



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
ÓPTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
QUIMICA**

**PRESENTA**

**Ana Laura Santiago Ramírez**



**CIUDAD DE MÉXICO**

**2016**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor: Silvia Elena Castillo Blum**  
**VOCAL:**                           **Profesor: Margarita Chávez Martínez**  
**SECRETARIO:**               **Profesor: Jorge Alejandro Reyes Esqueda**  
**1er. SUPLENTE:**           **Profesor: Gustavo Tavizón Alvarado**  
**2° SUPLENTE:**               **Profesor: Rodolfo Zanella Specia**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM;  
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO,  
UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

\_\_\_\_\_

**Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

\_\_\_\_\_

**Dr. Rodolfo Zanella Specia**

**SUSTENTANTE:**

\_\_\_\_\_

**Ana Laura Santiago Ramírez**

## AGRADECIMIENTOS

---

Al Dr. Jorge Alejandro Reyes por dirigir esta tesis, por la confianza y por su apoyo.

Al Dr. Rodolfo Zanella por permitirme desarrollar parte de este trabajo en su laboratorio y por todas las atenciones.

A los miembros de mi jurado por la revisión de esta tesis y por sus acertados comentarios.

A la Dra. Ma. Beatriz de la Mora por sus valiosísimas aportaciones, por su tiempo y por su amistad.

Al Dr. Juan Carlos Durán por tomarse el tiempo de leer este trabajo y por sus observaciones.

Al Fis. Roberto Hernández Reyes del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física por los análisis de TEM.

A Diego Quiterio Vargas por su apoyo en la preparación de muestras para TEM.

A mis compañeros del CCADET, a Antonio, Alberto y Viridiana, por el apoyo proporcionado en todo momento.

A Roberto por su ayuda y por hacer que mi estancia en el Instituto de Física fuera tan agradable y divertida.

Al proyecto PAPIIT-UNAM 117116 por el financiamiento para el desarrollo de este trabajo.

A mi familia por su invaluable apoyo durante toda mi formación académica.  
Gracias por confiar en mí y porque sin ustedes no habría podido concluir este  
trabajo.

A mis amigos por su ayuda franca, por creer en mí y por el tiempo compartido.

<b>Resumen</b> .....	1
<b>1. Antecedentes</b> .....	2
1.1 Nanomateriales.....	2
1.2 Nanopartículas.....	6
1.2.1 Nanopartículas metálicas.....	8
1.2.2 Nanopartículas de oro.....	9
1.3 Sistemas coloidales.....	11
1.4 Estabilidad de las dispersiones coloidales.....	13
1.4.1 Estabilización electrostática.....	14
1.4.2 Estabilización estérica.....	17
1.4.3 Estabilización electro-estérica.....	18
1.5 Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas.....	18
1.6 Métodos de síntesis de nanopartículas.....	22
1.6.1 Síntesis de NPs coloidales de oro esféricas.....	24
1.6.2 Síntesis de nanopartículas de oro anisotrópicas.....	25
1.7 Técnicas de caracterización en nanopartículas metálicas.....	27
1.7.1 Microscopía electrónica de transmisión.....	27
1.7.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS).....	28
1.7.3 Espectroscopía UV-Visible.....	29
1.7.4 Espectroscopía de energía dispersiva (EDS).....	30
<b>2. Objetivos</b> .....	31
2.1 Objetivo general.....	31
2.2 Objetivos particulares.....	31
<b>3. Desarrollo experimental</b> .....	32
3.1 Síntesis de nanopartículas esféricas.....	32
3.1.1 Efecto de la concentración del agente reductor NaBH <sub>4</sub> .....	34
3.1.2 Efecto de la concentración de HAuCl <sub>4</sub> .....	34
3.1.3 Influencia del estabilizante y su concentración.....	35
3.1.3.1 Citrato de sodio como estabilizante.....	35
3.1.3.2 CTAB como estabilizante.....	35

3.1.4 Efecto del pH.....	36
3.2 Síntesis de nanobarras de oro.....	36
3.2.1 Efecto de la concentración de H <sub>Au</sub> Cl <sub>4</sub> .....	37
3.3 Técnicas de caracterización.....	38
<b>4. Resultados y discusión.....</b>	<b>41</b>
4.1 Caracterización morfológica y estructural de NPs esféricas.....	41
4.1.1 Efecto de la concentración del agente reductor.....	41
4.1.1.1 Microscopía electrónica de transmisión.....	41
4.1.1.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS).....	44
4.1.2 Efecto de la concentración de H <sub>Au</sub> Cl <sub>4</sub> .....	46
4.1.2.1 Microscopía electrónica de transmisión.....	46
4.1.2.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS).....	48
4.1.3 Agente estabilizante citrato de sodio.....	50
4.1.3.1 Microscopía electrónica de transmisión.....	50
4.1.3.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS).....	52
4.1.4 Agente estabilizante CTAB.....	56
4.1.4.1 Microscopía electrónica de transmisión.....	56
4.1.4.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS).....	58
4.1.5 Efecto del pH.....	60
4.1.5.1 Microscopía electrónica de transmisión.....	60
4.1.5.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS).....	63
4.2 Espectroscopía de absorción UV-visible.....	66
4.2.1 Efecto de la concentración del agente reductor.....	66
4.2.2 Efecto de la concentración de H <sub>Au</sub> Cl <sub>4</sub> .....	69
4.2.3 Agente estabilizante citrato de sodio.....	72
4.2.4 Agente estabilizante CTAB.....	79
4.2.5 Efecto del pH.....	85
4.3 Nanopartículas anisotrópicas.....	91
4.3.1 Microscopía electrónica de transmisión.....	91
4.3.2 Espectroscopía de absorción UV-visible.....	95
4.4 Caracterización elemental.....	99
<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>101</b>
<b>6. Referencias.....</b>	<b>103</b>

Las nanopartículas (NPs) coloidales de oro tienen aplicaciones en áreas tan diversas como catálisis, medicina, óptica, energía y para desarrollo de sensores, entre otros. Debido a sus múltiples aplicaciones y sobresalientes propiedades químicas y físicas existe un interés cada vez mayor en el estudio de sus métodos de síntesis. Entre los diversos métodos, el más común es la reducción de una sal metálica mediante un agente reductor. A pesar de ser extensamente usado aún hace falta información sobre los efectos de muchos de los parámetros involucrados en la formación de las NPs, y su influencia en las propiedades morfológicas y ópticas de las NPs. Esta tesis es un esfuerzo por comprender mejor algunos de los parámetros que afectan la preparación de NPs de oro mediante el método de reducción de  $\text{HAuCl}_4$  con  $\text{NaBH}_4$ . Los parámetros evaluados fueron: concentración del agente reductor, concentración del precursor  $\text{HAuCl}_4$ , concentración de agentes estabilizantes: citrato de sodio y CTAB, y efecto del pH.

Dada la importancia de las NPs coloidales de oro y la necesidad de tener un adecuado control sobre sus propiedades morfológicas y ópticas. En esta tesis se presentó un estudio de los efectos de los parámetros antes expuestos en el desarrollo final de la geometría y propiedades ópticas relacionadas con la resonancia de plasmón de superficie de NPs obtenidas mediante reducción química. Así mismo se realizó un estudio de estabilidad temporal. Se encontraron condiciones óptimas para la obtención de NPs de tamaños pequeños y distribución de tamaño estrecha, así como adecuada respuesta plasmónica. El conocimiento generado ayuda a una mejor comprensión de los procesos de nucleación y envejecimiento de estos coloides.

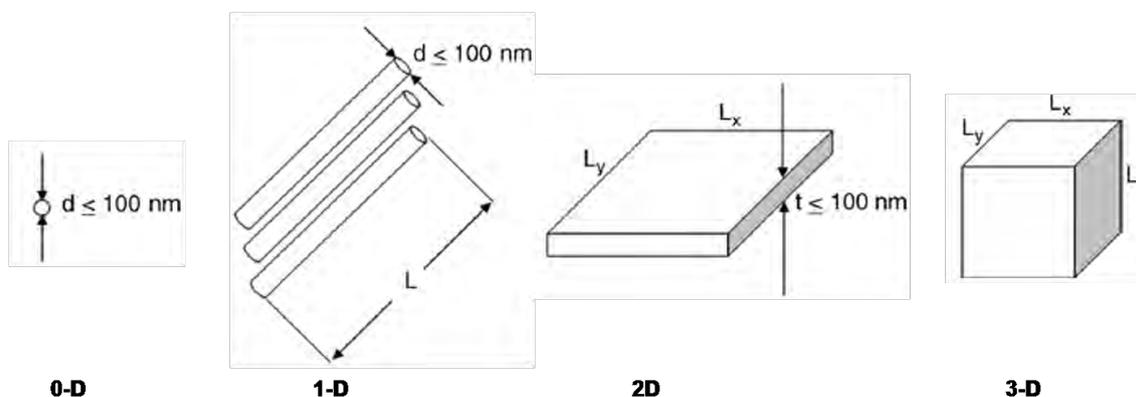
### 1.1 Nanomateriales

Un nanomaterial es un material en el que al menos una de sus dimensiones se encuentra en el intervalo de 1 a 100 nm (1 nanometro (nm) =  $10^{-9}$  m), y exhibe propiedades nuevas relacionadas con su escala.<sup>1-3</sup> Estos materiales representan una transición entre los átomos, las moléculas, y los sólidos macroscópicos.

La gran variedad de nanomateriales que se han obtenido en las últimas décadas, ha propiciado el surgimiento de un nuevo lenguaje para nombrarlos. En 2007 Pokropivny y Skorokhod<sup>4</sup> propusieron un esquema de clasificación en el que se incluye a los materiales de dimensión cero (0-D), de una dimensión (1-D), dos dimensiones (2-D) y tres dimensiones (3-D). Esta clasificación se basa en el número de dimensiones que no están confinadas en la escala nanométrica, de tal forma que los materiales 0-D no poseen ninguna dimensión mayor a 100 nm, en los materiales 1-D, 2-D y 3D una, dos y tres de sus dimensiones, respectivamente, se encuentran fuera de la escala nanométrica. Las nanopartículas (NPs), que son de nuestro interés, son materiales de dimensión cero, los nanotubos<sup>5</sup> y los nanohilos<sup>6</sup> son ejemplos de materiales de 1-D. Las nanopelículas<sup>7</sup> y las nanoparedes<sup>8</sup> son materiales de 2-D. Los materiales 3-D son materiales macroscópicos con tamaño de grano nanométrico<sup>9</sup> (figura 1.1).

La importancia de los nanomateriales se debe a que sus propiedades químicas y físicas cambian considerablemente con respecto a las observadas en los materiales a nivel macroscópico, y son fuertemente dependientes de parámetros que son irrelevantes en la escala macroscópica, como el tamaño, la forma, la relación superficie/volumen y el medio en el que se encuentran. Entre las propiedades que se ven afectadas y que han despertado gran interés por la amplia gama de posibles aplicaciones, se encuentran las propiedades ópticas,<sup>10</sup>

magnéticas,<sup>11</sup> químicas,<sup>12</sup> mecánicas, eléctricas y térmicas.<sup>7</sup> Es por esto que en las últimas décadas se ha incrementado el interés en desarrollar y optimizar métodos de síntesis que permitan tener un mayor control sobre la forma, tamaño y composición de los sistemas nanométricos.

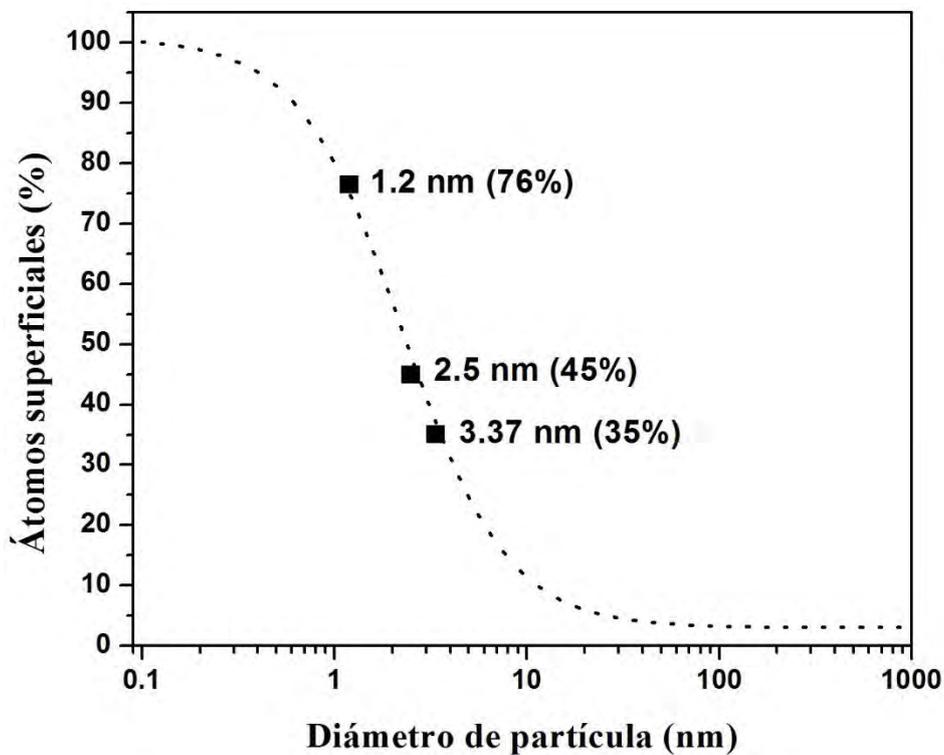


**Figura 1.1 Clasificación de nanomateriales propuesta por Pokropivny y Skorokhod con base a sus dimensiones.**

Las aplicaciones basadas en las propiedades de los nanomateriales en general, son muy variadas e incluyen áreas de investigación tan diversas como: química, física, ingeniería, ciencia de los materiales, medicina y biología molecular. Muchos de los trabajos de investigación sobre potenciales aplicaciones se han desarrollado en catálisis,<sup>13</sup> abatimiento de la contaminación atmosférica y del agua<sup>14</sup>, láseres,<sup>15</sup> sensores y biosensores,<sup>16</sup> sistemas más eficientes para el almacenamiento de energía y avances en medicina para el tratamiento y detección de cáncer,<sup>17</sup> entre otras.

Brevemente diremos que hay dos tipos de efectos que nos ayudan a entender el comportamiento de estos materiales, por un lado, se encuentran los efectos superficiales y por el otro los efectos cuánticos.<sup>18</sup> Los primeros se deben a que el área superficial, y por lo tanto la energía superficial, son despreciables cuando la partícula es grande, pero llegan a ser significativos para partículas muy pequeñas. A medida que disminuyen las dimensiones del material, un mayor porcentaje de átomos se encuentra en la superficie de éste, es decir, un nanomaterial posee una mayor fracción de átomos superficiales por unidad de volumen,<sup>19</sup> como puede verse en la figura 1.2. Las moléculas, o átomos, superficiales poseen un entorno químico diferente al que presentan las

moléculas en el interior del material, por lo que unas y otras experimentan diferentes fuerzas intermoleculares y estas diferencias son las responsables del incremento en la energía superficial.<sup>20</sup> Los átomos superficiales están menos coordinados, forman menos enlaces y son menos estables que los que se encuentran en el interior del material. Los átomos en los vértices son los menos saturados y los más inestables, por lo cual exhiben una alta afinidad para formar enlaces o adsorber moléculas, seguidos por los átomos de las aristas y los que se encuentran en los planos.<sup>1,18</sup> Como consecuencia de esto, los materiales nanométricos presentan una mayor reactividad química<sup>13</sup> y una disminución en su punto de fusión.<sup>21</sup>



**Figura 1.2. Dependencia del porcentaje de átomos superficiales con respecto al diámetro de cúmulos de paladio.<sup>22</sup>**

Por otro lado, la disminución de tamaño trae como consecuencia el surgimiento de efectos cuánticos. Cuando el tamaño de un sistema físico llega a ser comparable con la longitud de onda de la partícula con la que interacciona, el comportamiento de las partículas es descrito de una mejor manera por las reglas de la mecánica cuántica. En la escala nanométrica, los sistemas se comportan

como un pozo de potencial en el que los electrones se encuentran confinados, de tal forma que sus niveles de energía son discretos.<sup>1</sup>

La estructura electrónica de un sistema depende de forma proporcional al número de átomos que lo componen. Los sólidos macroscópicos pueden considerarse como el resultado del traslape de un número muy grande de orbitales atómicos para obtener un gran número de orbitales moleculares, en donde la separación entre un estado de energía y otro es muy pequeña, por lo que se obtiene una banda casi continua de estados de energía. Cada uno de los átomos del material contribuye con su estado atómico a la banda tal que, aunque el ancho de la banda incrementa ligeramente cuando se adicionan más átomos, la densidad de estados dentro de una banda es básicamente proporcional al número de átomos<sup>3,18</sup>.

El espaciamiento entre niveles de energía ( $\delta$ ) para un nanomaterial está dado por:<sup>23</sup>

$$\delta = \frac{4 E_F}{3 N} \quad (1.1)$$

donde  $N$  es el número de electrones de conducción y  $E_F$  es la energía de Fermi, dada por:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (1.2)$$

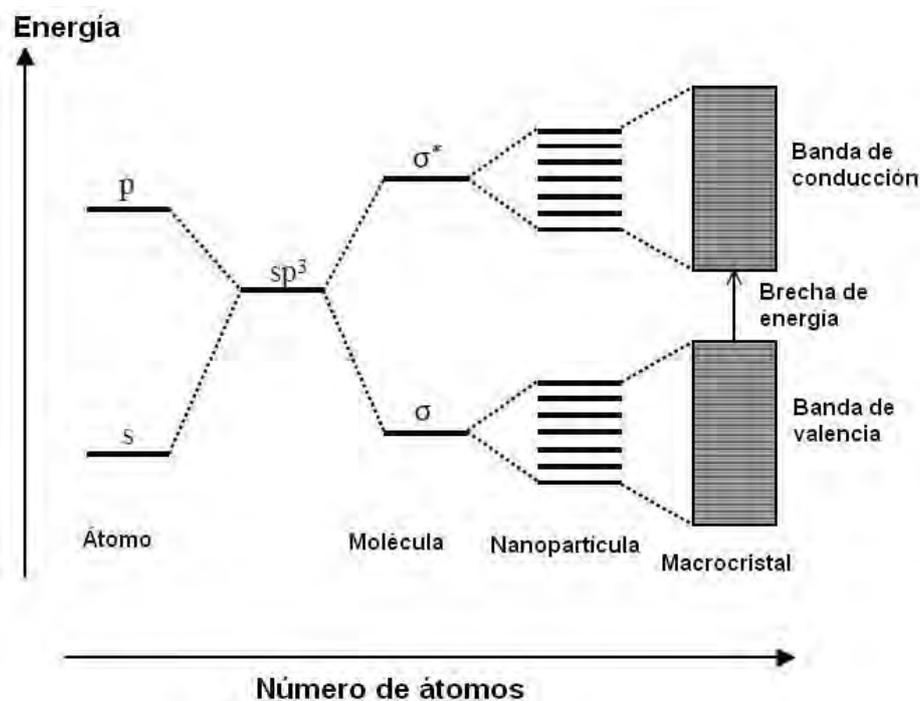
donde  $m$  es la masa del electrón,  $n$  es la densidad de electrones y  $\hbar$  es la constante de Plank.

De la ecuación 1.1 se puede ver que:

$$\delta \sim \frac{1}{V} \sim \frac{1}{d^3} \quad (1.3)$$

Por lo tanto, conforme el tamaño de una partícula disminuye la separación entre niveles de energía aumenta. Como consecuencia de esto, la estructura electrónica de un sistema nanométrico es intermedia entre los niveles discretos de un átomo o una molécula, y la estructura de bandas de un sólido

macroscópico. Dichos niveles de energía son discretos, pero su densidad es mayor y su espaciamiento más pequeño que los correspondientes a un átomo o una molécula, como se esquematiza en la figura 1.3.



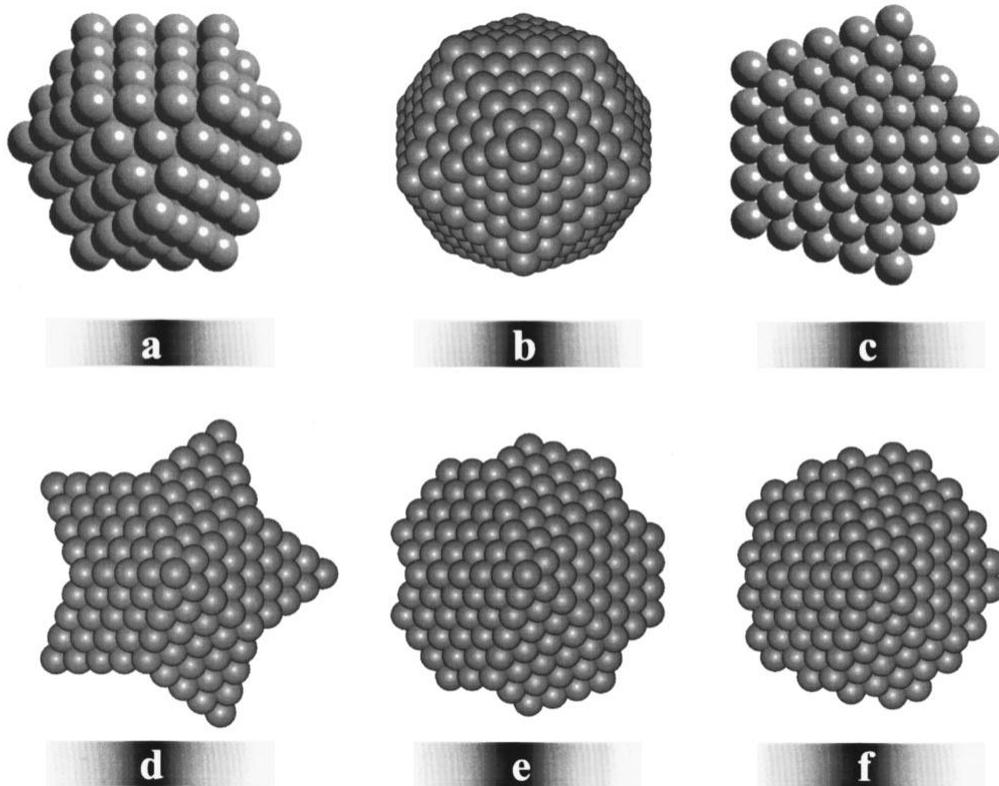
**Figura 1.3. Niveles de energía electrónica de un átomo, una molécula, una nanopartícula y un macrocristal.<sup>1</sup>**

Dada la importancia de los nanomateriales en este trabajo se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas (NPs) de oro buscando tener control sobre la forma y el tamaño de éstas. Es por esto que de aquí en adelante haremos referencia principalmente a este tipo de materiales.

