas y polidispersas. Se obtuvieron partículas decaedrales e icosaedrales, entre otras tantas formas. El procedimiento comentado en este trabajo indica la importancia de tomar en cuenta factores como: la temperatura, presión, tiempo de síntesis, ya que estos parámetros contribuyen al crecimiento de una estructura. Está claro que aún queda por delante muchos desafíos en esta área de síntesis, tanto en la parte experimental como en la parte teórica.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo técnico de parte de Samuel Tehuacanero Cuapa, Samuel Tehuacanero Nuñez, Roberto Hernández, Diego Quiterio. También agradecemos al Dr. Gilberto Mondragón Galicia por las facilidades en el uso del microscopio electrónico del ININ. Este trabajo forma parte del proyecto doctoral de CFM en el Programa de Posgrado de Ciencias e Ingeniería de Materiales de la UNAM.

REFERENCIAS

- [1] Ammar, S., Fiévet, F. (2020) "Polyol Synthesis: A Versatile Wet-Chemistry Route for the Design and Production of Functional Inorganic Nanoparticles" *Nanomaterials*, 10(6): 1-8.
- [2] Fiévet, F., Lagier, J. P., Figlarz, M. (1989) "Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and

Submicrometer Sizes by the Polyol Process” *MRS Bulletin*, 14(12):29–34.

[3] Wiley B., Herricks T., Sun Y., Xia Y. (2004) “Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Use of Chloride and Oxygen to Promote the Formation of Single-Crystal, Truncated Cubes and Tetrahedrons” *Nano Letters*, 4(9): 1733–1739.

[4] Fiévet, F., Ammar-Merah, S., Brayner, R., Chau, F., Giraud, M., Mammeri, F., J. Peron, J.-Y. Piquemal, L. Sicard, Viau, G. (2018) “The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions” *Chemical Society Reviews*, 47(14): 5187–5233.

[5] Dong, H., Chen, Y.-C., Feldmann, C. (2015) “Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements” *Green Chemistry*, 17(8): 4107–4132.

[6] Fiévet F., Brayner R. (2013) “in Nanomaterials: A Danger or a Promise? A Chemical and Biological Perspective” ed. R. Brayner, F. Fiévet and T. Coradin, Springer-Verlag, London.

[7] Park J., Joo J., Soon G. K., Jang Y., Hyeon T., (2007) “Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals” *Angew Chem., Int. Ed.*, 46: 4630–4660.

[8] Toneguzzo P., Viau G., Fiévet F. (2006) “in *Handbook of Advanced Magnetic Materials, Fabrication and Processing*” ed. Y. Liu, D. J. Sellmyer and D. Shindo, Springer, New York, vol. 3.

[9] Fiévet F. (2000) “in *Fine Particles, Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*” ed. T. Sugimoto, New York, Surfactant.

[10] Wiley B., Sun Y., Mayers B., Xia Y. (2005) “Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanostructures: The Case of Silver” *Chemistry - A European Journal*, 11(2): 454–463.

[11] Silvert P. (1995) “Synthesis of monodisperse submicronic gold particles by the polyol process” *Solid State Ionics*, 82(1-2):53–60.

[12] Ducamp-Sanguesa, C., Herrera-Urbina, R., Figlarz, M. (1992) “Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape” *Journal of Solid State Chemistry*, 100(2): 272–280.

[13] Ducamp-Sanguesa C., Herrera Urbina R., Figlarz M. (1993) “Fine palladium powders of uniform particle size and shape produced in ethylene glycol” *Solid State Ionics*, 63-65: 25–30.

[14] Bonet F., Delmas V., Grugeon S., Herrera Urbina R., Silvert P.Y., Tekaiia-Elhsissen K. (1999) “Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol” *Nanostructured Materials*, 11(8): 1277–1284.

[15] Fiévet F., Langier J., Blin B., Beaudoin B., Figlarz M. (1989) “Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles” *Solid State Ionics* 32.33:198-205.

[16] Santiago U., Velazquez-Salazar J., Sanchez J. E., Ruiz-Zepeda F., Ortega J. E., Reyes-Gasga J., Bazan-Diaz L., Bentacourt I., Rauch E. F., Veron M., Ponce A., Jose-Yacaman M. (2016) “A stable multiply twinned decahedral gold nanoparticle with barrel-like shape” *Surface Science* 644: 80-85.

[17] Marks, L. D. (1985) “Particle size effects on Wulff constructions” *Surface Science*, 150(2):358–366.

[18] Mariscal, M. M., Velázquez-Salazar, J. J., Yacaman, M. J. (2012) “Growth mechanism of nanoparticles: theoretical calculations and experimental results” *Cryst. Eng.Comm*, 14(2): 544–549.

[19] Barnard A. S. (2010) “Modelling of nanoparticles: approaches to morphology and evolution” *Reports on Progress in Physics*, 73(8):086502 (52pp).

[20] Chui Y. H., Rees R. J., Snook I. K., O'Malley B., Russo S. P. (2006) “Topological characterization of crystallization of gold nanoclusters” *The Journal of Chemical Physics*, 125(11): 114703 (5pp).

[21] Pierre, A (2002) “Introduction to sol-gel processing” Kluwer Academic Publishers: Norwell, 101-156.

[22] Pong, B.; Elim, H.; Chong, J.; Ji, W.; Trout, B.; Lee, J. Y (2007) “New insights on the nanoparticle growth mechanism in the citrate reduction of gold (III) salt: formation of the Au nanowire intermediate and its nonlinear optical properties” *Journal of Physical Chemistry C*, 111: 6281-6287.

[23] Mirkin C. A., Millstone J. E., Hurst S. J., Métraux G. S., Cutler J. I. (2009) “Colloidal Gold and Silver Triangular Nanoprism” *Small* 5(6), 646-664.