## 1.2 Nanopartículas

Las NPs son agregados de átomos o moléculas de un número aproximado de entre 10 y 1 millón de constituyentes y no tienen tamaño ni configuración fija, ya que existen diferentes arreglos geométricos (isómeros) para un número determinado de constituyentes.<sup>24</sup> Es conocido que NPs metálicas de algunos pocos nanómetros muestran diferentes motivos estructurales, tales como icosaedros, octaedros, cuboctaedros, decaedro, etc., dependiendo de su tamaño, composición y condiciones energéticas<sup>25</sup> (figura 1.4).

Los átomos o moléculas que constituyen las NPs están enlazados por fuerzas que pueden ser metálicas, covalentes, iónicas, enlaces de hidrógeno o fuerzas de van der Waals.<sup>2</sup>



**Figura 1.4 Principales tipos de nanopartículas observadas en la escala nanométrica correspondientes a un a) cuboctaedro, b) icosaedro, c) decaedro regular, d) decaedro estrella, e) decaedro de Marks, y f) decaedro redondeado.<sup>23</sup>**

Al igual que el resto de los sistemas nanométricos, las NPs pueden ser de diferentes materiales: cerámicos, metálicos, semiconductores, polímeros o una combinación de estos. Además de que pueden ser monocristalinas, policristalinas o amorfas.

Hay otras terminologías usadas comúnmente para describir algunos “subgrupos” de nanopartículas, por ejemplo, si las NPs son monocristales nos referimos a ellas como nanocristales. Como ya mencionamos, las NPs tienen una gran área superficial, sin embargo, hay un tamaño límite en el que domina la superficie sobre el volumen. Cuando las NPs tienen un tamaño menor o igual a dicho

tamaño límite se denominan nanocúmulos (*clusters*). Para el caso de oro ese tamaño mínimo es de 2.6 nm de diámetro.<sup>24</sup>

Las NPs pueden ser sintetizadas, o existir de forma natural, en diferentes medios, en fase sólida, líquida o gaseosa. El entorno en que pueden encontrarse es muy diverso, las hay desde aquellas que se encuentran depositadas sobre un sustrato como un material semiconductor,<sup>12</sup> aquellas que se encuentran en matrices de vidrio;<sup>19</sup> e incluso las podemos encontrar en disolución, en disolventes orgánicos o en medio acuoso.<sup>26</sup> Particularmente son de nuestro interés estas últimas, conocidas también como dispersiones coloidales o nanopartículas coloidales.

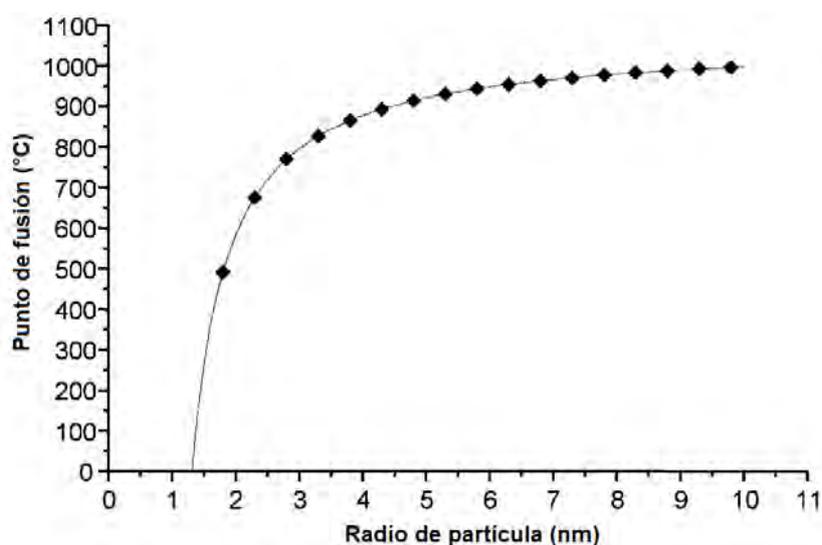
### **1.2.1 Nanopartículas metálicas**

Las nanopartículas metálicas son de gran interés para la comunidad científica debido a sus aplicaciones en ciencias biomédicas y en ingeniería. Estos materiales pueden ser sintetizados y modificados químicamente con diferentes grupos funcionales que permiten su conjugación con anticuerpos, ligantes y drogas de interés, para aplicaciones biotecnológicas, separación magnética, y preconcentración de analitos objetivos, administración dirigida de fármacos, entre otros.

Una de las características más sobresalientes de las NPs metálicas, específicamente NPs de Au y Ag, es que presentan absorción y dispersión óptica intensa en la región del espectro visible, a menudo con coeficientes de extinción 100 000 veces más intensos que los correspondientes a moléculas de colorantes orgánicos.<sup>17</sup> Las aplicaciones basadas en las propiedades ópticas de las NPs metálicas son muy diversas y muy estudiadas. Mientras que la composición de la partícula se mantenga constante, el máximo de extinción de la resonancia de plasmón se puede desplazar algunos cientos de nanómetros al cambiar la forma y la orientación del campo incidente, es decir, en contraste con los sistemas moleculares, las propiedades ópticas lineales de NPs metálicas se pueden modificar de manera significativa sin alterar la composición química.

### 1.2.2 Nanopartículas de oro

El oro es uno de los metales que más ha fascinado a la humanidad desde su descubrimiento, es conocido por ser un metal brillante que no se empaña y es el más maleable y dúctil de todos los metales. Con número atómico 79 y configuración electrónica  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$ , pertenece a la familia de los metales nobles, los cuales se caracterizan por su baja reactividad. Posee una estructura cúbica centrada en las caras (fcc) y una temperatura de fusión de  $1060\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, al igual que otros materiales conocidos, sus propiedades cambian drásticamente cuando sus dimensiones se reducen a la escala nanométrica. Por ejemplo, el punto de fusión de una nanopartícula de oro de  $10\text{ nm}$  de radio es de aproximadamente  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  y disminuye a aproximadamente  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  cuando el radio de la nanopartícula es de  $2\text{ nm}$  (figura 1.5).<sup>27</sup>



**Figura 1.5 Punto de fusión de NPs de oro en función del radio.**<sup>27</sup>

El uso del oro en la obtención de NPs se remonta a los romanos, quienes sin saberlo desarrollaron métodos empíricos para colorear vidrio con NPs de oro y plata. Uno de los ejemplos más conocidos es la copa de Licurgo que data del siglo IV D. C. y que hoy en día se encuentra en el Museo Británico. Ésta posee la característica de cambiar de color, cuando es iluminada con luz reflejada se ve verde pero cuando la luz es transmitida a través del vidrio se ve roja, como se muestra en la figura 1.6. Se ha encontrado que el vidrio contiene nanocristales de oro y plata de aproximadamente  $70\text{ nm}$ , lo que da a la copa su color especial.<sup>28</sup>



**Figura 1.6 Copa de Licurgo vista con luz transmitida y con luz reflejada.**

En 1857 Michael Faraday<sup>29</sup> llevó a cabo un estudio sistemático de la síntesis de oro coloidal en solución acuosa y planteó que el color del vidrio de los romanos, así como el de sus coloides, se debía a partículas de oro finamente divididas, aunque en ese momento no contaba con evidencias cuantitativas que sustentaran tales afirmaciones. Fue hasta 1904 con los trabajos de J. C. Maxwell-Garnett que se desarrolló una descripción teórica relacionada con el color de las partículas nanométricas, y en 1908 Gustav Mie presentó un trabajo teórico riguroso sobre las propiedades ópticas de partículas metálicas esféricas de cualquier tamaño. Los coeficientes de extinción de NPs de oro obtenidos con la teoría de Mie resultaron ser comparables con los obtenidos experimentalmente. La teoría de Mie es aplicable a una gran variedad de sistemas, sus bases han sido adaptadas a partículas de diferentes formas, como cilindros y elipsoides.<sup>30</sup>

Una gran cantidad y variedad de trabajos se han llevado a cabo desde entonces para entender y explorar las propiedades de las NPs de oro. Un sistema ampliamente explorado es el de los sistemas coloidales con nanopartículas de oro que se discutirá más adelante.

Las NPs de oro son candidatas potenciales para aplicaciones en biomarcadores, sensores y recubrimientos ópticos debido a que presentan una Resonancia de

Plasmón de Superficie (RPS)<sup>†</sup> muy intensa en el espectro visible que es sensible a la forma, el tamaño, la distancia entre partículas y el medio en el que se encuentran. Aprovechando dichas propiedades, se ha desarrollado un proceso llamado ablación fototérmica para la obtención de imágenes y el tratamiento de cáncer. Este proceso consiste en emplear NPs de oro que absorben luz en la región del IR cercano, como nanoesferas huecas y nanobarras, que se adhieren al tejido canceroso y que al ser irradiadas con un láser de esta longitud de onda transforman la radiación incidente en energía térmica, lo que conlleva a la muerte celular por incremento de la temperatura. Se ha demostrado que las NPs de oro son efectivas tanto *in vivo* como *in vitro* en la obtención y destrucción de carcinoma humano y melanomas cancerígenos en ratones. Lo que se busca es que estos materiales presenten una absorción de RPS intensa, ajustable y estrecha que permita la absorción de luz de una longitud de onda específica.<sup>31,32</sup>

Asimismo, se ha visto que el oro como nanopartícula es excepcionalmente activo como catalizador, lo que contrasta marcadamente con el carácter de metal noble de su contraparte a granel. Las NPs de oro han mostrado ser muy buenos catalizadores en reacciones de oxidación de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas, en reacciones de hidroclicación de acetileno, adición de nucleófilos a acetileno, hidrogenación selectiva de enlaces N-O y, oxidación de alcoholes a ácidos y aldehídos. Una de las principales ventajas que presenta el oro frente a otros metales es que sus NPs son más estables y no se oxidan tan rápidamente cuando son expuestas al aire, como ocurre con NPs de metales como cobre que se recubren rápidamente con una película delgada de óxido.<sup>33</sup>

### 1.3 Sistemas coloidales

Los sistemas coloidales consisten en pequeñas partículas de una sustancia (fase dispersa o discontinua) distribuidas más o menos uniformemente a través de otra (medio de dispersión o fase continua).

---

<sup>†</sup> La RPS es una oscilación colectiva de los electrones que se encuentran en la superficie del metal y que surge de la interacción de éstos con una onda electromagnética incidente. La RPS se puede medir por espectroscopía UV-visible y se presenta como una banda de absorción en esta región del espectro. En secciones posteriores se profundizará sobre este tema.

El tamaño de las partículas coloidales se encuentra en el intervalo de 1  $\mu\text{m}$  ( $10^{-6}$  m) a 1 nm por lo que podemos considerar a las NPs dispersas en un medio líquido como un subgrupo de dichos sistemas. La característica distintiva de todos los sistemas coloidales es que el área de contacto entre las partículas dispersas y el medio de dispersión es relativamente grande, lo que implica que la región interfacial tiene un control significativo sobre las propiedades del coloide.<sup>34</sup> En la tabla 1.1 se presentan diferentes sistemas coloidales con sus correspondientes ejemplos.

**Tabla 1.1 Principales tipos de sistemas coloidales.**

<b>Fase dispersa</b>	<b>Medio de dispersión</b>	<b>Nombre técnico</b>	<b>Ejemplo</b>
Sólido	Gas	Aerosol	Humo
Líquido	Gas	Aerosol	Niebla
Sólido	Líquido	Sol o dispersión	Tinta de impresión
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, mayonesa
Gas	Líquido	Espuma	Crema batida
Sólido	Sólido	Dispersión sólida	Aleaciones
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Helado
Gas	Sólido	Espuma sólida	Espanja

Los sistemas coloidales se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Dispersiones coloidales: termodinámicamente inestables debido a su alta energía libre superficial y son sistemas irreversibles en el sentido de que no son fácilmente reconstituidos después de la separación de fases.
- Soluciones reales de material macromolecular: están constituidas por moléculas que son individualmente más grandes que 1 nm y están dispersas uniformemente en algún medio formando una solución coloidal. Son termodinámicamente estables y reversibles en el sentido de que son fácilmente reconstituidas después de la separación de las fases.

- Asociaciones coloidales: surgen cuando cierto número de moléculas de tamaño normal se asocian para formar un agregado, como las micelas. Son termodinámicamente estables.

En 1926 Freundlich sugirió que los sistemas coloidales pueden ser divididos en dos clases: coloides liófilos (afín al disolvente) y coloides liófilos (no afín al disolvente), dependiendo de la facilidad con que el sistema puede ser redispersado si se separasen las fases.

En un coloide liófilo la fase dispersa y el medio de dispersión interaccionan fuertemente, por lo que hay una reducción en la energía libre de Gibbs cuando el soluto es dispersado, lo que da estabilidad al sistema coloidal. Por el contrario, en un coloide liófilo la interacción entre las fases es débil. La energía libre de Gibbs de los coloides liófilos aumenta cuando la fase dispersa está distribuida a través del medio de dispersión, de tal forma que pasar a un estado de energía libre más baja ocurrirá espontáneamente a menos que haya una barrera energética que impida la eliminación del estado coloidal.<sup>20</sup> En la presencia de tal barrera el sistema será metaestable y puede permanecer en ese estado por largos periodos de tiempo. Lo anterior se puede lograr si la superficie de las partículas es modificada de tal forma que cause una fuerte repulsión entre ellas.<sup>35</sup>

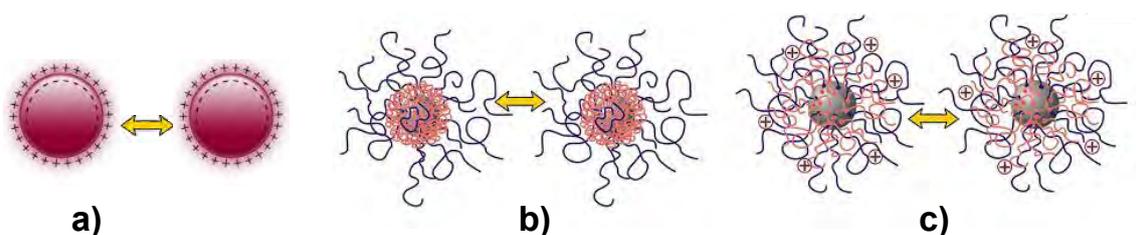
Las NPs de oro estudiadas en este trabajo son dispersiones coloidales liófilas, que constan de una fase dispersa sólida en un medio de dispersión acuoso.

#### **1.4 Estabilidad de las dispersiones coloidales**

Decimos que una dispersión coloidal es estable, o metaestable, si las partículas no muestran tendencia a agregarse por largos periodos de tiempo, del orden de días al menos. La estabilidad de los coloides está determinada por la energía libre del sistema y se ve afectada por la alta relación área superficial-volumen y el equilibrio entre las fuerzas de atracción y repulsión (Van der Waals, electrostáticas, estéricas) que resultan de la interacción entre las partículas coloidales.

Un sistema coloidal liófilo puede disminuir su energía formando agregados o aglomerados de partículas, o a través de la maduración o envejecimiento de

Ostwald.<sup>19</sup> En los aglomerados muchas NPs están asociadas unas con otras a través de enlaces químicos y fuerzas de atracción en las interfaces. Una vez formados los aglomerados son muy difíciles de destruir, entre más pequeñas son las partículas más fuertemente están asociadas unas con otras y es más difícil separarlas. Con respecto a la maduración de Ostwald, esta ocurre en un amplio intervalo de temperaturas y consiste en que las partículas relativamente grandes crecen a expensas de las más pequeñas a través de procesos de difusión, ya que las partículas pequeñas tienen una mayor solubilidad en el disolvente. La reducción de la energía superficial total es la fuerza motriz de este proceso. Para aplicaciones prácticas se debe evitar el crecimiento de las nanopartículas, así como la formación de aglomerados. Una forma de conseguirlo es modificando la superficie de las nanopartículas, de tal forma que las fuerzas de repulsión entre ellas aumenten. Lo anterior se puede lograr por estabilización electrostática, estérica o electro-estérica (figura 1.7).



**Figura 1.7 Estabilización a) electrostática, b) estérica y c) electro-estérica.**

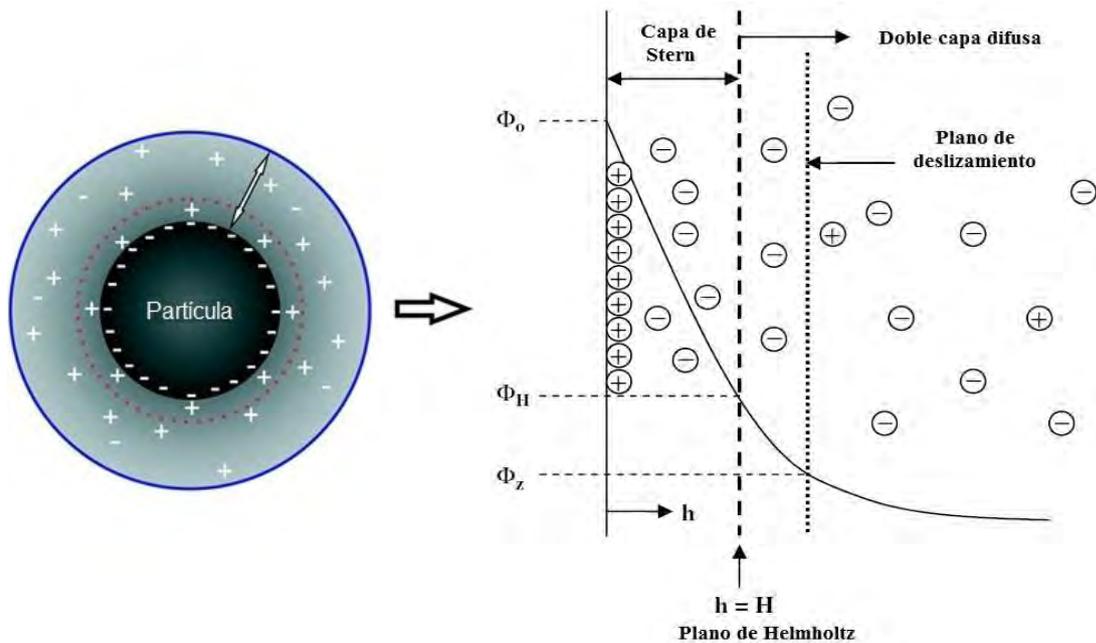
#### **1.4.1 Estabilización electrostática**

La estabilización electrostática consiste en la adsorción de iones en la superficie de las nanopartículas, de tal forma que al tener la misma carga eléctrica las fuerzas de repulsión entre ellas aumentan. La estabilización electrostática es sensible a cambios en el ambiente como son el pH, la concentración de sales en el medio y el tipo de ion que se adsorbe.

La distribución de iones en la proximidad de la superficie de las NPs es descrita por la teoría de Stern-Gouy-Chapman, en la que los iones que se encuentran en el medio forman una doble capa, la capa de Stern y la capa de Gouy o doble capa difusa, separadas por el plano de Helmholtz, como se esquematiza en la

figura 1.8. La capa de Stern resulta de la adsorción de contraiones que son atraídos hacia la superficie de la nanopartícula cargada.

En la capa de Stern la concentración de contraiones es alta y disminuye conforme aumenta la distancia a la superficie. En la capa de Stern el potencial eléctrico ( $\Phi$ ) disminuye linealmente.



**Figura 1.8 Estructura de la doble capa difusa y el potencial eléctrico cerca de una superficie sólida cargada positivamente.**

En la doble capa difusa el potencial eléctrico disminuye aproximadamente como:<sup>19</sup>

$$\Phi \propto e^{-\kappa(h-H)} \quad (1.4)$$

donde  $h \geq H$ ,  $h$  es la distancia a la superficie de la partícula mientras que  $H$  es el espesor de la capa de Stern.  $\kappa$  es el parámetro de Debye, cuyo inverso,  $\kappa^{-1}$ , se conoce como longitud de Debye y describe el espesor de la doble capa.<sup>36</sup>

$\kappa$  está dada por:

$$\kappa = \sqrt{\frac{N_A e^2 \sum_i C_i Z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}} \quad (1.5)$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $e$  es la carga del electrón,  $\epsilon_0$  la permitividad en el vacío,  $\epsilon_r$  la constante dieléctrica del medio,  $C_i$  la concentración molar del ion de tipo  $i$  y  $Z_i$  su valencia. Esta ecuación indica que el potencial eléctrico en la proximidad de la superficie del sólido disminuye con un incremento en la concentración y el estado de valencia del contraion, y aumenta exponencialmente al aumentar la constante dieléctrica del disolvente. Altas concentraciones y estados de valencia del contraion pueden disminuir el espesor de la capa de Stern y de la capa de Gouy y afectar así la estabilidad del sistema coloidal.

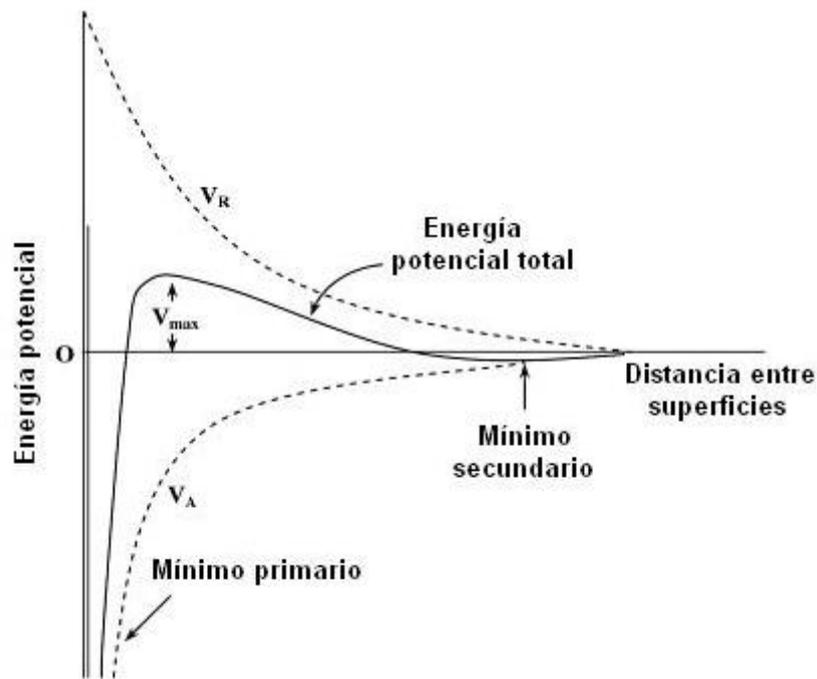
La estabilización electrostática de partículas en suspensión es descrita por la teoría DLVO, llamada así en honor a sus autores (Derjaguin y Landau en la URSS, y Verwey y Overbeek en Holanda). La teoría DLVO describe la estabilidad de una dispersión coloidal en función de la distancia entre las partículas. La energía potencial total de interacción ( $V$ ) entre dos partículas estabilizadas electrostáticamente, es la combinación de la energía potencial de atracción de Van der Waals ( $V_A$ ) y la energía o potencial de repulsión electrostática ( $V_R$ ):

$$V = V_A + V_R \quad (1.6)$$

$V_A$  depende de la naturaleza química, el tamaño y la forma de las nanopartículas, mientras que  $V_R$  depende de la densidad de carga superficial y del espesor de la doble capa difusa.

La figura 1.9 muestra  $V_A$ ,  $V_R$  y la combinación de ambas ( $V$ ), como función de la distancia entre las superficies de dos partículas. Cuando la distancia es grande tanto  $V_A$  como  $V_R$  tienden a cero. A medida que las partículas se acercan nos encontramos con un máximo, la barrera de repulsión. Si la barrera es mayor a  $\sim 10 k_B T$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura, las colisiones de dos partículas producidas por el movimiento Browniano no superarán la barrera energética y las partículas permanecerán como entidades individuales. Si se supera la barrera energética las NPs se aglomerarán y alcanzarán así su estado de energía potencial mínima.<sup>19</sup> El mínimo secundario que se observa en la figura 1.6 no se presenta en todas las dispersiones coloidales, su presencia

indica la formación de agregados pequeños enlazados débilmente y depende de la concentración de contraiones.<sup>20</sup>



**Figura 1.9** Esquema de la energía potencial total de interacción de dos partículas estabilizadas electrostáticamente según la teoría DLVO.

### 2.4.2 Estabilización estérica

La estabilización estérica consiste en la adsorción de moléculas grandes sobre la superficie de las nanopartículas, las cadenas adsorbidas impiden el acercamiento entre NPs lo cual da estabilidad al sistema coloidal. Además de esto, las moléculas adsorbidas pueden cambiar su conformación para aumentar la estabilidad.<sup>34</sup> Este tipo de estabilización es mucho más importante en disolventes no acuosos debido a que la estabilización electrostática no es muy efectiva en tales disolventes.<sup>35</sup> La adsorción de moléculas puede ser a través de fuerzas de atracción débil, como las electrostáticas o las fuerzas de van der Waals, o por la formación de enlaces químicos, la naturaleza del adsorbente determina el tipo de interacción.<sup>19</sup>

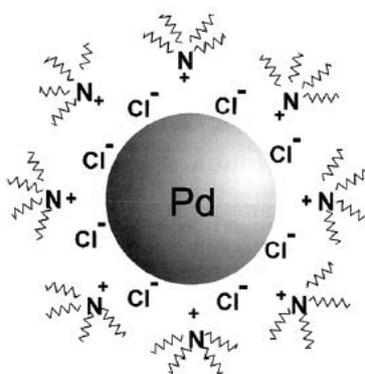
Las moléculas adsorbidas también sirven como una barrera de difusión para el crecimiento de especies, de tal forma que el crecimiento de la nanopartícula está

limitado por difusión. Como consecuencia de lo anterior, es posible obtener NPs coloidales de menor tamaño y con una distribución de tamaños estrecha. Entre las moléculas que más se han utilizado en la estabilización de NPs metálicas se encuentra la polivinil-2-pirrolidona (PVP).

### 1.4.3 Estabilización electro-estérica

La estabilización electro-estérica combina los dos anteriores, de tal forma que se adsorben moléculas grandes, como polímeros o surfactantes, capaces de disociarse generando cargas eléctricas. Estas moléculas se coordinan fuertemente a la superficie del metal, al mismo tiempo que son muy bien solvatadas por el medio.<sup>37</sup> Cuando dos partículas se acercan una a la otra, tanto la repulsión electrostática como la restricción estérica previenen la aglomeración.

Entre los agentes estabilizantes de este tipo se encuentran los haluros de tetraoctilamonio, los cuales se unen a la superficie metálica a través de los haluros cargados negativamente, mientras que la cadena de alquilo protege la partícula metálica (figura 1.10).



**Figura 1.10 Estabilización electroestérica de NPs metálicas por cloruro de tetraoctilamonio.**

## 1.5 Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas

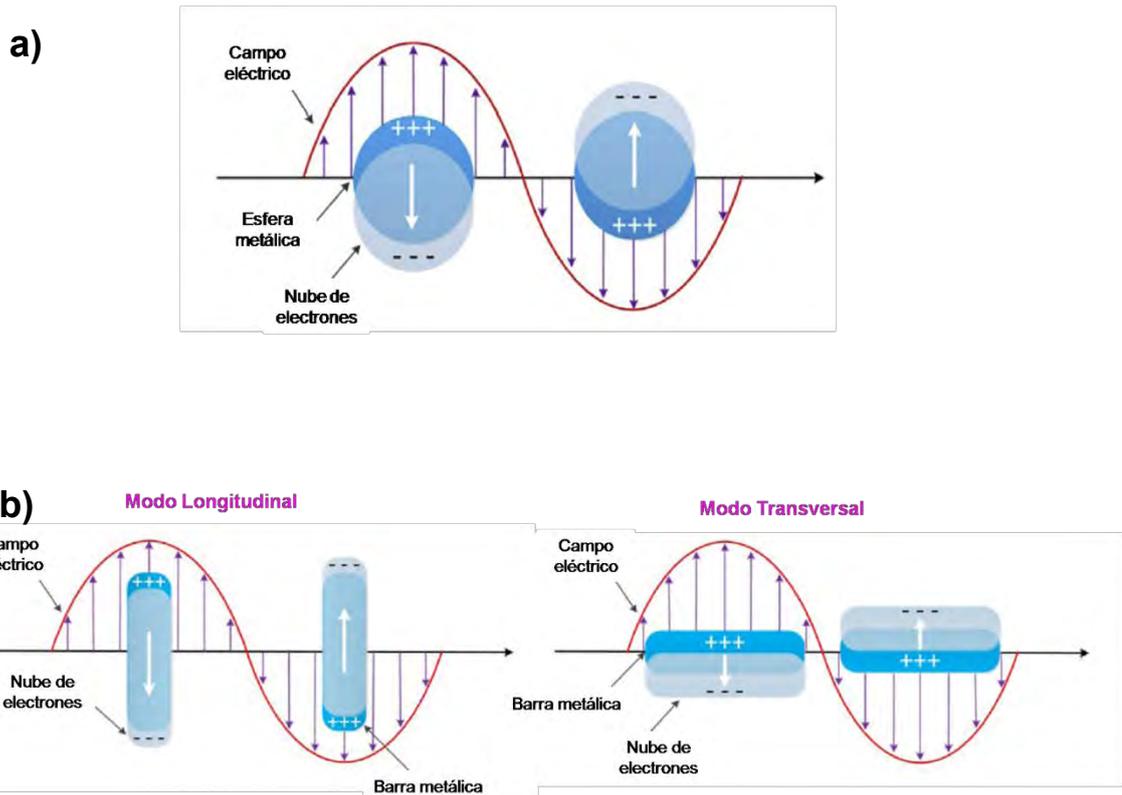
Las propiedades ópticas de las NPs metálicas surgen de un efecto electrodinámico complejo debido a las excitaciones de los electrones libres. Estas excitaciones son el resultado de la interacción entre una onda electromagnética externa y las NPs en cuestión. La principal excitación óptica

que surge en NPs metálicas es la resonancia de plasmón de superficie (RPS).<sup>3,28</sup> Las resonancias de plasmón de superficie son oscilaciones colectivas de los electrones de la banda de conducción en la interfaz entre un conductor y un aislante.<sup>25</sup>

Cuando una onda electromagnética (EM) incide sobre una nanopartícula metálica cuyo tamaño es más pequeño que la longitud de onda de la luz, el campo eléctrico de la onda provoca que los electrones de conducción oscilen coherentemente, desplazando la nube de electrones con respecto a las cargas positivas de los núcleos, es decir, se crea una distribución de carga dipolar que altera su dirección con el cambio en el campo eléctrico (figura 1.11). La atracción coulombiana entre las cargas positivas y negativas genera una fuerza restauradora caracterizada por una frecuencia de oscilación de la nube electrónica con respecto al fondo positivo. Esta oscilación es un modo resonante, cada modo de oscilación colectiva con diferente distribución de carga superficial es una RPS, cuya frecuencia está determinada por la densidad de electrones, la masa efectiva, la forma y el tamaño de la partícula, su función dieléctrica y el medio que la rodea.

La resonancia dipolar está involucrada en NPs esféricas con diámetros menores a ~20nm (figura 1.11a), para NPs esféricas más grandes se pueden observar resonancias cuadrupolares con dos polos cargados negativamente y dos polos cargados positivamente. En el caso de NPs con forma de barra se observan dos modos resonantes, uno transversal y uno longitudinal, como se puede ver en la figura 1.11b.

Las propiedades ópticas de NPs metálicas que se encuentran en un medio no absorbente y homogéneo, se pueden entender al resolver las ecuaciones de Maxwell, que describen la evolución temporal de un campo EM en presencia de cargas, corrientes o medios polarizables. Como ya mencionamos, los fundamentos matemáticos de este problema fueron desarrollados de forma independiente por Lorenz en 1890 y por Mie en 1908 y ofrecen una solución exacta a las ecuaciones de Maxwell para el caso de partículas esféricas.



**Figura 1.11 Resonancia de plasmón de superficie para una partícula a) esférica y b) para una nanobarra.**

El objetivo de resolver las ecuaciones de Maxwell es conocer el campo EM en cualquier punto fuera y dentro de la partícula. La solución se expresa mediante una serie que involucra los llamados polinomios de Legendre y las funciones esféricas de Bessel. Una vez que se tiene la solución a los campos es posible calcular el vector de Poynting promediado en el tiempo, con el cual se puede calcular la cantidad de energía EM por unidad de tiempo que cruza la superficie de la esfera. A partir del vector de Poynting se definen las secciones eficaces de extinción, esparcimiento y absorción. En la solución que encontró Mie están expresadas por sumas infinitas de ondas parciales eléctricas y magnéticas de simetría esférica, las cuales generan campos similares a aquellos generados por la partícula cuando ésta es vista como un multipolo excitado.<sup>38</sup> La teoría de Mie, o teoría de *Lorenz-Mie*, nos permite correlacionar la frecuencia, la intensidad y la forma de la RPS con las propiedades de las NPs,<sup>39</sup> a través de la expresión de la sección eficaz de extinción  $C_{ext}$ .

De acuerdo con el modelo de Mie, la sección eficaz de extinción está dada por

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (1.7)$$

Donde  $k = 2\pi\sqrt{\epsilon_m}/\lambda$  y  $\epsilon_m$  es la función dieléctrica del medio.  $a_n$  y  $b_n$  son los coeficientes de esparcimiento, que son funciones del radio R y de la longitud de onda  $\lambda$  de la onda EM en términos de funciones Ricatti-Bessel.<sup>40</sup> El caso  $n=1$  corresponde al dipolo;  $n=2$  al cuadrupolo, etc.

Para partículas muy pequeñas con función dieléctrica compleja  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$  embebidas en un medio con constante dieléctrica  $\epsilon_m$ , donde  $kR \ll 1$ , sólo el primer dipolo eléctrico es significativo, por lo tanto:<sup>28,40</sup>

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon''}{(\epsilon' + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon''^2} \quad (1.8)$$

El origen del fuerte cambio de color que presentan las partículas pequeñas radica en el denominador de esta ecuación, que predice la existencia de un pico de absorción cuando el denominador de la ecuación 1.8 llega a ser pequeño, es decir, cuando  $\epsilon' = -2\epsilon_m$ .<sup>41</sup> La solución de Mie no proporciona información acerca de las propiedades del material de la nanopartícula, esta información se encuentra contenida en la función dieléctrica.<sup>38</sup> Para partículas no esféricas no ha sido posible encontrar soluciones exactas a las ecuaciones de Maxwell por lo que se utilizan diferentes métodos numéricos.

La función dieléctrica relaciona la polarización inducida por el campo eléctrico de la onda EM con dicho campo. La función dieléctrica del material depende del tamaño de la NP y contiene las contribuciones debidas a las transiciones electrónicas interbanda e intrabanda de los electrones, y la contribución debida a la dispersión superficial de electrones. Las contribuciones interbanda se deben a transiciones electrónicas de las bandas ocupadas a las bandas vacías separadas por una brecha de energía, y generalmente se encuentran en la región del ultravioleta. Estos electrones están ligados por lo que las RPS son independientes de la contribución de las transiciones interbanda. Las transiciones intrabanda se deben a transiciones cercanas al nivel de Fermi hacia

bandas no completamente llenas, o cuando una banda llena se traslapa en energía con una banda vacía. Estos electrones son excitados por fotones de baja energía ya que se trata esencialmente de electrones libres. La contribución de las transiciones electrónicas intrabanda es descrita por el modelo de electrones libres de Drude el cual se expresa como:<sup>25</sup>

$$\epsilon_{intra}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i/\tau\omega} \quad (1.9)$$

Donde  $\omega_p$  es la frecuencia de plasma y  $1/\tau$  es la constante de amortiguamiento debido a la dispersión de electrones en la superficie de la NP y que depende de la forma y el tamaño de la nanopartícula. Entre más pequeña es la partícula, más importante es el efecto de dispersión superficial. Los efectos de dispersión superficial no cambian la localización de los modos superficiales, pero sí afectan el acoplamiento de tales modos con el campo aplicado, haciendo los picos de resonancia más amplios y menos intensos.

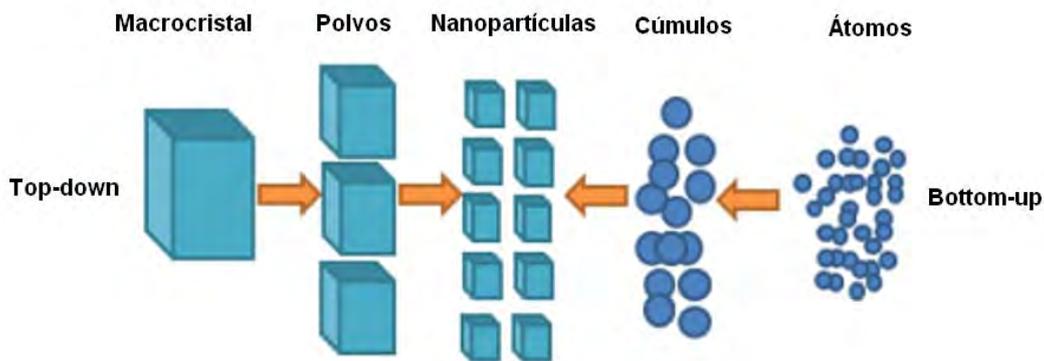
Para describir la respuesta óptica de las NPs metálicas, es crucial entender el número, posición, y ancho de las RPs como función de la forma y tamaño de las NPs, y el medio en el que se encuentran<sup>25</sup>

## 1.6 Métodos de síntesis de nanopartículas.

La importancia de la ruta a seguir en la síntesis de NPs radica en que de ésta dependerá la forma, el tamaño y la composición del producto obtenido, así como la distribución de tamaños y formas.

Existen diferentes métodos de síntesis de NPs que, de forma general, suelen clasificarse en “de arriba hacia abajo” o *Top-Down* y “de abajo hacia arriba” o *Bottom-Up*. Los primeros se basan en la reducción de materiales macroscópicos a tamaño nanométrico, mientras que en los *Bottom-up* se obtienen NPs por condensación de átomos o moléculas en solución o fase gaseosa<sup>1</sup> (figura 1.12).

Entre los métodos de síntesis “de arriba hacia abajo” se encuentran la evaporación térmica, la ablación láser, el depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés), la implantación de iones y la pulverización catódica.<sup>19</sup>



**Figura 1.12. Esquema de los métodos de síntesis de nanopartículas.**

Los métodos de “abajo hacia arriba” son más efectivos y menos costosos que los “de arriba hacia abajo” además de que se obtiene una mayor cantidad de material, un mejor control sobre la forma y el tamaño, son más versátiles y se obtienen partículas más pequeñas.<sup>42</sup>

Estos métodos utilizan estrategias predominantemente de reducción química o electroquímica de átomos metálicos cargados positivamente, que se encuentran en precursores iónicos o como átomos centrales en compuestos organometálicos.<sup>43</sup> La reducción se lleva a cabo en presencia de un agente estabilizante. Además de utilizar agentes químicos para la reducción, también suelen emplearse fuentes de luz ultravioleta y visible, rayos  $\gamma$ , ondas ultrasónicas y microondas.

Uno de los métodos más utilizados para la síntesis de NPs en solución es la reducción de una sal metálica con un agente reductor químico, en presencia de un agente estabilizante. Este método es el más común para la síntesis de NPs metálicas. Aunque los métodos citados anteriormente pueden emplearse para obtener diversos nanomateriales, no han logrado tener la relevancia que ha logrado la reducción química. Esto se debe a la relativa sencillez de la síntesis y a que no requiere equipos especializados.

También se han desarrollado diferentes métodos que aprovechan la descomposición de compuestos organometálicos de metales de transición. La descomposición puede llevarse a cabo de diferentes formas, por termólisis, utilizando microondas o técnicas sonoquímicas, o a través del desplazamiento

de ligantes de compuestos organometálicos cuyo metal es cerivalente. Los ligantes se desplazan al hacerlos reaccionar con hidrógeno o monóxido de carbono para formar las NPs.<sup>1</sup>

### **1.6.1 Síntesis de NPs coloidales de oro esféricas.**

La síntesis de NPs de oro en solución consta de tres pasos principales: la disolución de la sal de Au en un disolvente apropiado; la reducción de la sal de Au; y la adición de un agente estabilizante o un agente protector apropiado.<sup>44</sup>

La sal más utilizada para la síntesis de NPs de oro es el  $\text{HAuCl}_4$ , aunque también se ha utilizado  $\text{AuCl}_3$ . El  $\text{HAuCl}_4$  es un ácido fuerte que en disolución acuosa se encuentra completamente disociado. A medida que incrementa el pH de la reacción el ion  $\text{AuCl}_4^-$  puede intercambiar los iones  $\text{Cl}^-$  por  $\text{OH}^-$ , cambiando de esta forma el potencial de redox del  $\text{Au}^{3+}$ .<sup>45</sup>

Los agentes reductores más utilizados son citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ), ácido ascórbico (AA), aminoácidos, alcoholes con hidrógenos  $\alpha$ , diferentes hidruros como borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), azidas, aminas, además de fuentes de radiación y ultrasonido. El citrato de sodio, además, se emplea como agente estabilizante junto con bromuro de tetraoctilamonio (TOAB), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), tioalcanos, aminoalcanos y polivinilpirrolidona (PVP). El citrato de sodio da a las NPs estabilización electrostática, mientras que polímeros como PVP y polivinil alcohol (PVA) dan estabilización estérica. El uso de ligantes orgánicos con fuerte afinidad a la superficie metálica a través de grupos funcionales como fosfina o tiol, también se emplean para suprimir la agregación de NPs de oro.<sup>36</sup>

En 1940 Ernst A. Hauser y Edward Lynn<sup>46</sup> informaron la formación de coloides de oro al reaccionar  $\text{HAuCl}_4$  con  $\text{Na}_3\text{Cit}$ . En 1951 Turkevich<sup>47</sup> describió esta síntesis que es una de las más utilizadas y estudiadas en los últimos tiempos, aunque de igual forma se ha empleado para sintetizar NPs de otros metales, como Ag. A esta síntesis se le conoce como síntesis de Turkevich. La síntesis consiste en la reducción de  $\text{HAuCl}_4$  en una solución de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  en ebullición, en esta síntesis el  $\text{Na}_3\text{Cit}$  actúa como agente reductor y agente estabilizante. Más

tarde G. Frens<sup>48</sup> buscó optimizar la síntesis para tener un mayor control sobre la forma y tamaño de las NPs y encontró que el tamaño de éstas se puede ajustar modificando la concentración de Na<sub>3</sub>Cit, permitiendo obtener NPs de entre 10 y 100 nm. Cuando la relación HAuCl<sub>4</sub>/Na<sub>3</sub>Cit es baja, tanto la distribución de tamaños como formas es muy amplia lo que se mejora al aumentar la concentración de estabilizante. El incremento en la concentración de Na<sub>3</sub>Cit trae como consecuencia una mayor estabilidad en la dispersión coloidal en la que se obtienen NPs principalmente esféricas, aunque esto también depende de la temperatura. Una de las principales desventajas de esta técnica es que se obtienen dispersiones coloidales de NPs muy diluidas ( $[Au^{3+}] \leq 0.25mM$ ) ya que al aumentar la concentración del precursor aumentan el tamaño de partícula y la distribución de tamaños.<sup>49</sup> Otros factores importantes a considerar son el pH, la temperatura y la fuerza iónica del medio.

Una modificación a la síntesis de Turkevich emplea el NaBH<sub>4</sub> como agente reductor ya que éste es un agente reductor fuerte y proporciona una velocidad de reacción mayor favoreciendo la formación de NPs más pequeñas.

Aunque esta síntesis es una de las más empleadas en la obtención de NPs de oro, estamos todavía lejos de entender la influencia de los parámetros de la síntesis sobre el proceso de crecimiento y su tamaño final.<sup>50</sup>

### **1.6.2 Síntesis de nanopartículas de oro anisotrópicas**

Las nanopartículas anisotrópicas son aquellas cuyas propiedades, como las ópticas, dependen de la dirección en la que se midan. La preparación de NPs anisotrópicas en disolución, como nanobarras y nanohilos, es una tarea difícil por dos razones: primero, la energía de la superficie favorece la formación de partículas esféricas y segundo, muchos metales cristalizan en redes cúbicas altamente simétricas.<sup>51</sup> No obstante, existe en la literatura una gran variedad de métodos de síntesis de NPs con formas muy diversas que incluyen métodos tanto *bottom-up* como *top-down*.

Los métodos de síntesis electroquímica fueron desarrollados por Wang y colaboradores.<sup>52</sup> En este método se utiliza una celda de dos electrodos con una

placa metálica de Au como ánodo y una placa de Pt como cátodo. Los electrodos son sumergidos en una solución electrolítica que contiene CTAB como surfactante y como cosurfactante bromuro de tetradodecilamonio (TOAB). La electrólisis da como resultado la generación de iones de oro en forma de  $\text{AuBr}_4^-$  que son acomplejados con las micelas de CTAB y migran hacia el cátodo donde son reducidos nuevamente a átomos de oro. Una placa de Ag se inserta gradualmente en la solución para controlar la relación de radios de las nanobarras.

Otra forma de fabricar nanobarras es al utilizar plantillas<sup>53,54</sup> que ajusta la forma de la nanopartícula durante su crecimiento. Las plantillas que más se usan son las de alúmina porosa, las membranas de policarbonato, los nanotubos de carbono y silicio, y las micelas. Con el uso de plantillas se obtiene una proporción significativa de esferas ya que las plantillas pueden no funcionar adecuadamente, por cambios en su microestructura al reaccionar con los reactivos utilizados.

El método de crecimiento mediado por semillas se remonta al trabajo realizado por Wiesner y Wokaun,<sup>55</sup> quienes reportaron la formación de NPs de oro anisotrópicas adicionando núcleos de oro a una solución de crecimiento que contenía  $\text{HAuCl}_4$ . Los núcleos se obtuvieron por reducción de  $\text{HAuCl}_4$  con fósforo, y el crecimiento de las NPs anisotrópicas se inició adicionando  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El concepto de crecimiento mediado por semillas fue concebido por Jana y colaboradores<sup>56,57</sup> quienes prepararon nanobarras de oro con un método que involucra dos pasos: el primero, la preparación de NPs de oro esféricas pequeñas, y segundo, el crecimiento de estas NPs esféricas en un entorno micelar tipo barra (solución de crecimiento). Las NPs esféricas fueron preparadas utilizando citrato de sodio como estabilizante y  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor. La solución de crecimiento se preparó con la sal de oro, CTAB como agente estabilizante,  $\text{AgNO}_3$ , y ácido ascórbico (AA) como agente reductor débil. El AA es un agente reductor de fuerza media y no puede reducir la sal de oro completamente en presencia de las micelas a menos que se encuentren las semillas, las cuales actúan como catalizadores. El uso de AA tiene la finalidad de disminuir la nucleación secundaria durante el periodo de crecimiento

anisotrópico. Los iones Ag ayudan a controlar la relación de radios de las nanobarras. De acuerdo con los autores, la adición de NPs preformadas tiene dos ventajas: primero, un aumento en la velocidad de reacción global, y por lo tanto en la velocidad de crecimiento de las nanobarras; segundo, el tamaño de partícula es controlado por la variación en la relación sal metálica/semillas, restringiendo así el tamaño de las NPs al régimen de la nanoescala.

Más tarde, Nikoobakht y El-Sayed<sup>58</sup> hicieron modificaciones al método reemplazando al citrato de sodio con CTAB en la síntesis de las semillas de oro. La variación de los parámetros de la síntesis tales como el cambio de concentración de reactivos, el tipo de agente reductor, la adición de sales y co-surfactantes, permiten tener una gran variedad de tamaños y formas de NPs anisotrópicas.<sup>59-64</sup>

Además de estos métodos de síntesis, también se ha utilizado la reducción fotoquímica,<sup>65</sup> radiólisis,<sup>66</sup> bioreducción, irradiación de rayos X, reducción con microondas y reducción solvotermal.<sup>67</sup>

Hasta aquí, se han discutido las características de los sistemas coloidales de NPs de oro y sus principales métodos de síntesis. A continuación se describen los métodos de caracterización de estas NPs utilizados en este trabajo experimental.

## **1.7 Técnicas de caracterización**

### **1.7.1 Microscopía electrónica de transmisión**

Un microscopio electrónico de transmisión funciona de forma similar al microscopio óptico, debido a que la manera de actuar de un campo electromagnético sobre un haz de electrones es análoga a una lente de cristal sobre el haz de fotones. La imagen sin embargo se forma en una pantalla fluorescente.

El funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión consiste en la emisión de un haz de electrones que pasan a través de una muestra muy delgada y cuya densidad de corriente es uniforme. El voltaje para acelerar los

electrones suele estar entre 80 y 200 kV. Cuando el voltaje de aceleración es mayor, se obtienen imágenes de alta resolución por lo que la técnica se conoce como HRTEM (por sus siglas en inglés).<sup>38</sup> Los electrones al pasar a través de la muestra se dispersan. Y son enfocados a través de lentes condensadoras que proyectan el haz sobre una pantalla fluorescente en donde se genera la imagen. La imagen también se puede obtener por medio de una cámara CCD acoplada a la pantalla fluorescente.

La TEM es una técnica que provee un resultado preciso del tamaño y de la forma de las NPs, sin embargo, a menudo la preparación de la muestra involucra métodos complicados que pueden modificar las propiedades de las NPs, por ejemplo, las NPs pueden aglomerarse durante el proceso de secado,<sup>68</sup> por lo que es muy importante complementar los resultados obtenidos con otras técnicas.

### **1.7.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS)**

El tamaño de partícula es uno de los parámetros más importantes a conocer cuando se estudian las NPs coloidales. La técnica de DLS es usada ampliamente en la determinación del tamaño de partícula. DLS mide el movimiento Browniano de las NPs en suspensión y relaciona su velocidad, a través del coeficiente de difusión traslacional, con el tamaño de las NPS de acuerdo con la ecuación Stokes-Einstein. El tamaño de partícula se define como el tamaño de una hipotética esfera dura que se difunde de la misma manera que las NPs a ser medidas. DLS es una técnica simple y la medición se hace rápidamente, sin embargo, tiene algunas limitaciones. Entre sus limitaciones se encuentra su relativamente pobre capacidad para analizar distribuciones de partículas multimodales ya que la intensidad de partículas pequeñas (20 nm) frente a partículas más grandes (100 nm) se pierde debido a que la intensidad de una partícula esférica con radio  $R$  es proporcional a  $R^6$ ; así, la intensidad de dispersión de pequeñas partículas tiende a enmascarse por partículas más grandes.<sup>68,69</sup>

El equipo zetasizer que se empleó en este trabajo proporciona tres resultados de tamaño promedio de partícula que son ponderados en número, volumen e

intensidad de la luz dispersada. Estos tres resultados pueden variar de forma considerable dependiendo de la preparación de la muestra a analizar, así como de las características inherentes de la muestra. El tamaño de partícula medido puede diferir dependiendo de la preparación de la muestra incluso si se prepara de la misma forma. En DLS, es crucial asegurarse de que las NPs estén bien dispersas.

### 1.7.3 Espectroscopía UV-Visible

La espectroscopía UV-visible estudia la interacción de la materia con la radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra entre 190 y 800 nm.

Cuando un haz de luz monocromática de intensidad  $I_0$  incide sobre un obstáculo, como una nanopartícula, ésta lo dispersará o lo absorberá. Tanto la dispersión como la absorción le restan potencia a la radiación incidente, por lo que del otro lado del obstáculo detectamos el efecto combinado de ambos fenómenos. La atenuación debida a la suma de la absorción y la dispersión se conoce como extinción electromagnética de la luz. La intensidad de la radiación transmitida o de salida  $I_s$  es menor que la intensidad de la radiación incidente. La relación entre ambas intensidades está dada por la ley de Lambert-Beer:

$$I_s = I_0 e^{-\alpha L}, \quad (1.10)$$

En donde  $\alpha$  es el coeficiente de extinción y  $L$  es el espesor de la muestra. Experimentalmente se mide la absorbancia o densidad óptica (DO), la cual está definida como:

$$DO = \log \left( \frac{I_0}{I_s} \right) = \alpha LC, \quad (1.11)$$

$C$  es el número de partículas por unidad de volumen.

Para NPs menores a  $\sim 10$  nm los procesos de dispersión son despreciables por lo que se considera que la partícula sólo absorbe energía a través de la excitación de la resonancia de plasmón.<sup>25,70</sup> Como podemos ver, la espectroscopía de absorción óptica permiten comprobar la presencia de NPs

metálicas a través de su RPS y permiten relacionar la RPS con el tamaño y la forma de las NPs.

#### **1.7.4 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)**

El análisis por EDS permite identificar y cuantificar la composición química de una muestra. La muestra a analizar es bombardeada con un haz de electrones. Al interactuar un electrón con la muestra, ésta puede expulsar un electrón de los orbitales internos (electrón secundario). La vacante que deja el electrón secundario es ocupada por un electrón de un orbital más externo liberando un fotón de rayos X. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden incorporar un detector de rayos X del tipo de energía dispersiva, que permite identificar los rayos X emitidos por la muestra y así conocer la composición de la misma. De este modo, se detectan una serie de picos que corresponden con las radiaciones características de cada elemento presente en la muestra, permitiendo la identificación del elemento en cada pico generado.

La energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor. Cada elemento emite un conjunto de longitud de ondas características y puede ser identificado por éstas. Si el electrón expulsado pertenecía a una órbita *K*, *L* o *M* del átomo se emite un rayo X tipo *K*, *L* o *M* respectivamente. Si un electrón expulsado de la órbita *K* es ocupado por un electrón de la órbita *L*, tendremos un rayo-X tipo  $K_{\alpha}$ , pero si es ocupado por un electrón de la órbita *M*, entonces tendremos un rayo-X tipo  $K_{\beta}$ . Si un electrón expulsado de la órbita *L* es ocupado por otro de la órbita *M*, tendremos un rayo-X tipo  $L_{\alpha}$  y así sucesivamente.<sup>71</sup>

En principio todos los elementos con número atómico 4 (Be) a 92 (U) pueden ser identificados, aunque no todos los equipos están equipados para detectar elementos con  $Z < 10$ .

### 2.1 Objetivo general

Optimizar el método de síntesis de nanopartículas coloidales de oro buscando tener control sobre la forma, el tamaño y la distribución de tamaños de las nanopartículas metálicas, y relacionar estas características con sus propiedades ópticas.

### 2.2 Objetivos particulares

- ❖ Estudiar el efecto que tienen los parámetros de reacción, tales como la concentración de reactivos, el tipo de agente estabilizante y el pH, sobre las propiedades morfológicas de las NPs sintetizadas.
- ❖ Estudiar el efecto de la concentración del agente estabilizante y el pH sobre la estabilidad de las NPs coloidales a través del tiempo.
- ❖ Relacionar las propiedades morfológicas de las NPs con sus propiedades ópticas, especialmente con la resonancia de plasmón de superficie.

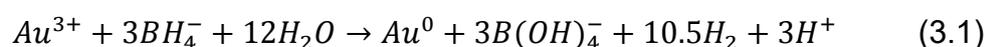
En este capítulo se presenta la metodología seguida para el estudio de la influencia de diferentes parámetros como: concentración del precursor, del reductor, de dos diferentes estabilizantes y del pH, en las características morfológicas y ópticas de NPs de oro coloidales. En el primer apartado se exponen los pasos requeridos para la obtención de NPs esféricas de oro, y nanobarras (NBs) de oro, finalmente se presentan las condiciones de preparación de muestra y medición de las técnicas de caracterización utilizadas.

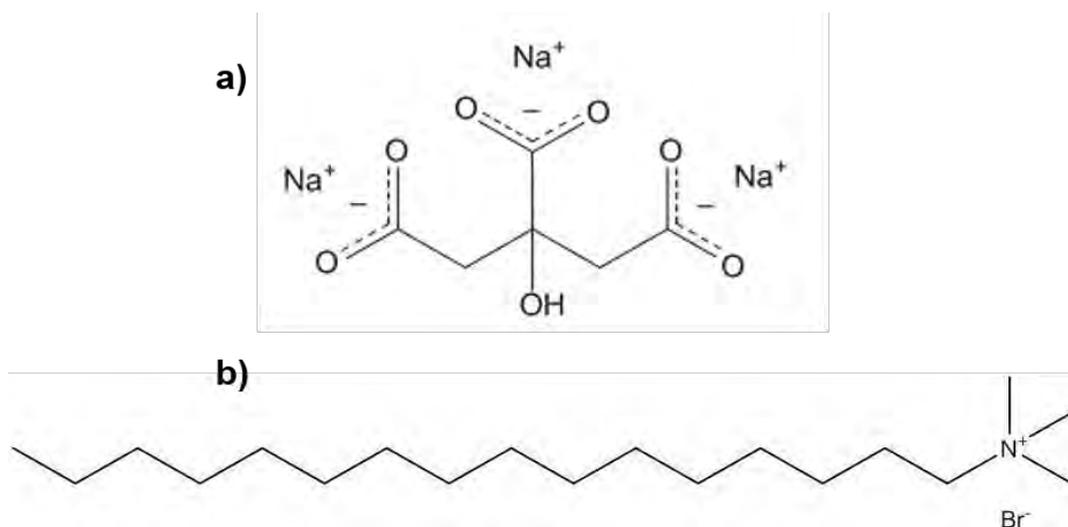
### 3.1 Síntesis de nanopartículas esféricas

Las NPs esféricas de oro se sintetizaron por el método de reducción de ácido tetracloroaurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99.9%) con borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ , 99%) en medio acuoso. Como agentes estabilizantes se utilizaron citrato de sodio dihidratado ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_3\text{Cit}$ , 99%) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, 99%), estos se muestran en la figura 3.1. Para ajustar el pH se utilizó  $\text{NaOH}$  (98%) y  $\text{HCl}$  (37% v/v). El citrato de sodio se obtuvo de J. T. Baker, mientras que el resto de los reactivos se obtuvieron de Sigma Aldrich. Se utilizó agua desionizada en la preparación de todas las disoluciones requeridas para la síntesis.

Para llevar a cabo la síntesis de NPs coloidales es importante mencionar que el material de vidrio debe estar perfectamente limpio, por lo que éste se lavó previamente con agua regia y agua desionizada.

La síntesis se llevó a cabo con base en la reacción 3.1<sup>72</sup>





**Figura 3.1 Agentes estabilizantes: a)  $\text{Na}_3\text{Cit}$  ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$ ), b) CTAB ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ ).**

En un vial de 20 mL se mezclaron 5.5 mL de  $\text{HAuCl}_4$  de concentración 0.45 mM, 1 mL de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  de concentración 25 mM y 3 mL de agua desionizada. Esta mezcla se agitó durante un minuto para homogeneizar. Para llevar a cabo la reducción de  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$  y propiciar la formación de nanopartículas, se agregaron 0.6 mL de una disolución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  frío y recién preparado, de concentración 0.29 mM. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación constante y a temperatura ambiente durante dos horas. Las NPs así obtenidas se mantuvieron en reposo a temperatura ambiente y en oscuridad, esto último debido a que las NPs de oro son sensibles a la luz. La concentración final de cada uno de los reactivos en la mezcla de reacción se presenta en la tabla 3.1

**Tabla 3.1 Concentración final de los reactivos empleados en la síntesis de NPs esféricas de oro.**

Reactivo	Concentración de disolución (mM)	Alícuota (mL)	Concentración final (mM)
$\text{Na}_3\text{Cit}$	25	1	2.47
$\text{HAuCl}_4$	0.45	5.5	0.24
$\text{H}_2\text{O}$	-	3	-
$\text{NaBH}_4$	5	0.6	0.29

Con la finalidad de obtener NPs estables, se modificaron las condiciones de reacción que se indican a continuación.

### 3.1.1 Efecto de la concentración del agente reductor $\text{NaBH}_4$

Se modificó la concentración del agente reductor ( $\text{NaBH}_4$ ) en un intervalo de 0.25 mM a 1.75 mM, la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  fue de 0.24 mM. Para llevar a cabo estos experimentos se utilizaron las mismas disoluciones que en el caso anterior, adicionando diferentes alícuotas de  $\text{NaBH}_4$ , como se indica en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2 Alícuotas tomadas de cada uno de los reactivos al modificar la concentración de  $\text{NaBH}_4$ .**

Relación molar $\text{NaBH}_4/\text{HAuCl}_4$	$\text{HAuCl}_4$ (mL)	$\text{Na}_3\text{Cit}$ (mL)	$\text{H}_2\text{O}$ (DI) (mL)	$\text{NaBH}_4$ (mL)	$[\text{NaBH}_4]$ (mM)
1	5.5	1	3	0.5	0.25
2	5.5	1	2.5	1	0.5
3	5.5	1	2	1.5	0.75
4	5.5	1	1	2	1
5	5.5	1	1.5	2.5	1.25
6	5.5	1	1	3	1.5
7	5.5	1	0.5	3.5	1.75

### 3.1.2 Efecto de la concentración de $\text{HAuCl}_4$ .

Se modificó la concentración del precursor de oro en un intervalo de 0.25 mM a 1.25 mM. Para este caso se utilizó una disolución madre de  $\text{HAuCl}_4$  cuya concentración fue 2.1 mM, mientras que para el caso de  $\text{NaBH}_4$  y  $\text{Na}_3\text{Cit}$  se utilizaron las disoluciones mencionadas anteriormente. Las muestras se prepararon como se indica en la tabla 3.3.

**Tabla 3.3 Alícuotas tomadas de cada uno de los reactivos en la síntesis de NPs de oro, al modificar la concentración de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub>.**

Relación molar NaBH <sub>4</sub> /H <sub>AuCl</sub> <sub>4</sub>	[H <sub>AuCl</sub> <sub>4</sub> ] (mM)	H <sub>AuCl</sub> <sub>4</sub> (mL)	Na <sub>3</sub> Cit (mL)	H <sub>2</sub> O (DI) (mL)	NaBH <sub>4</sub> (mL)
1	1.25	6	1	0.5	2.5
2	0.62	3	1	3.5	2.5
3	0.41	2	1	4.5	2.5
4	0.31	1.5	1	5	2.5
5	0.25	1.2	1	5.3	2.5

### 3.1.3 Influencia del estabilizante y de su concentración.

Para la síntesis de NPs esféricas de oro se emplearon dos estabilizantes: citrato de sodio y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

#### 3.1.3.1 Citrato de sodio como estabilizante

La concentración de Na<sub>3</sub>Cit se modificó en un intervalo de 0.1 a 9 mM. Las concentraciones de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> y de NaBH<sub>4</sub> fueron 0.62 mM y 1.25 mM respectivamente, la relación molar NaBH<sub>4</sub>/H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> fue de 2. Para obtener estas concentraciones se preparó una disolución de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> 0.0125 M y una disolución de NaBH<sub>4</sub> 0.025 M, mientras que para el caso Na<sub>3</sub>Cit se prepararon dos disoluciones de concentraciones 1x10<sup>-3</sup> y 1x10<sup>-2</sup> M. En la tabla 3.4 se presentan las alícuotas adicionadas de cada uno de los reactivos utilizados.

#### 3.1.3.2 CTAB como estabilizantes

Se utilizó bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como estabilizante. La síntesis se llevó a cabo de forma semejante al caso anterior, con un intervalo de concentraciones de 0.01 a 100 mM. Para este caso, se prepararon disoluciones de CTAB de concentración: 1x10<sup>-1</sup>, 1x10<sup>-2</sup> M, 1x10<sup>-3</sup> y 1x10<sup>-4</sup> M.

**Tabla 3.4 Alícuotas tomadas de cada uno de los reactivos en la síntesis de NPs de oro, al modificar la concentración de citrato de sodio.**

[Na <sub>3</sub> Cit] (mM)	Disolución de Na <sub>3</sub> Cit (M)	Alícuota de Na <sub>3</sub> Cit (mL)	Alícuota de NaBH <sub>4</sub> (mL)	Alícuota de HAuCl <sub>4</sub> (mL)	H <sub>2</sub> O (mL)
0.1	1x10 <sup>-3</sup>	1	0.5	0.5	8
0.3		3	0.5	0.5	6
0.5		5	0.5	0.5	4
0.7		7	0.5	0.5	2
0.9		9	0.5	0.5	0
1	1x10 <sup>-2</sup>	1	0.5	0.5	8
3		3	0.5	0.5	6
5		5	0.5	0.5	4
7		7	0.5	0.5	2
9		9	0.5	0.5	0

### 3.1.4 Efecto del pH

Se estudió el efecto del pH en la estabilidad y en las propiedades de las NPs sintetizadas al utilizar como agente estabilizante citrato de sodio. Se modificó el pH en un intervalo de 3 a 12, para una concentración de citrato de sodio de 1 mM. El pH de las dispersiones coloidales se ajustó con NaOH o con HCl.

### 3.2 Síntesis de nanobarras de oro.

La síntesis de nanobarras de oro se llevó a cabo utilizando el método de crecimiento mediado por semillas, modificado por Sau y Murphy.<sup>51</sup>

**Semillas:** en un vial de 20 mL se prepararon NPs de tipo esféricas por reducción de HAuCl<sub>4</sub> con NaBH<sub>4</sub>, al usar CTAB como agente estabilizante

**Disolución de crecimiento:** para llevar a cabo la síntesis se preparó una disolución de crecimiento que contenía CTAB 0.1 M y HAuCl<sub>4</sub> 0.1 mM. Para

lograr la completa disolución de CTAB la temperatura se mantuvo en 27 °C en baño de agua. La disolución de crecimiento se agitó por algunos minutos para homogeneizar. Posteriormente, en un vial ámbar de 10 mL se colocaron 5 mL de la disolución de crecimiento y se adicionaron 200  $\mu\text{L}$  de  $\text{AgNO}_3$  0.0015 M y 100  $\mu\text{L}$  de ácido ascórbico (AA) 0.008 M; las concentraciones finales fueron  $6 \times 10^{-5}$  M y  $1.6 \times 10^{-4}$  M respectivamente. Después de cada adición, la muestra se mezcló suavemente al invertir el vial contenedor. Inmediatamente después de agregar el AA se observó un cambio de color, de amarillo a incoloro, debido a la reducción de  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^+$ . La reducción de  $\text{Au}^{3+}$  a  $\text{Au}^0$  no se lleva a cabo debido a la presencia de CTAB.

Finalmente, se agregaron 40  $\mu\text{L}$  de la dispersión coloidal de semillas a la disolución de crecimiento. La mezcla se homogeneizó nuevamente por inversión y se dejó en reposo durante 12 h a 27 °C. En la figura 3.2 se muestra un esquema general de la síntesis de nanobarras de oro mediada por semillas.

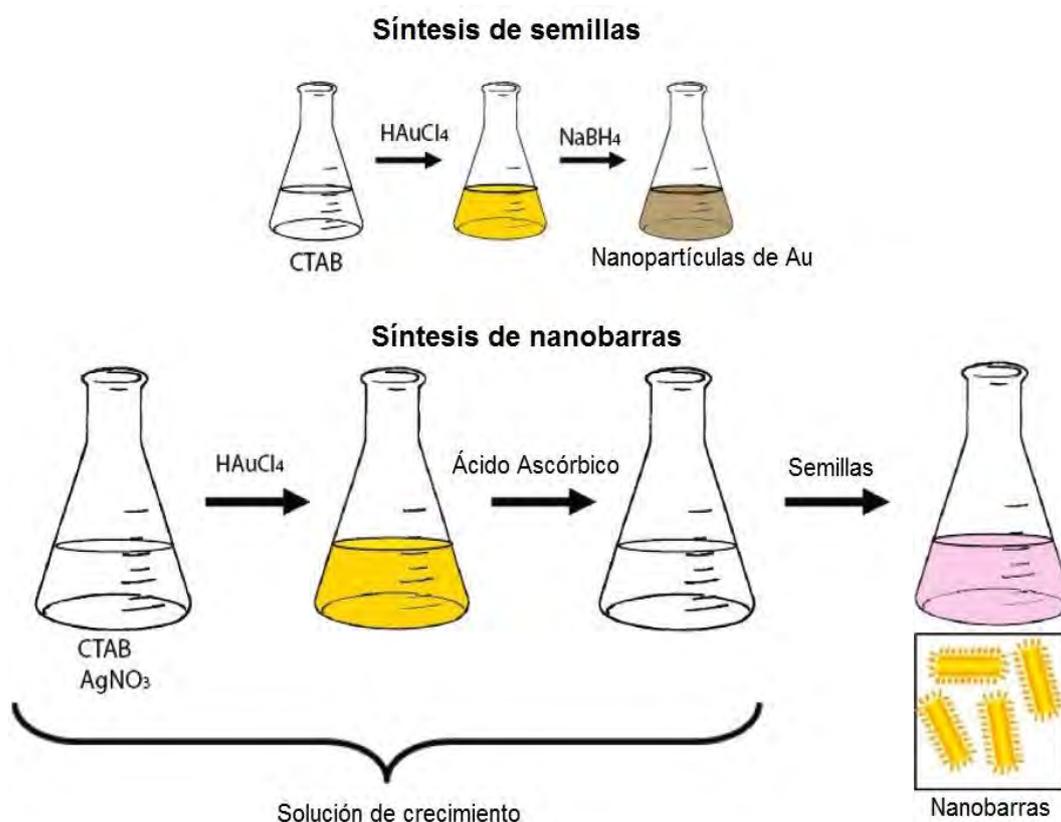


Figura 3.2 Esquema general de la síntesis de nanobarras de oro utilizando el método de crecimiento mediado por semillas.<sup>73</sup>

### 3.2.1 Efecto de la concentración de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub>.

Se modificó la concentración de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> de la disolución de crecimiento en un intervalo de concentraciones de 0.05 mM a 3 mM. Para este caso se utilizó una disolución madre de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> cuya concentración fue 3 mM y se tomaron alícuotas como se indica en la tabla 3.5. La concentración de AgNO<sub>3</sub> fue la misma que se indicó anteriormente. La concentración de AA también se modificó para mantener una relación molar AA/ H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> de 1.6. Para esto último se utilizó una disolución de AA 8 mM.

**Tabla 3.5 Alícuotas tomadas de la disolución de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> y AA para la preparación de la solución de crecimiento.**

<b>Muestra</b>	<b>Alícuota de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> (mL)</b>	<b>[H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub>]<sub>final</sub> (mM)</b>	<b>Alícuota de AA (mL)</b>	<b>[AA]<sub>final</sub> (mM)</b>
<b>1</b>	5	3	3	4.8
<b>2</b>	3.5	2.1	2.1	3.4
<b>3</b>	2.5	1.5	1.5	2.4
<b>4</b>	1.7	1	1	1.6
<b>5</b>	0.8	0.5	0.5	0.8

### 3.3 Técnicas de caracterización

Con la finalidad de analizar la influencia de los parámetros modificados en la morfología final de las NPs de oro coloidales se realizaron mediciones por microscopía electrónica de transmisión. Para conocer la distribución de tamaños en las soluciones coloidales obtenidas se usó la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS). Las propiedades ópticas se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Vis, la cual permite obtener el espectro de absorción característico de las NPs estrechamente relacionado con el comportamiento plasmónico de estos sistemas. De manera complementaria, para conocer la composición elemental de los coloides se llevó a cabo un análisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS).

### **3.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Las muestras sintetizadas se analizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM), para conocer la forma y el tamaño de las NPs. Este análisis se llevó a cabo en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM, utilizando el microscopio TEM JEM 2010 FastTem, equipado con un sistema GATAN DigitalMicrograph para la obtención de imágenes y operado a un voltaje de aceleración de 200 kV.

Se utilizaron rejillas de Cu para la preparación de las muestras a analizar. Para limpiar las rejillas éstas se colocaron en agua desionizada y se sometieron a ultrasonido por 10 minutos. Una vez hecho lo anterior, las rejillas se colocaron en una red de plástico y se sumergieron en una caja petri con agua desionizada, posteriormente se adicionó una gota del polímero colodión, de forma que se expandiera a través de la superficie del agua. Se retiraron las rejillas del agua cuidando que quedara adherida a ellas una capa de colodión. El proceso de preparación de las rejillas finalizó al esparcir una delgada capa de carbón sobre éstas. Con las rejillas así preparadas, se depositó una gota de la muestra a analizar sobre la rejilla de Cu y se dejó a temperatura ambiente y en oscuridad para permitir la evaporación del disolvente.

El tamaño promedio de las NPs sintetizadas, así como su distribución, se determinó con ayuda del software Particule2, que permite visualizar las imágenes obtenidas y medir cada partícula. Se midieron entre 300 y 1000 partículas de cada muestra. De forma adicional se obtuvieron imágenes de alta resolución con sus respectivos patrones de difracción de electrones, obtenidos por transformada de Fourier de las imágenes obtenidas, con los cuales fue posible determinar los planos cristalográficos de las NPs sintetizadas.

### **3.3.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS)**

El tamaño promedio de partícula de las dispersiones coloidales se midió en un equipo de dispersión dinámica de luz (DLS), ZetaSizer Nano, el cual cuenta con un láser de 532 nm y opera a un ángulo de dispersión de 90°. Para llevar a cabo

las mediciones de tamaño se utilizó una celda de poliestireno de 1 mL en la que se colocó un volumen determinado de muestra.

### **3.3.3 Espectroscopía UV-Vis**

Las muestras sintetizadas se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis para relacionar las propiedades de las NPs con su RPS. Los espectros de absorción óptica se obtuvieron con un espectrofotómetro Ocean Optics Dual Channel *S2000*, una fuente de luz Ocean Optics *DH-200-BAL* cuyo intervalo de medición es de 200 a 800 nm, un analizador analógico/digital (A/D) *ADC 1000-USB* Ocean Optics, y dos fibras ópticas, una de 300  $\mu\text{m}$  (conectada de la fuente a la muestra) y otra de 600  $\mu\text{m}$  (conectada de la muestra al detector). Para cada muestra se obtuvieron los espectros de absorción en diferentes tiempos de reacción con la finalidad de estudiar su evolución temporal.

### **3.3.4 Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS)**

Se llevó a cabo un análisis EDS para conocer la composición de las muestras y asegurarnos de que no estuvieran contaminadas con algún otro componente. Este análisis se llevó a cabo en el Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física de la UNAM, empleando un microscopio TEM JEM 2010 FastTem, operado a un voltaje de aceleración de 200 kV.

Los resultados de los materiales sintetizados, así como de su caracterización se presentan en la siguiente sección.

### 4.1 Caracterización morfológica y estructural de NPs esféricas

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización morfológica y estructural de las NPs sintetizadas. Para conocer la morfología, el tamaño y la distribución de tamaños de las NPs se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para complementar estos resultados, se determinó el tamaño promedio de partícula por la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS). Los elementos presentes se estudiaron mediante un análisis elemental cualitativo por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS).

#### 4.1.1 Efecto de la concentración del agente reductor

##### 4.1.1.1 Microscopía electrónica de transmisión

Las NPs sintetizadas se caracterizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM) mediante las técnicas de contraste Z (STEM-HAADF) y de campo claro. Con estas técnicas se obtuvieron micrografías con las que se determinó el tamaño promedio ( $\bar{d}$ ) de las NPs de oro y su distribución ( $\sigma$ ). Con ayuda del software *Comptage de particule v2* se determinaron  $\bar{d}$  y  $\sigma$ . En todos los casos se midieron entre 400 y 1000 NPs.

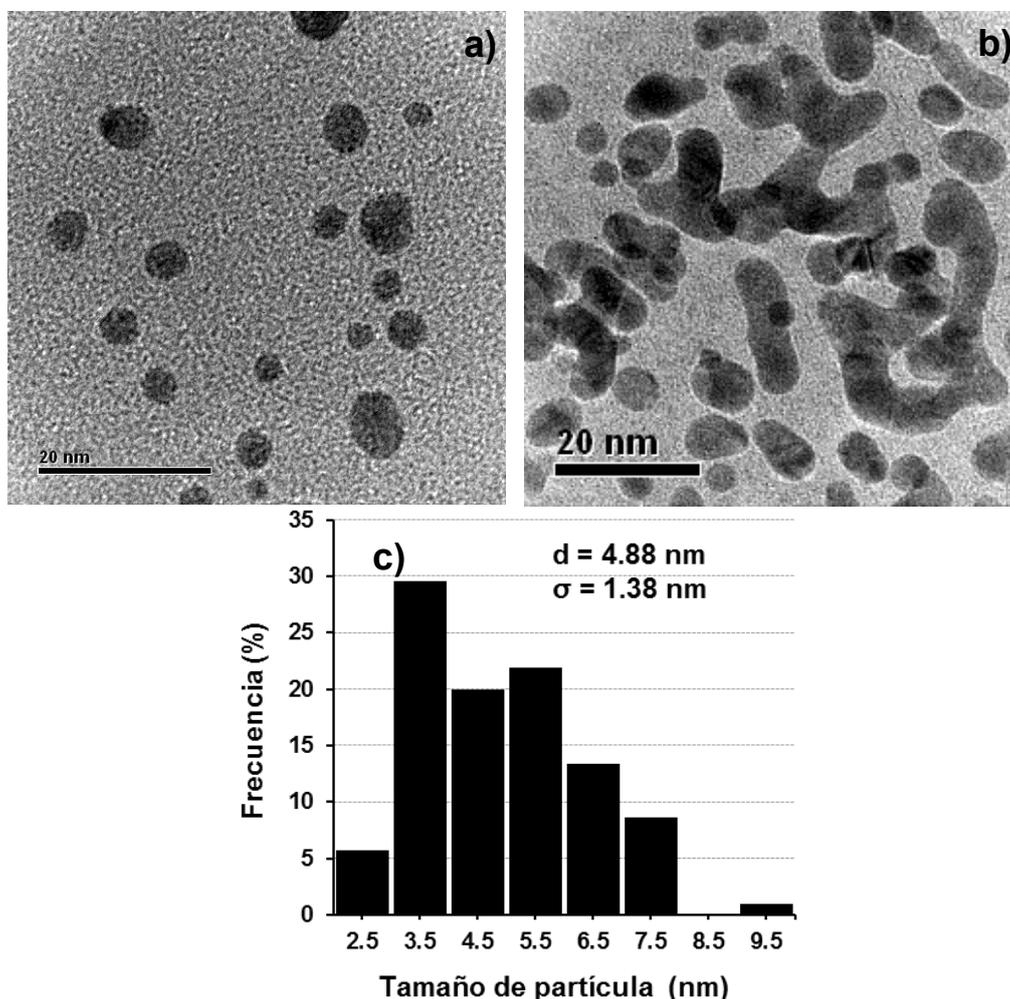
El tamaño promedio de partícula se calculó mediante la ecuación

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i n_i}{N}, \quad (3.1)$$

donde  $\bar{d}$  es el diámetro promedio de las NPs en nm,  $d_i$  el diámetro de cada partícula,  $n_i$  el número de partículas con diámetro  $d_i$  y  $N$  es el número total de partículas. La desviación estándar ( $\sigma$ ) fue obtenida mediante la ecuación

$$\sigma = \left[ \frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{N} \right]^{1/2}. \quad (3.2)$$

En la figura 4.1 se muestran dos imágenes obtenidas por TEM de una muestra sintetizada con una concentración de  $\text{NaBH}_4$  de 1.25 mM. La relación molar  $\text{NaBH}_4/\text{HAuCl}_4$  para este caso fue de 5.

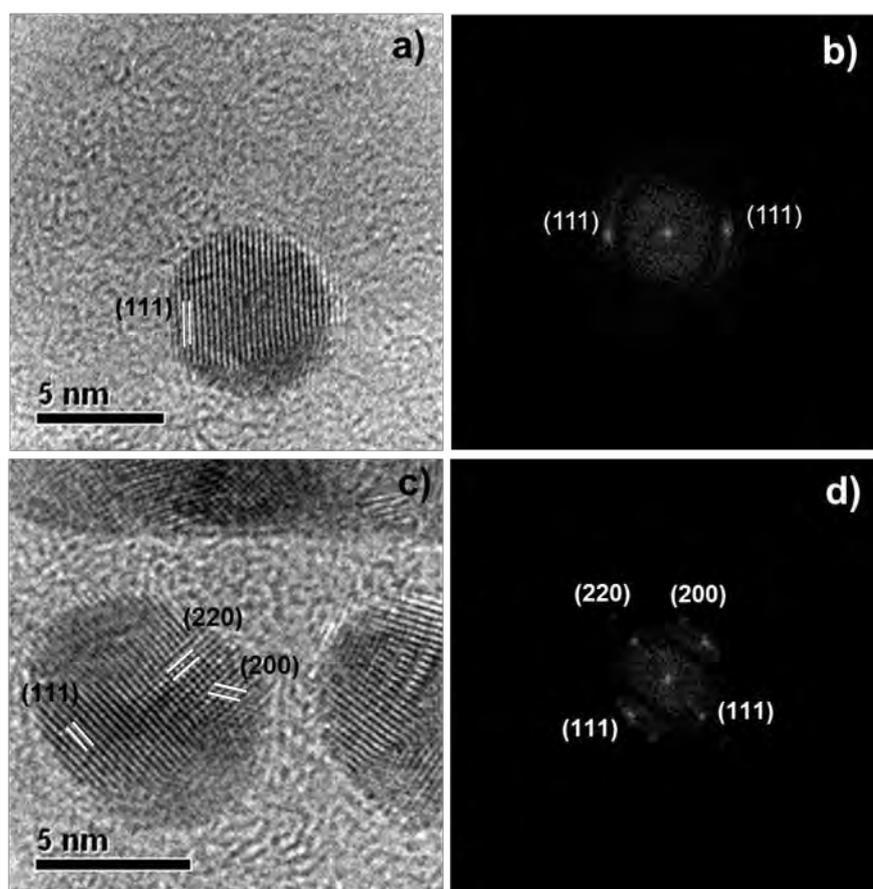


**Figura 4.1** Imágenes obtenidas por TEM para la muestra cuya concentración de  $\text{NaBH}_4$  fue 1.25 mM y  $\text{HAuCl}_4$  de 0.24 mM. Es posible observar dos morfologías diferentes: NPs esféricas a) y nanoislas b). La distribución de tamaño de partícula se presenta en c), junto con el diámetro promedio de las NPs ( $\bar{d}$ ) y la desviación estándar ( $\sigma$ ), los cuales se calcularon utilizando las ecuaciones 3.1 y 3.2, respectivamente. Las imágenes se obtuvieron después de 2 h de reacción.

En las micrografías mostradas en la figura 4.1 podemos ver que hay zonas en las que las NPs están dispersas y otras en las que están aglomeradas, formando estructuras alargadas e irregulares. Este tipo de estructuras alargadas, son semejantes a las observadas previamente por Ji y colaboradores<sup>74</sup>, quienes las describen como sólidos densos, policristalinos y orientados aleatoriamente, mismos que eventualmente evolucionan para formar NPs de tipo esféricas de

mayor tamaño. La presencia y la complejidad de estas estructuras es susceptible a la variación de la concentración de citrato de sodio.<sup>75</sup> En la figura 4.1c se presenta la distribución de tamaños, en la cual podemos ver que el tamaño promedio de las NPs es de 4.88 nm. Para este caso se tiene que el 71.4% de las NPs tienen un tamaño de entre 3 y 6 nm y solamente el 1% presentan tamaños de entre 9 y 10 nm.

En la figura 4.2 se presentan micrografías obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) de NPs de alrededor de 5 nm, con sus respectivos patrones de difracción de electrones obtenidos por transformada de Fourier, el cual es similar al patrón de difracción<sup>23</sup> (figuras 4.2c y 4.2d). En esta figura podemos ver los planos con índices de Miller (111), (200) y (220) que corresponden a una estructura fcc.



**Figura 4.2** Imágenes obtenidas por HRTEM de NPs de 5 nm con sus correspondientes patrones de difracción de electrones. En estas imágenes se identificaron los planos cristalográficos.

#### 4.1.1.2 Dispersión dinámica de luz (DLS)

Los resultados de tamaño promedio de partícula medidos en función del cambio de concentración del agente reductor ( $\text{NaBH}_4$ ), por la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS), así como su desviación estándar ( $\sigma$ ), se presentan en las tablas 4.1 y 4.2 para un tiempo de reacción de 5 min y 17 h de envejecimiento, respectivamente. Estos dos tiempos para conocer la evolución temporal de las NPs. La desviación estándar es un resultado proporcionado por el equipo.

En las tablas 4.1 y 4.2 es posible observar que para todas las concentraciones de  $\text{NaBH}_4$  analizadas, el tamaño promedio de partícula medido aumenta con el tiempo de envejecimiento. La concentración óptima de  $\text{NaBH}_4$  para la obtención de NPs de menor tamaño promedio y menor distribución de tamaño (asociada a la desviación estándar), es de 0.5 mM.

En las tablas 4.1 y 4.2 podemos ver que, aunque existe una diferencia en el tamaño promedio de partícula obtenido al cambiar la concentración del agente reductor, no se observa una tendencia clara para valores de concentración diferentes a 0.5 mM, esto se puede observar con mayor claridad en la figura 4.3. Por lo anterior, es posible establecer que, en el intervalo de concentraciones analizado, no existe una dependencia del cambio de concentración del agente reductor con el tamaño promedio de las NPs obtenidas; sin embargo, existe una condición óptima de síntesis cuando la concentración es de 0.5 mM.

Es importante mencionar que este comportamiento es contrario al modelo de nucleación y crecimiento clásico de NPs, en el que al aumentar la concentración de agente reductor se esperaría obtener un menor tamaño promedio de partícula<sup>74</sup>, lo cual sólo ocurre cuando la concentración de  $\text{NaBH}_4$  es de 0.5 mM. Algunos autores<sup>72,76,77</sup> han estudiado el papel del agente reductor,  $\text{NaBH}_4$ , en la síntesis de NPs de diferentes metales y han hecho énfasis en el papel del ion  $\text{BH}_4^-$  en la estabilidad de las NPs sintetizadas. Volveremos a este punto cuando analicemos los espectros de absorción obtenidos de las NPs sintetizadas bajo estas condiciones.

**Tabla 4.1** Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes concentraciones de NaBH<sub>4</sub> a un tiempo de reacción de 5 min.

<b>Relación molar NaBH<sub>4</sub>/HAuCl<sub>4</sub></b>	<b>[NaBH<sub>4</sub>] (mM)</b>	<b>Tamaño promedio de partícula (nm)</b>	<b>Desviación estándar (σ, nm)</b>
1	0.25	6.3	1.4
2	0.5	3.8	0.9
3	0.75	5.6	1.2
4	1	6.3	1.2
5	1.25	5.6	1.5
6	1.5	6.3	1.6
7	1.75	6.2	1.6

**Tabla 4.2** Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes concentraciones de NaBH<sub>4</sub> después de 17 h de envejecimiento.

<b>Relación molar NaBH<sub>4</sub>/HAuCl<sub>4</sub></b>	<b>Concentración de NaBH<sub>4</sub> (mM)</b>	<b>Tamaño promedio de partícula (nm)</b>	<b>Desviación estándar (σ, nm)</b>
1	0.25	8.1	1.7
2	0.5	5.3	1.1
3	0.75	8.3	2.0
4	1	6.6	1.5
5	1.25	8.4	2.0
6	1.5	7.7	1.8
7	1.75	8.5	2.0

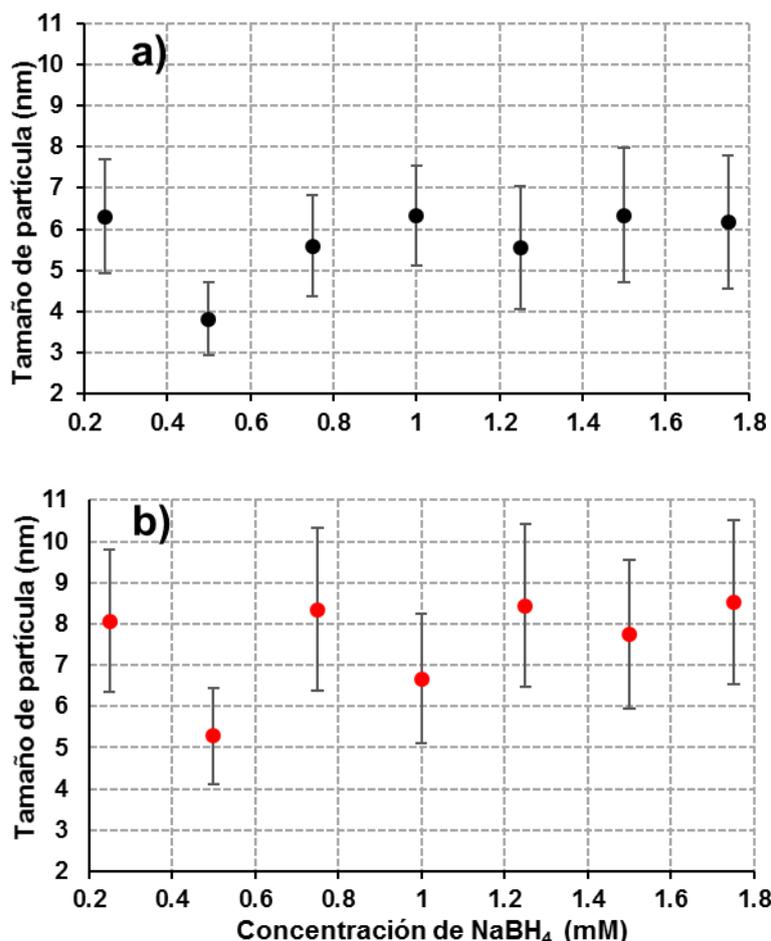


Figura 4.3 Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes concentraciones de NaBH<sub>4</sub> después de a) 5 min de reacción y b) 17 h de envejecimiento.

#### 4.1.2 Efecto de la concentración de HAuCl<sub>4</sub>

##### 4.1.2.1 Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 4.4 se presentan micrografías obtenidas por TEM de las NPs sintetizadas con HAuCl<sub>4</sub> 0.62 mM y 1.25 mM, junto con sus respectivas distribuciones de tamaño. Para conocer el efecto de la concentración de HAuCl<sub>4</sub> sobre el tamaño de las NPs, la concentración del agente reductor se mantuvo en 1.25 mM; lo que significa que la relación molar NaBH<sub>4</sub>/HAuCl<sub>4</sub> de estas muestras es de 2 y 1 respectivamente. En esta figura podemos ver que en ambos casos las partículas están dispersas. Además de esto, vemos que al aumentar la concentración de HAuCl<sub>4</sub>, y disminuir la relación molar NaBH<sub>4</sub>/HAuCl<sub>4</sub>, aumenta el tamaño de las NPs.

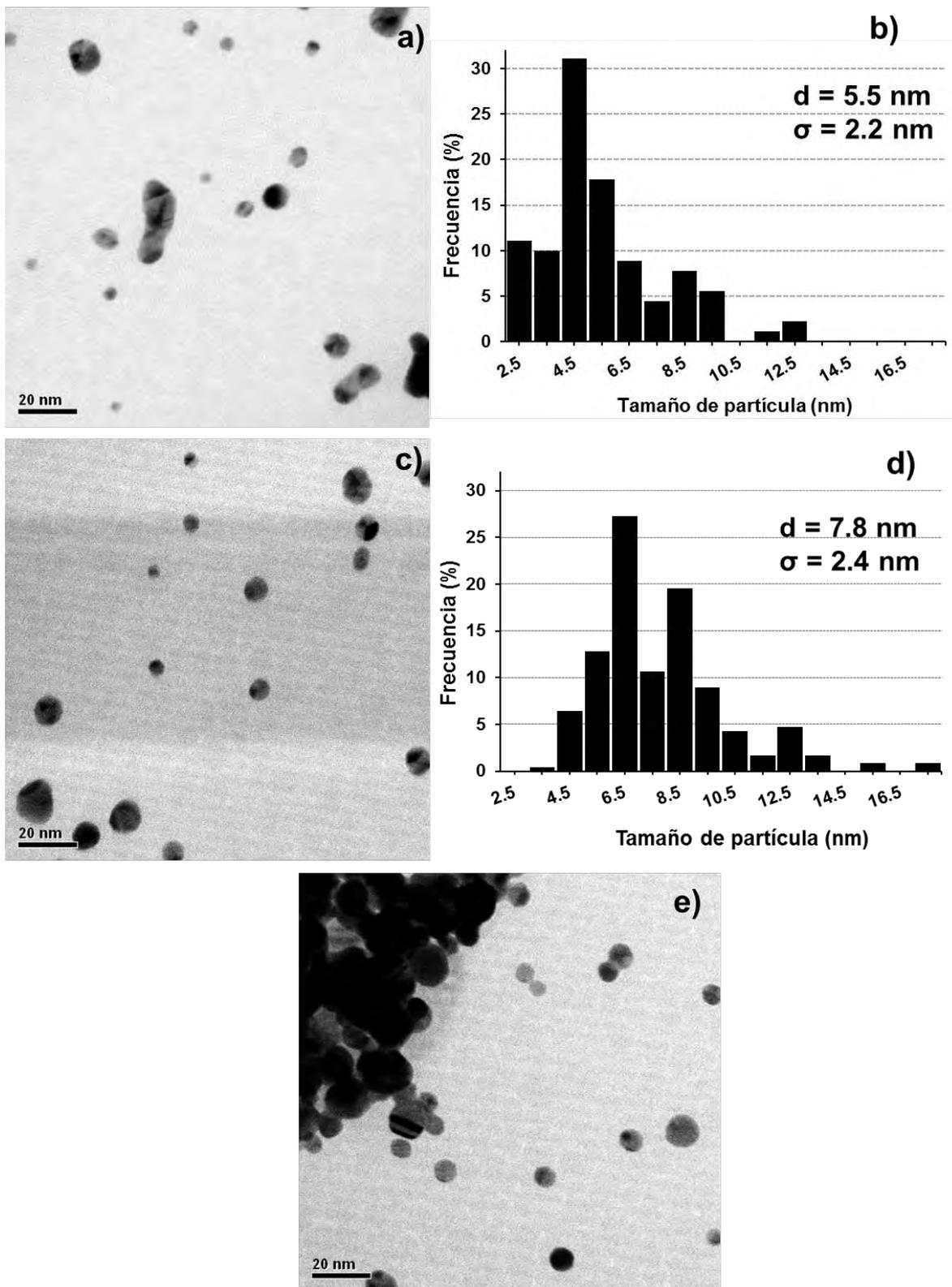


Figura 4.4 Imágenes obtenidas por TEM y distribución de tamaño de NPs para diferentes concentraciones de HAuCl<sub>4</sub>. a) y b) 0.62 mM, c) y d) 1.25 mM, e) NPs aglomeradas para HAuCl<sub>4</sub> 1.25mM. Las imágenes se tomaron para 2 h de reacción.

En los histogramas mostrados en la figura 4.4 podemos ver que cuando la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  es de 0.62 mM (relación molar  $\text{NaBH}_4/\text{HAuCl}_4$  de 2), el 59% de las NPs tienen un tamaño de entre 3 y 6 nm, mientras que cuando la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  es de 1.25 mM (relación molar  $\text{NaBH}_4/\text{HAuCl}_4$  de 1), sólo el 19.6% de las NPs tienen tales tamaños. En este último caso, el 57% de las NPs presentan tamaños de entre 6 y 9 nm. Además de esto, cuando la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  fue de 1.25 mM, el 14.04% de las NPs presentan un tamaño mayor a 10 nm (de 14 a 18 nm) mientras que para el caso de  $\text{HAuCl}_4$  0.65 mM, la presencia de NPs de tamaño mayor a 10 nm (de 10 a 13 nm) representa solamente el 3.3%. Un aspecto importante a mencionar es que cuando la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  fue de 1.25 mM, se observó que las NPs de mayor tamaño tienden a aglomerarse, como se puede ver en la figura 4.4e.

Comparando estos resultados con los obtenidos por TEM de la sección anterior (ver tabla 4.3) para una concentración de  $\text{HAuCl}_4$  de 0.25 mM y una misma concentración de  $\text{NaBH}_4$  (1.25 mM), vemos un ligero aumento en el tamaño promedio de partícula cuando la concentración del precursor se incrementa de 0.25 mM a 0.62 mM. Con respecto a la distribución de tamaños, vemos que ésta aumenta al incrementar la concentración del precursor de oro de 0.25 mM a 0.62 mM.

**Tabla 4.3 Efecto de la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  sobre el tamaño promedio de partícula obtenido por TEM.**

<b>[<math>\text{HAuCl}_4</math>] (mM)</b>	<b>Tamaño (nm)</b>	<b><math>\sigma</math> (nm)</b>
<b>0.25</b>	4.9	1.4
<b>0.62</b>	5.5	2.2
<b>1.25</b>	7.8	2.4

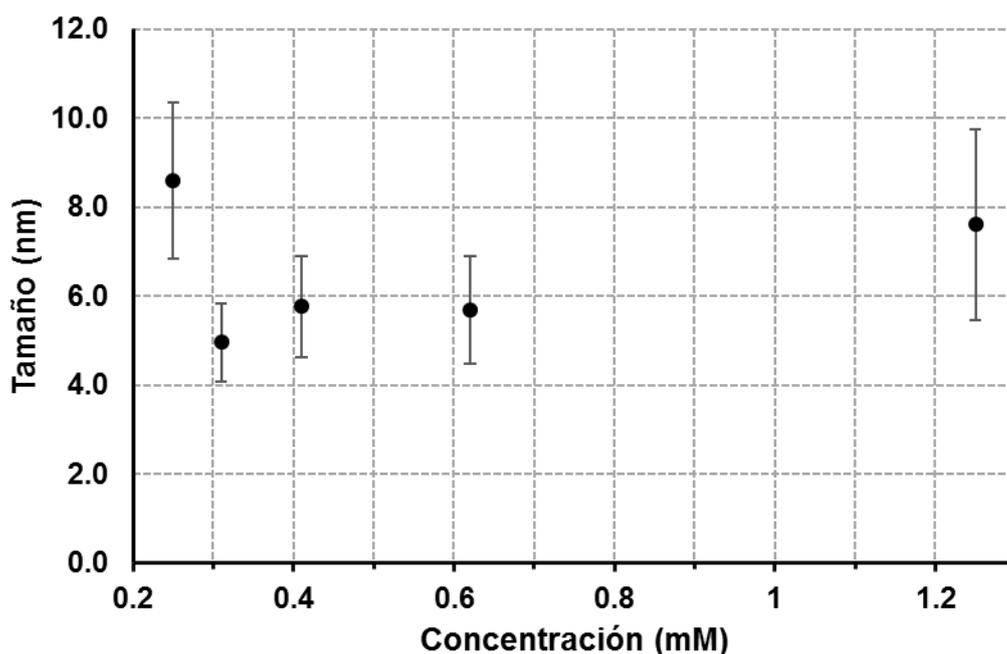
#### **4.1.2.2 Dispersión dinámica de luz (DLS)**

El tamaño promedio de las NPs sintetizadas con diferentes concentraciones de  $\text{HAuCl}_4$  y medido por esta técnica se presenta en la tabla 4.4. En esta tabla podemos ver que los valores de tamaño promedio medidos son muy cercanos para concentraciones milimolares de 0.31, 0.41 y 0.62 (relaciones molares

NaBH<sub>4</sub>/HAuCl<sub>4</sub> de 4, 3 y 2 respectivamente). Sin embargo, el tamaño promedio obtenido para concentraciones de 0.25 y 1.25 mM (relaciones molares de 5 y 1, respectivamente) son ligeramente mayores. Así mismo, se observa un decremento en la distribución de tamaños para concentraciones de 0.31, 0.41 y 0.62 mM. Lo anterior se puede ver con mayor claridad en la figura 4.5.

**Tabla 4.4** Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes concentraciones de HAuCl<sub>4</sub> después de 2 h de reacción.

Relación molar NaBH <sub>4</sub> /HAuCl <sub>4</sub>	[HAuCl <sub>4</sub> ] (mM)	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar (σ, nm)
5	0.25	8.6	1.7
4	0.31	5.0	0.9
3	0.41	5.8	1.1
2	0.62	5.7	1.2
1	1.25	7.6	2.1



**Figura 4.5** Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes concentraciones de HAuCl<sub>4</sub> después de 2 h de reacción.

Los resultados mostrados en la tabla 4.4 y en la figura 4.5 son consistentes con los reportados por Chow y Zukoski<sup>78</sup> quienes obtuvieron NPs de oro por reducción con Na<sub>3</sub>Cit, para diferentes concentraciones de HAuCl<sub>4</sub>. Estos autores encontraron que al aumentar la concentración del precursor, el tamaño promedio de partícula y la distribución de tamaños disminuyen, pasan por un mínimo y después vuelven a aumentar.

En la tabla 4.4 y en la figura 4.5 podemos ver que existe un tamaño mínimo de partícula cuando la concentración de HAuCl<sub>4</sub> es de 0.31 mM. En este caso, tanto el tamaño promedio de partícula como la distribución de tamaños son ligeramente menores con respecto a las muestras cuya concentración de HAuCl<sub>4</sub> es de 0.41 y 0.62 mM.

### **4.1.3 Agente estabilizante: Citrato de sodio**

#### **4.1.3.1 Microscopía electrónica de transmisión**

En la figura 4.6 se muestran micrografías características de los coloides obtenidos al variar la concentración del agente estabilizante citrato de sodio. Es posible observar la dependencia de la forma, el diámetro promedio y la distribución de tamaños de partícula, con la concentración de citrato de sodio.

Cuando la concentración de Na<sub>3</sub>Cit es de 0.1 mM se observa la formación de NPs tanto isotrópicas como anisotrópicas (figuras 4.6a y 4.6b), con tamaño promedio de partícula de 15.1 nm y una amplia distribución de tamaños ( $\sigma = 5.88$  nm). Bajo estas condiciones, no se tiene control sobre alguno de los parámetros de interés, además de que las NPs se encuentran aglomeradas en un alto porcentaje. En las figuras 4.6c y 4.6d vemos que cuando la concentración de Na<sub>3</sub>Cit aumenta a 0.9 mM, el tamaño promedio de partícula (6.42 nm) disminuye considerablemente con respecto a una concentración menor de estabilizante, asimismo, la distribución de tamaños para esta concentración es más estrecha ( $\sigma = 2.7$  nm). De forma semejante al caso anterior, las micrografías obtenidas muestran zonas en las que las NPs se encuentran aglomeradas. La aglomeración de partículas es menor cuando la concentración de Na<sub>3</sub>Cit aumenta a 1 mM. En este caso, tanto el tamaño promedio de partícula ( $d = 4.78$

nm) como la desviación estándar ( $\sigma = 1.45$  nm) son ligeramente menores con respecto a  $\text{Na}_3\text{Cit}$  0.9 mM.

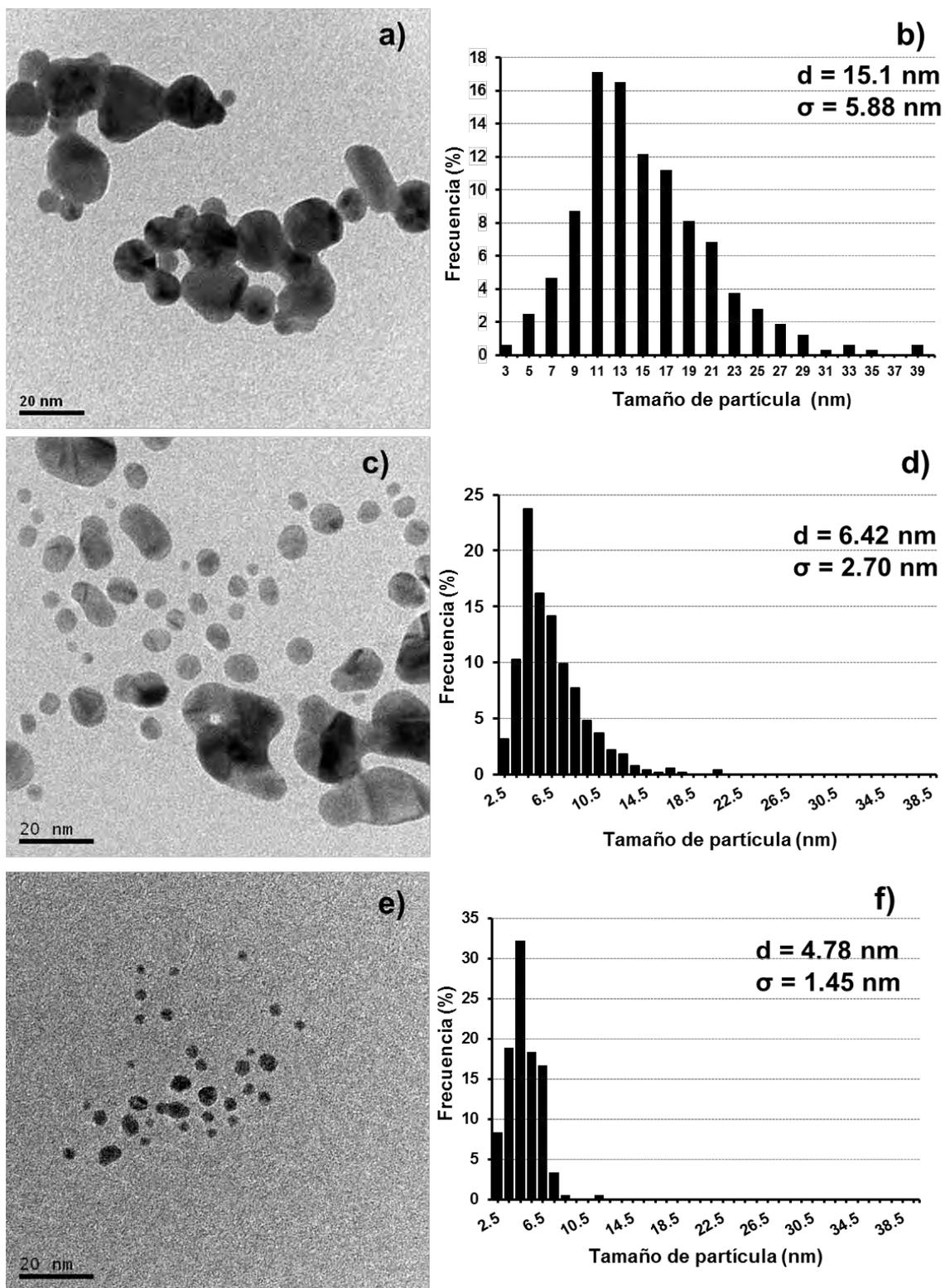


Figura 4.6 Imágenes obtenidas por TEM y distribución de tamaños para diferentes concentraciones de  $\text{Na}_3\text{Cit}$ . a) y b) 0.1 mM, c) y d) 0.9 mM y e) y f) 1 mM. Imágenes obtenidas después de 2 h de reacción.

Con ayuda de los histogramas mostrados en la figura 4.6 se encontró que para una concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  de 1 mM, las NPs cuyo tamaño se encuentra entre 3 y 6 nm representan el 69.4%, mientras que para una concentración de 0.9 mM, las NPs con estos tamaños representan el 50.2%, y cuando la concentración es de 0.1 mM, éstas solo representan el 3.1%.

Los resultados descritos anteriormente son consistentes con lo informado en la literatura<sup>48,50,74,79</sup> para el caso de la síntesis de NPs de oro obtenidas por la síntesis de Turkevick. Es importante enfatizar que cuando  $\text{Na}_3\text{Cit}$  actúa como agente reductor y agente estabilizante, es posible obtener NPs con tamaño promedio de 12 a 150 nm,<sup>48</sup> mientras que cuando el  $\text{Na}_3\text{Cit}$  actúa sólo como agente estabilizante y se utiliza  $\text{NaBH}_4$  como agente reductor fuerte, es posible preparar NPs de menor tamaño.<sup>80</sup>

De acuerdo con esta técnica de análisis y bajo las condiciones de trabajo ya señaladas, fue posible sintetizar NPs de oro en medio acuoso con tamaño promedio de 15.1 a 4.8 nm. Al modular la concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  es posible: disminuir el tamaño promedio de partícula, hacer más estrecha la distribución de tamaños y, como veremos en la caracterización espectroscópica, aumentar la estabilidad de las dispersiones coloidales.

El efecto de la concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  sobre las propiedades de las NPs se atribuye a los distintos roles que juega  $\text{Na}_3\text{Cit}$  en la síntesis, tales como mediador de pH y agente estabilizante.<sup>74</sup> En la siguiente sección explicaremos con más detalle este comportamiento.

#### **4.1.3.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS)**

Los datos de dispersión dinámica de la luz utilizados para complementar las mediciones realizadas mediante TEM se muestran en las tablas 4.5 y 4.6, para un tiempo de reacción y de envejecimiento de 2 h y 24 h, respectivamente. La tendencia hacia un menor diámetro promedio de partícula al incrementar la concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$ , se confirma mediante esta técnica y se observa para los dos tiempos ya señalados. Los valores obtenidos de tamaño promedio de

partícula son comparables con los observados por TEM, si se considera la desviación estándar.

**Tabla 4.5** Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes concentraciones de Na<sub>3</sub>Cit después de 2 h de reacción.

<b>[Na<sub>3</sub>Cit] (mM)</b>	<b>Tamaño promedio de partícula (nm)</b>	<b>Desviación estándar (<math>\sigma</math>, nm)</b>
0.1	22.6	7.4
0.3	25.3	7.1
0.5	4.2	1.1
0.7	3.9	0.8
0.9	5.4	0.7
1	5.3	1.1
3	6.9	1.4
5	16.2	4.9
7	25.3	8.9

**Tabla 4.6** Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes concentraciones de Na<sub>3</sub>Cit después de 24 h de envejecimiento.

<b>[Na<sub>3</sub>Cit] (mM)</b>	<b>Tamaño promedio de partícula (nm)</b>	<b>Desviación estándar (<math>\sigma</math>, nm)</b>
0.1	24.6	8.5
0.3	24.8	7.2
0.5	4.4	1.1
0.7	4.3	1.0
0.9	4.5	1.1
1	3.9	0.9
3	6.6	1.4
5	12.2	3.7

En ambos casos es posible distinguir tres regímenes de comportamiento:

- Concentraciones de 0.1 mM y 0.3 mM: bajo estas condiciones se obtienen NPs de mayor tamaño con una amplia distribución de tamaños.
- Concentraciones de entre 0.5 mM y 3 mM: se obtienen las NPs de menor tamaño y distribución de tamaños más estrecha.
- Concentraciones entre 5 mM y 7 mM: a partir de una concentración de 5 mM el tamaño de partícula y la distribución de tamaños incrementan nuevamente.

En la figura 4.7 es posible ver con mayor claridad los 3 regímenes ya aludidos, aquí la concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  se presenta en escala logarítmica.

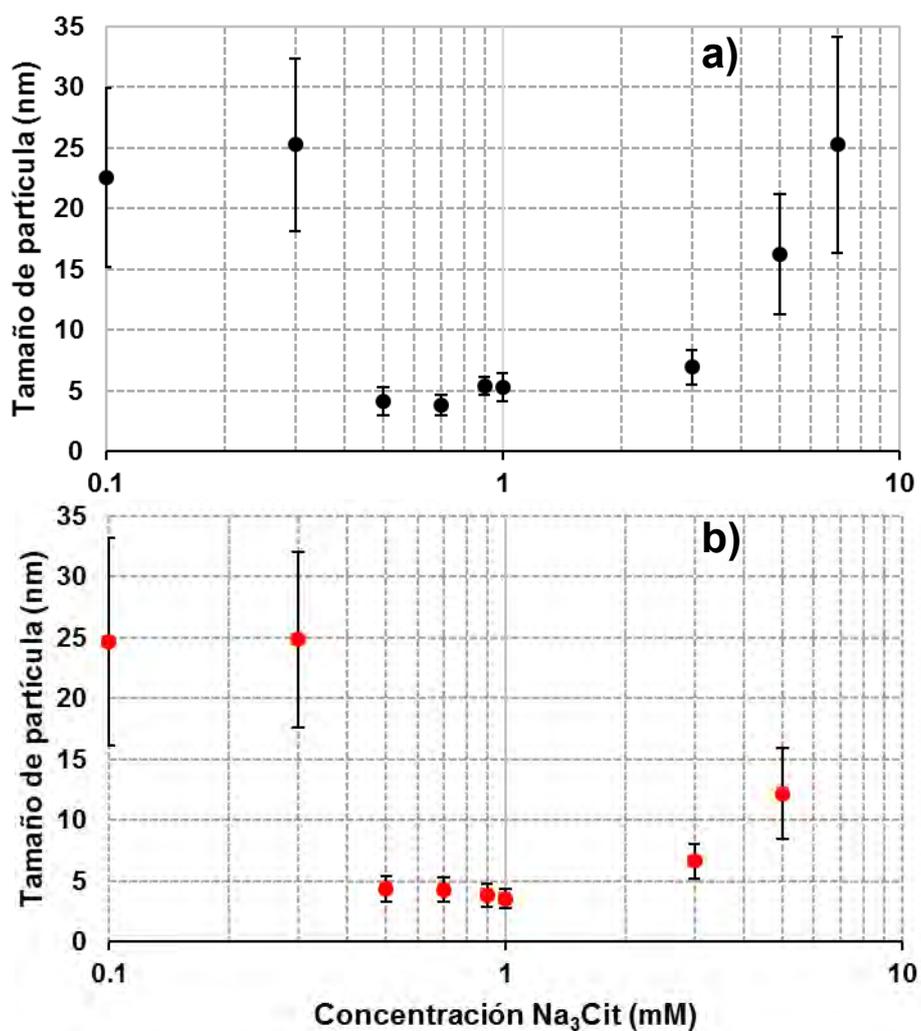


Figura 4.7 Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes concentraciones de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  después de a) 2 h de reacción y b) 24 h de envejecimiento.

Del mismo modo que en la sección anterior, los resultados obtenidos por DLS son consistentes con los trabajos ya citados para síntesis de NPs de oro utilizando Na<sub>3</sub>Cit como agente reductor. Wuithschick y colaboradores<sup>50</sup> mencionan que en la síntesis de Turkevich, para concentraciones de Na<sub>3</sub>Cit muy bajas (0.5 mM) o muy altas (10 mM), el tamaño final de las NPs, así como la polidispersidad, son mayores con respecto a concentraciones intermedias entre estas dos. En nuestro caso, vemos que cuando se utiliza NaBH<sub>4</sub> como reductor, las NPs de mayor tamaño se obtienen para concentraciones menores a 0.3 mM, y mayores a 5 mM.

En la figura 4.7 se ve claramente que para concentraciones de Na<sub>3</sub>Cit entre 0.5 y 1 mM se obtienen NPs de menor tamaño, de alrededor de 4 nm, con una diferencia mínima entre una muestra y otra.

Cuando la concentración de Na<sub>3</sub>Cit es de 7 mM, la gran mayoría de las NPs formadas precipitan aproximadamente 15 min después de agregar el NaBH<sub>4</sub>. Para concentraciones mayores a ésta, las NPs coalescen inmediatamente después de agregar el agente reductor. Para entender este comportamiento debemos recordar que la estabilidad de este tipo de dispersiones coloidales es el resultado del balance entre las fuerzas de atracción de van der Waals y las fuerzas de repulsión electrostática. El modelo de la doble capa difusa nos indica que las NPs están cubiertas por una doble capa de iones (como se muestra en la figura 1.8), cuyo espesor se conoce como la longitud de Debye ( $\kappa^{-1}$ ), de la ecuación 1.5 tenemos que

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad (3.3)$$

donde  $I$  es la fuerza iónica del medio y está dada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (3.4)$$

donde  $C_i$  es la concentración del ion  $i$  y  $Z_i$  su valencia.

La longitud de Debye es la medición del efecto electrostático neto de un acarreador de carga en disolución, y nos dice qué tan lejos esos efectos electrostáticos persisten, cuando la distancia es mayor a la de Debye las cargas

son eléctricamente apantalladas.<sup>81</sup> Esto significa que entre más pequeña es  $\kappa^{-1}$  las fuerzas de repulsión entre partículas tendrán un menor alcance por lo que las fuerzas de atracción de van der Waals, que no dependen de la fuerza iónica, no serán contrarrestadas y las partículas tenderán a agregarse.

De las ecuaciones 3.3 y 3.4 podemos ver que  $\kappa^{-1}$  varía inversamente con la valencia y con la raíz cuadrada de la concentración del electrolito en disolución, de tal forma que al aumentar la concentración del electrolito o la valencia de los iones,  $\kappa^{-1}$  disminuye. Si la fuerza iónica del medio es lo suficientemente alta la barrera energética que impide la coalescencia de las NPs puede incluso desaparecer, por lo que el sistema coloidal puede sufrir una transición de una dispersión estable a una inestable.<sup>82</sup>

Los contraiones son los principales responsables de la disminución de  $\kappa^{-1}$  dado que éstos son los iones dominantes en la capa de Stern y en la capa difusa.<sup>36</sup> Considerando que las NPs están cargadas negativamente por la adsorción de Cit<sup>3-</sup>, los iones Na<sup>+</sup> son los responsables de la coalescencia de las NPs de oro al incrementar la concentración del agente estabilizante.

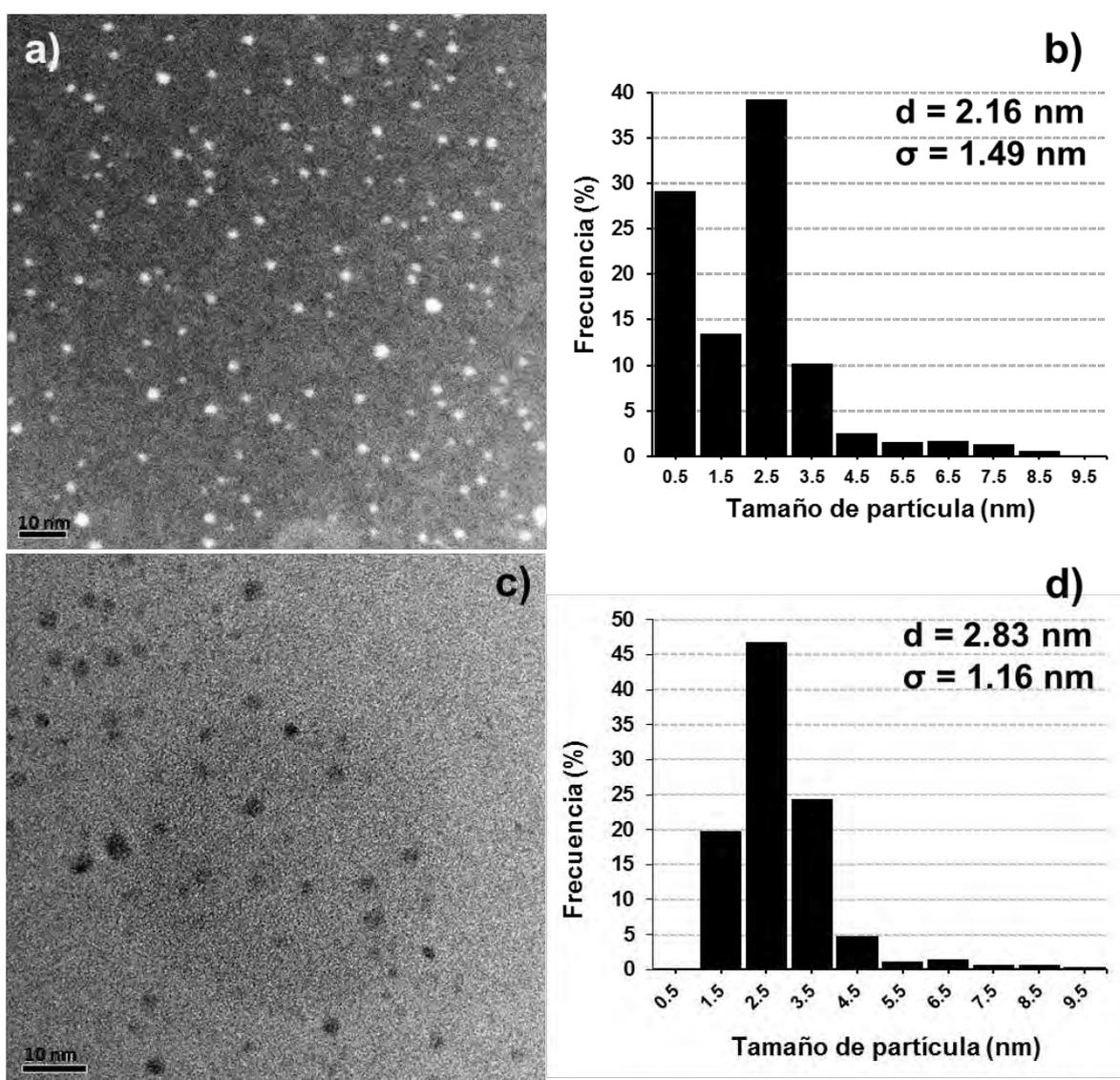
Aunado a lo anterior, está el hecho de que tanto NaBH<sub>4</sub> como Na<sub>3</sub>Cit modifican el pH del medio de reacción. En el intervalo de concentraciones de Na<sub>3</sub>Cit estudiadas el pH varió entre 4 y 7, debido a que el citrato tiene tres grupos carboxilo que pueden protonarse y desprotonarse generando un buffer ácido-base. Las diferencias en concentración observadas entre la síntesis de Turkevich y la síntesis utilizando NaBH<sub>4</sub> como agente reductor, se pueden atribuir a los iones adicionales de Na<sup>+</sup> provenientes de NaBH<sub>4</sub>.

#### **4.1.4 Agente estabilizante CTAB**

##### **4.1.4.1 Microscopía electrónica de transmisión**

Las micrografías obtenidas para las NPs coloidales de Au utilizando como agente estabilizante CTAB se presentan en la figura 4.8. En estas imágenes se muestran los resultados obtenidos para dos concentraciones de CTAB, a saber 5 mM y 100 mM. Se observa en ambos casos que las NPs se encuentran dispersas, sin la presencia de aglomerados.

Los histogramas de las figuras 4.8b y 4.8d muestran que el tamaño promedio de las NPs es ligeramente mayor (0.7 nm) para la muestra de concentración 100 mM; sin embargo, la distribución de tamaños es ligeramente más estrecha en 0.3 nm. Cuando las NPs coloidales se obtuvieron con CTAB 0.5 mM, el 82% de las NPs presentan tamaños menores a 3 nm y entre éstas el 29.2% presentan tamaños de alrededor de 1 nm, mientras que para 100 mM el 91% de las NPs presentan tamaños de 1 a 4 nm. Considerando estas dos concentraciones, no se observa un efecto significativo sobre el tamaño promedio y la distribución de tamaños obtenidos por TEM en este intervalo de concentración.



**Figura 4.8** Imágenes obtenidas por TEM y distribución de tamaños para diferentes concentraciones de CTAB. a) y b) 5 mM y, c) y d) 100 mM. Imágenes obtenidas después de 2 h de reacción.

Es importante notar que el tamaño promedio de partícula obtenido al utilizar CTAB como agente estabilizante, es menor con respecto al obtenido con Na<sub>3</sub>Cit. Estas diferencias se pueden atribuir a que CTAB es un surfactante anfifílico, con un grupo hidrófilo y una cadena hidrófoba. La especie CTA<sup>+</sup> se adsorbe a la superficie de las NPs por interacciones electrostáticas y forma una bicapa alrededor de la NP<sup>83</sup>, la cual inhibe la agregación de las NPs y les da estabilidad una vez que se han formado. A diferencia de Na<sub>3</sub>Cit, las NPs estabilizadas con CTAB están cargadas positivamente, los iones Br<sup>-</sup> rodean a la NP formando parte de la doble capa difusa de ésta.

#### 4.1.3.2 Dispersión dinámica de la luz (DLS)

El tamaño promedio de las NPs estudiadas empleando CTAB como agente estabilizante y medido por DLS, se presenta en las tablas 4.7 y 4.8 para 2 h de reacción y 24 h de envejecimiento. De forma semejante al caso de Na<sub>3</sub>Cit, se observa una disminución en el tamaño promedio de partícula al aumentar la concentración de CTAB, sin embargo, después de cierta concentración permanece casi constante.

Cuando la concentración de CTAB empleada fue de 5 mM se observó la formación de un precipitado, por lo que se dejó en reposo para separar las fases por sedimentación y se tomó una muestra del sobrenadante para medir el tamaño de partícula.

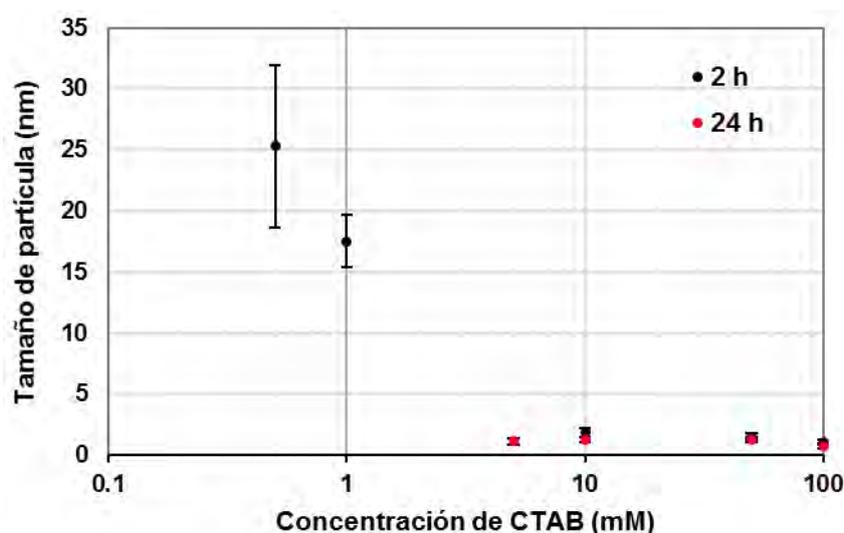
**Tabla 4.7 Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes concentraciones de CTAB después de 2 h de reacción.**

[CTAB] (mM)	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar ( $\sigma$ , nm)
0.5	25.3	6.6
1	17.5	2.1
5	-	-
10	1.9	0.3
50	1.5	0.3
100	1.1	0.2

**Tabla 4.8** Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes concentraciones de CTAB después de 24 h de envejecimiento.

[CTAB] (mM)	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar ( $\sigma$ , nm)
0.5	93.6	39.1
5	1.1	0.2
10	1.3	0.2
50	1.3	0.2
100	0.7	0.2

La figura 4.9 muestra el efecto de la concentración de CTAB sobre el tamaño promedio de partícula y su dispersión.



**Figura 4.9** Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes concentraciones de CTAB después de 2 h de reacción y 24 h de envejecimiento.

En este caso se observan dos regímenes de concentración: para concentraciones menores a 5 mM se obtuvieron NPs relativamente grandes con distribuciones de tamaño amplias, mientras que para concentraciones por encima de 5 mM se midió un tamaño de partícula en el intervalo de 1 y 2 nm. La concentración de CTAB en la cual se presenta el estado de transición entre partículas grandes y pequeñas puede estar relacionada con la formación de

micelas. En estudios previos se ha informado<sup>84,85</sup> que la concentración micelar crítica (CMC) de CTAB en medio acuoso se encuentra entre 0.7 y 1.1 mM.

Al comparar los resultados obtenidos por TEM y por DLS vemos que el tamaño medido por TEM es de  $2.2 \pm 1.5$  nm y  $2.8 \pm 1.2$  nm para concentraciones de CTAB de 5 y 100 mM, respectivamente. Por DLS se obtuvo un tamaño de alrededor de 1 nm con una desviación estándar de 0.2 nm. De acuerdo con las especificaciones del equipo, con DLS es posible medir tamaños de partícula de 0.3 nm a 10  $\mu$ m, por lo que es probable que para muestras de tamaño muy pequeño, como las sintetizadas con CTAB, el equipo no detecte diferencias entre éstas. Aunado a lo anterior, se debe tener en cuenta que los sistemas coloidales son dinámicos por lo que el tiempo en el que se hace la medición debe ser cuidadosamente controlado. Los resultados obtenidos mediante esta técnica están sujetos a variaciones en la concentración de NPs, la polidispersibilidad, la complejidad de la muestra y la formación de aglomerados durante la medición.

Además de las consideraciones mencionadas anteriormente, no se puede pasar por alto lo reportado por Khlebtsov,<sup>86</sup> quien utilizó esta técnica para determinar el tamaño promedio de partícula de NPs de oro con tamaño entre 1 y 100 nm, y encontró que las NPs con diámetros mayores a 40 nm que dispersan mucho la luz, como son las partículas cuya forma no es completamente esférica, presentan un pico falso en la región de tamaños pequeños. Los hallazgos de Khlebtsov podrían explicar nuestros resultados si consideramos que DLS mide el tamaño hidrodinámico de las NPs, y que CTAB forma una doble capa alrededor de éstas, por lo que el binomio NP-CTAB es una estructura más compleja y de mayor tamaño. Por lo anterior, es posible decir que, bajo las condiciones de trabajo establecidas, no fue posible determinar diferencias en el diámetro promedio de NPs estabilizadas con CTAB en concentraciones mayores a 5 mM.

#### **4.1.4 Efecto del pH**

##### **4.1.4.1 Microscopía electrónica de transmisión**

El efecto del pH sobre las propiedades de las NPs coloidales de oro se evaluó para una concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  1 mM. La figura 4.10 muestra las micrográficas

obtenidas para tres valores de pH: 6.2, 7.9 y 10. En esta figura se puede ver que para valores de pH de 6.2 y 7.9, tanto el tamaño de partícula como la distribución de tamaños no cambian de forma considerable.

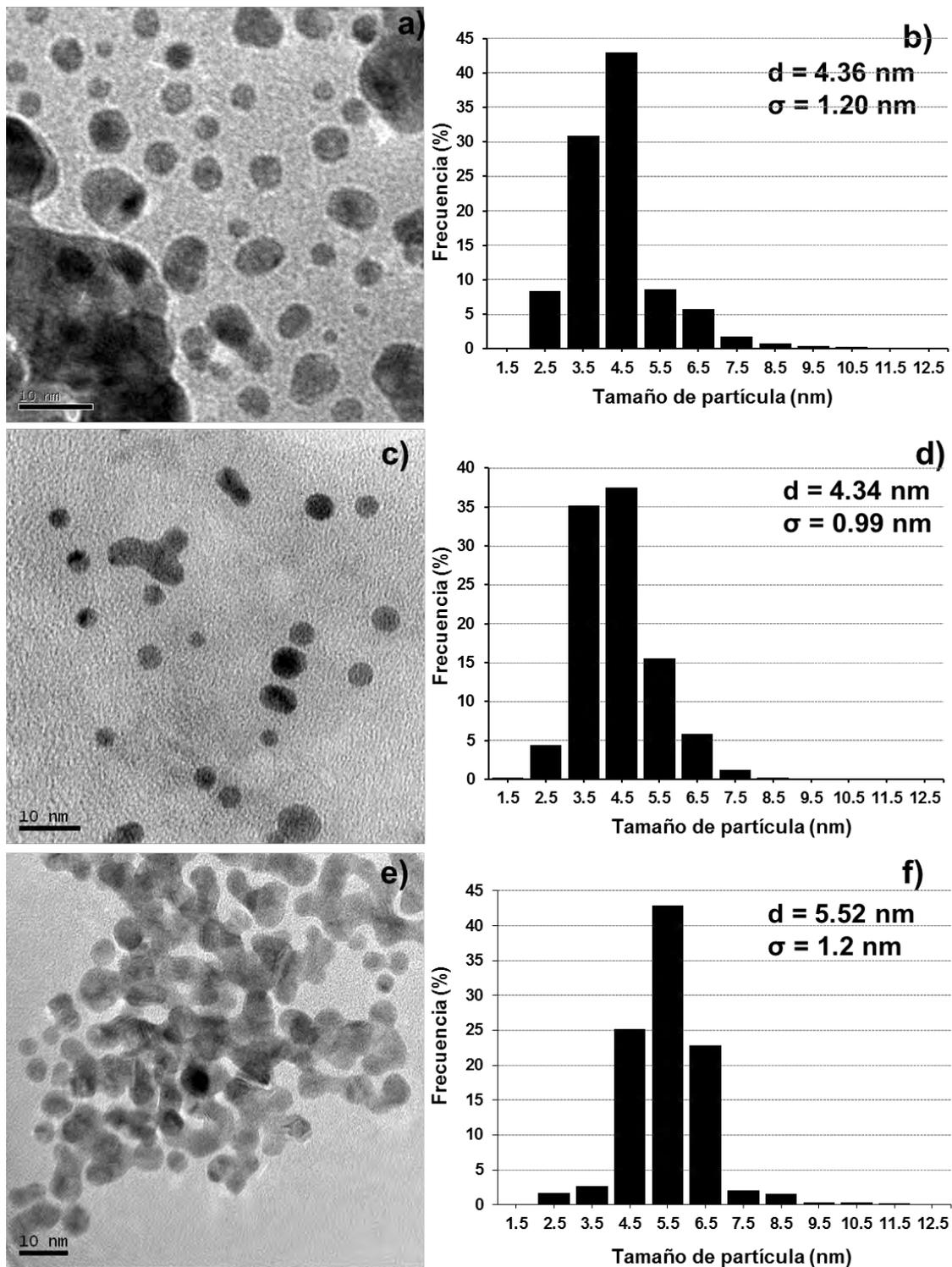


Figura 4.10 Imágenes obtenidas por TEM y distribución de tamaños para diferentes valores de pH. a) y b) 6.2, c) y d) 7.9, e) y f) 10. Imágenes tomadas después de 2 h de reacción.

Cuando el valor del pH es de 6.2, el 82.5% de las NPs presentan tamaños de 3 a 6 nm, mientras que para un valor de 7.9, la proporción se incrementa hasta un 88.1%. Para un pH de 10 el tamaño de las NPs aumenta ligeramente, la presencia de partículas con tamaños de 3 a 6 nm representan el 70.7%. En la figura 4.10f vemos que cuando el pH es de 10 se tiene una distribución de tamaños estrecha, sin embargo, un gran porcentaje de las NPs observadas se encuentran aglomeradas (figura 4.10e).

Con base en los resultados mostrados en la figura 4.10 es posible decir que el tamaño promedio de partícula y la distribución de tamaños no muestran una dependencia crucial con el pH, pero sí sobre su estabilidad. Estos resultados revelan que cuando el pH es de 7.9 es posible sintetizar NPs poco aglomeradas, pequeñas y con una distribución de tamaños ligeramente más estrecha, con respecto a valores de pH de 6.2 y 10.

Al comparar estos resultados con los obtenidos para la muestra con la misma concentración de Na<sub>3</sub>Cit (1 mM) sin modificar el pH con NaOH (en la cual se determinó un tamaño promedio de 4.78 nm con  $\sigma = 1.47$  nm), vemos que al incrementar el pH a 7.9 se obtienen NPs con tamaño promedio de partícula y distribución de tamaños ligeramente menor.

El efecto del pH sobre las propiedades de las dispersiones coloidales se ha estudiado ampliamente, en particular para la síntesis de NPs coloidales de oro obtenidas por el método de Turkevich.<sup>74,87-89</sup> En estos trabajos se ha enfatizado el papel que juega el pH, sobre el tamaño, la distribución de tamaños y la estabilidad de las dispersiones coloidales. Lo anterior se ha atribuido a la dependencia que existe entre el pH y las propiedades químicas de los reactivos, tales como: el potencial de reducción y la especiación. La modificación de estas propiedades por efecto del pH influye de forma significativa en la velocidad de nucleación y crecimiento de las NPs de oro, debido a que se modifica la velocidad de suministro de los monómeros de Au<sup>0</sup> disponibles para el crecimiento de las NPs. Además de esto, el pH afecta la estabilidad de las partículas formadas, debido a que altera el entorno electrónico de éstas, de tal forma que las NPs pueden permanecer largos periodos de tiempo en un estado

metaestable, coalescer para formar NPs más grandes, o formar aglomerados de partículas.

#### 4.1.4.2 Dispersión dinámica de luz (DLS)

El tamaño promedio de partícula medido como función del pH por DLS se presenta en las tablas 4.9 y 4.10, para 2 h de reacción y 24 h de envejecimiento. En este caso, se incluye la muestra sin modificación de pH cuyo valor de pH es de 5.6, esto con fines comparativos. Después de 2 h de reacción, se observan 3 tipos de comportamiento:

- pH de 3 y 3.8: se obtienen las NPs de mayor tamaño.
- pH de 5.6 a 8.8: se observa una disminución en el tamaño promedio de partícula y en la dispersión de tamaños, con respecto a valores de pH menores.
- pH de 10: el tamaño de partícula aumenta ligeramente con respecto a valores de pH de 5.6 a 8.8.

Para un valor de pH de 11 las NPs comienzan a precipitar y precipitan casi por completo cuando el pH es de 12, en este último caso, la dispersión coloidal se torna negra inmediatamente después de adicionar el NaBH<sub>4</sub>.

**Tabla 4.9** Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes valores de pH después de 2 h de reacción.

pH	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar ( $\sigma$ , nm)
3.0	27.6	7.8
3.8	22.9	6.1
5.6	5.3	1.1
6.2	3.7	0.8
7.9	4.0	0.8
8.8	2.4	0.5
10.1	6.1	1.8

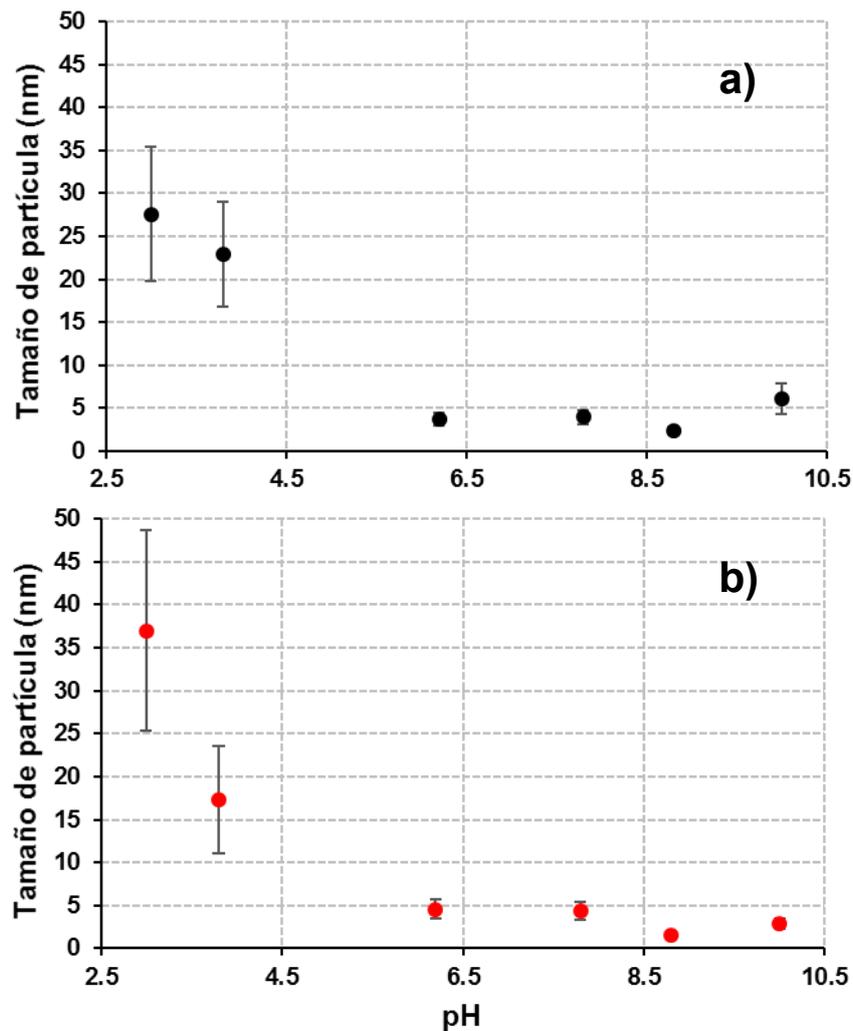
**Tabla 4.10** Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes valores de pH después de 24 h de envejecimiento.

pH	Tamaño promedio de partícula (nm)	Desviación estándar ( $\sigma$ , nm)
3.0	37.0	11.7
3.8	17.4	6.3
5.6	3.9	0.9
6.2	4.6	1.2
7.9	4.3	1.0
8.8	1.6	0.3
10.1	1.9	0.4

Cuando el tiempo de envejecimiento es de 24 h se observa la misma tendencia que para un tiempo de reacción de 2 h, excepto para valores de pH de 8.8 y 10, en donde se observó una disminución en el tamaño promedio de partícula. Esto último puede estar relacionado con la polidispersión de la muestra, ya que como se observa en la figura 4.10e, para un valor de pH de 10, las NPs se encuentran muy aglomeradas, por lo que es posible que se obtenga un pico falso en la región de tamaños pequeños.

De acuerdo con los resultados presentados en las tablas 4.9 y 4.10, no se observa una diferencia clara en el tamaño de partícula para valores de pH de 5.6 a 7.9. En la figura 4.11 se presenta de forma gráfica los resultados de tamaño promedio de partícula en función del pH.

Como se mencionó anteriormente, las propiedades químicas de los reactivos están en función del pH. Por un lado, se sabe que el complejo  $[\text{AuCl}_4]^-$  puede intercambiar los iones  $\text{Cl}^-$  por  $\text{OH}^-$  con el incremento del pH, de tal forma que en condiciones medianamente ácidas, neutras y medianamente básicas, coexisten en equilibrio los diferentes complejos de oro  $[\text{AuCl}_{4-x}\text{OH}_x]^-$ . Debido a esto, el potencial redox de los complejos de oro depende del pH.<sup>45,90,91</sup> La concentración de especies con potencial redox más alto ( $[\text{AuCl}_4]^-$ ) disminuye con el incremento del pH.<sup>50</sup>



**Figura 4.11** Tamaño de partícula obtenido por DLS para diferentes valores de pH después de a) 2 h de reacción y b) 24 h de envejecimiento.

Por otro lado, el  $\text{Na}_3\text{Cit}$  es una base débil con tres  $\text{pK}_a$ 's (3.2, 4.8 y 6.4) por lo que puede protonarse y desprotonarse dependiendo del pH del medio y puede dar lugar a la formación de un buffer. Además de esto, el grado de protonación del ion citrato influye en la fuerza de interacción entre éste y la superficie de las NPs de oro, por lo que su desempeño como estabilizante se ve comprometido.<sup>74</sup>

El  $\text{NaBH}_4$  es otra de las especies que modifican sus propiedades con el pH, principalmente debido a que existe una reacción en competencia que es la hidrólisis de  $\text{NaBH}_4$ , la cual es catalizada a pH ácido. La liberación de  $\text{H}_2$  como subproducto, tanto de la oxidación de  $\text{BH}_4^-$  como a partir de la reacción de hidrólisis, influye en la reducción de  $\text{HAuCl}_4$  debido a que éste ayuda en la reducción.

## 4.2 Espectroscopía de absorción UV-visible.

Como se comentó previamente, se llevó a cabo la síntesis de NPs esféricas de oro utilizando como agentes estabilizantes citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ) y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Como agente reductor se utilizó borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ).

En todos los casos en los que se formaron NPs metálicas de oro se observó un cambio de coloración (rojo, rosa, morado) inmediatamente después de que se agregó el  $\text{NaBH}_4$ , como se ejemplifica en la figura 4.11. Estos cambios están asociados con la formación de NPs metálicas de oro, y su correspondiente modificación de propiedades ópticas respecto al oro macroscópico. La formación de NPs es inmediata debido a que el  $\text{NaBH}_4$  es un agente reductor fuerte. La caracterización de las propiedades ópticas mediante espectroscopía UV-visible de las dispersiones coloidales obtenidas se presenta en esta sección.



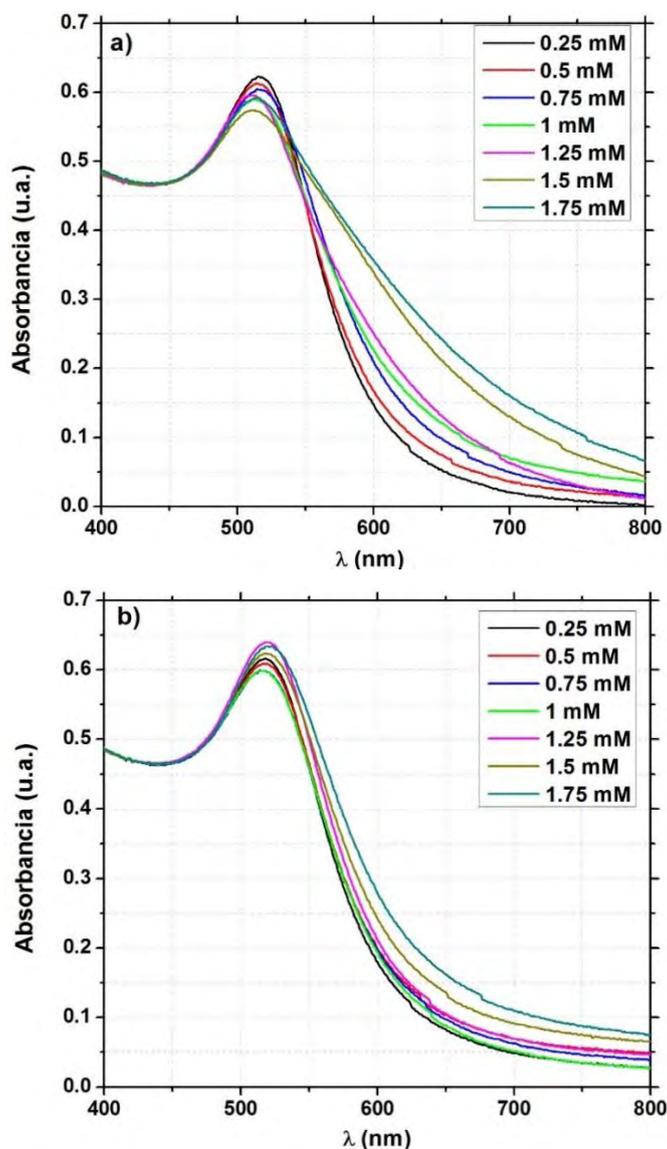
**Figura 4.11** Modificación de coloración de las NPs coloidales de oro por efecto del cambio de concentración de agente estabilizante  $\text{Na}_3\text{Cit}$ .

### 4.2.1 Efecto de la concentración del agente reductor

En la figura 4.12 se muestran los espectros de absorción de las dispersiones coloidales de oro sintetizadas con diferentes concentraciones de  $\text{NaBH}_4$  después de 5 minutos de reacción y 17 h de envejecimiento. La concentración de  $\text{HAuCl}_4$  fue de 0.25 mM, mientras que la de  $\text{NaBH}_4$  fue de 0.25 a 1.75 mM, (relaciones molares de  $\text{NaBH}_4/\text{HAuCl}_4$  de 1 a 7.3). Es posible observar que todos los espectros muestran una banda de absorción que aparece entre 514 y 520 nm, la cual corresponde a la resonancia del plasmón de superficie (RPS) característica en las NPs esféricas de oro.<sup>2</sup> La longitud de onda en la que la absorbancia de resonancia de plasmón fue mayor se definirá como  $\lambda_{\text{máx}}$ .

En la figura 4.12a podemos ver que a medida que aumenta la concentración de  $\text{NaBH}_4$  y para un tiempo de reacción ( $t$ ) de 5 min, la banda correspondiente a la

resonancia de plasmón de superficie (RPS) se va ensanchando y presenta absorción en la región de longitudes de onda de 600 a 800 nm. Esto es más evidente para una concentración de  $\text{NaBH}_4$  de 1.75 mM.



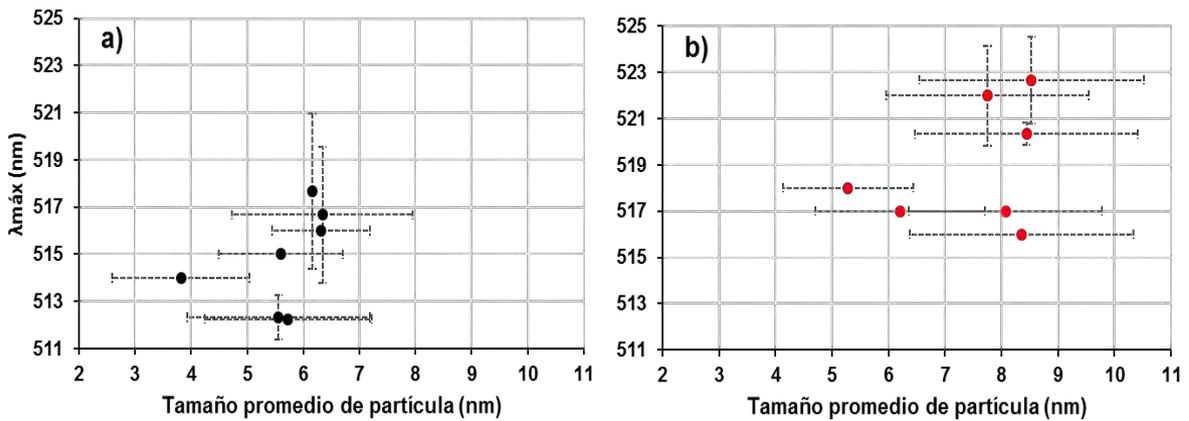
**Figura 4.12** Espectros de absorción UV-visible de NPs metálicas de oro sintetizadas en medio acuoso con diferentes concentraciones de  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{HAuCl}_4$  0.24 mM y  $\text{Na}_3\text{Cit}$   $2.5 \times 10^{-2}$  M. Los espectros se tomaron a 25 °C después de (a) 5 minutos de reacción y (b) 17 h de envejecimiento.

Ji y colaboradores<sup>74</sup> han informado que la formación de agregados de NPs en estados tempranos de reacción son responsables de la absorción en la región del espectro de 600 a 800 nm. Por otro lado, Polte y colaboradores<sup>36,50,80</sup> señalan que los cambios en la propiedades ópticas de las NPs en estados tempranos de

reacción, pueden deberse a efectos de carga en la doble capa difusa de las NPs. En este sentido, el exceso de iones  $\text{BH}_4^-$  en el medio de reacción tendría un efecto sobre la carga en la doble capa difusa de las NPs formadas, mismo que se traduciría en el ensanchamiento de las bandas de absorción y que cambiaría con el tiempo, al consumirse los iones  $\text{BH}_4^-$ . Los resultados obtenidos por DLS presentados en la sección 4.1.1.2 no muestran una tendencia clara con respecto a un posible aumento de tamaño de partícula al incrementar la concentración de  $\text{NaBH}_4$  (ver figura 4.3a), por lo que el aumento en la absorción en la región de 600 a 800 nm se puede atribuir a efectos de carga inducidos por el ion  $\text{BH}_4^-$ .

Si se considera un tiempo de envejecimiento de 17 h (figura 4.12b), es posible observar que la absorción en la región del espectro entre 600 y 800 nm prácticamente desaparece, las diferencias en el ancho de la banda de absorción entre una muestra y otra son menores con respecto a un tiempo de reacción de 5 min. En todos los casos, la RPS está más definida y se encuentra alrededor de 520 nm. Sin embargo, se puede ver un ligero incremento en la intensidad del plasmón a mayores concentraciones del agente reductor, lo que podría relacionarse con un aumento de producción de NPs.

En la figura 4.13 se muestran los máximos de absorción ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) de la RPS en función del tamaño promedio de partícula obtenido por DLS. Es importante mencionar que cuando la concentración de  $\text{NaBH}_4$  fue menor a 0.75 mM la diferencia en  $\lambda_{m\acute{a}x}$  medido entre un experimento y otro fue menor o igual a 1 nm, mientras que para concentraciones mayores, la diferencia aumentó hasta 3 nm. En esta figura podemos ver que para un tiempo de reacción de 5 min, el tamaño promedio de partícula se encontró entre 4 y 7 nm, para estos tamaños  $\lambda_{m\acute{a}x}$  se encuentra entre 512 y 518 nm. Cuando el tiempo de envejecimiento es de 17 h en todos los casos se observó un aumento de tamaño (ver tabla 4.1 y 4.2 de la sección 4.1.1.2), lo que ocasionó un incremento en  $\lambda_{m\acute{a}x}$ , la cual se encuentra entre 516 y 523 nm (figura 4.13b). Es decir que con el tiempo de envejecimiento aumenta tanto el tamaño de partícula como  $\lambda_{m\acute{a}x}$ . En ambos casos ( $t = 5$  min y 17 h), la mayor desviación estándar para  $\lambda_{m\acute{a}x}$  se midió para concentraciones de 1.5 y 1.75 mM.



**Figura 4.13** Posición de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  en función del tamaño promedio de partícula para las NPs de oro sintetizadas con diferentes concentraciones de  $\text{NaBH}_4$ . a) 5 min de reacción y b) 17 h de envejecimiento.

De acuerdo con los resultados presentados podemos decir que dentro de los primeros 5 minutos de reacción, las propiedades ópticas de las NPs sintetizadas son más sensibles a los cambios en la concentración del agente reductor, con respecto a un tiempo de envejecimiento de 17 h. En ambos casos no parece haber una relación clara entre el ensanchamiento de la RPS y la distribución de tamaño de partícula, pero sí se observó una correspondencia entre la posición de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  y el tamaño promedio de partícula.

#### 4.2.2 Efecto de la concentración de $\text{HAuCl}_4$

En la figura 4.14 se muestran los espectros de absorción de las NPs de oro sintetizadas con diferentes concentraciones de  $\text{HAuCl}_4$ . La concentración de  $\text{HAuCl}_4$  se probó en un intervalo de 0.25 mM a 1.25 mM.

En esta figura se observa un aumento gradual en la intensidad de la resonancia de plasmón a medida que aumenta la concentración del precursor de  $\text{Au}^{3+}$ . Las dispersiones coloidales son químicamente similares, por lo que el aumento en la intensidad de la banda de plasmón puede relacionarse con un incremento en la concentración de las NPs.

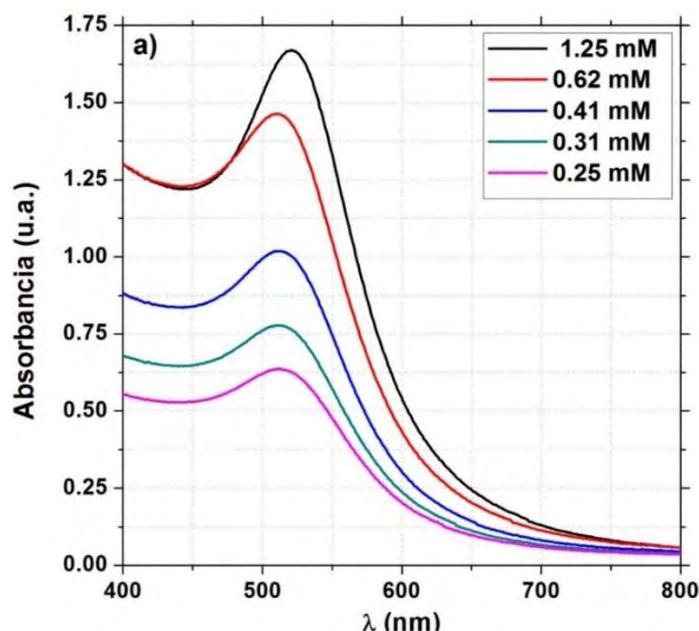


Figura 4.14 Espectros de absorción de NPs de oro sintetizadas en medio acuoso con diferentes concentraciones de  $\text{HAuCl}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  1.25 mM y  $\text{Na}_3\text{Cit}$   $2.5 \times 10^{-2}$  M. La absorbancia de la muestra de concentración 1.25 mM supera la escala presentada, por lo que se diluyó (1:1) con agua desionizada con fines comparativos. Los espectros se tomaron a 25 °C después de 2 h de reacción.

La concentración de un analito que absorbe en el espectro visible, se relaciona con la absorbancia a través de la ley de Lambert y Beer, por lo que al graficar la absorbancia en 410 nm de cada una de las muestras contra la concentración de  $\text{HAuCl}_4$ , se observa un comportamiento lineal,<sup>80</sup> como el que se muestra en la figura 4.15.

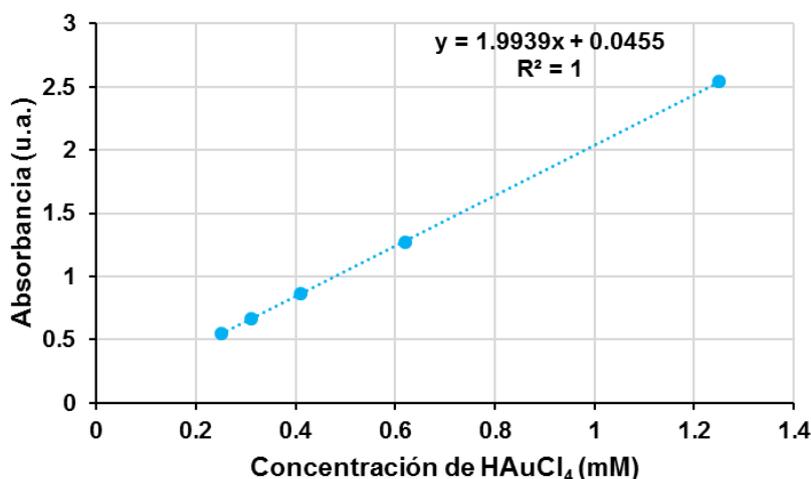


Figura 4.15 Relación entre la absorbancia de NPs de oro en medio acuoso y la concentración del precursor de oro para una longitud de onda de 410 nm, a 25 °C.

La longitud de onda considerada de 410 nm se relaciona con la energía de transiciones interbanda en el oro, de forma que puede relacionarse la intensidad a esa longitud de onda con su concentración en la dispersión coloidal.

Se determinó la posición de máxima absorción,  $\lambda_{m\acute{a}x}$ , de la resonancia de plasmón (RPS) y se encontró que ésta se encuentra entre 510 y 514 nm, para concentraciones de 0.25 mM a 0.62 mM. Sin embargo, para una concentración de 1.25 mM, ésta exhibe un corrimiento hacia el infrarrojo a 521 nm. Este corrimiento es de más de 10 nm con respecto a la muestra menos concentrada, lo que nos indica un posible cambio de tamaño promedio de partícula. Los resultados de tamaño obtenidos por TEM muestran que al aumentar la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  aumenta ligeramente el tamaño promedio de partícula, así como la distribución de tamaños y este aumento es más evidente para una concentración de 1.25 mM. En este último caso, se encontró un mayor porcentaje (14%) de NPs con tamaño entre 14 y 18 nm con respecto a las NPs obtenidas con una menor concentración de  $\text{HAuCl}_4$ , además de que éstas se encontraban muy aglomeradas (figura 4.4e), lo que podría explicar el corrimiento de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  hacia el IR.<sup>25,38</sup>

Los resultados obtenidos por DLS muestran que el tamaño promedio de partícula para concentraciones de  $\text{HAuCl}_4$  de 0.31 mM a 0.62 mM es muy semejante, por lo que es de esperarse que no haya cambios significativos en la posición de la RPS. Cuando la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  fue de 1.25 mM se midió un mayor tamaño de partícula y una distribución de tamaños más amplia.

El tamaño de partícula medido por TEM y DLS,  $4.9 \pm 1.4$  nm y  $7.6 \pm 2.1$  nm respectivamente, para una concentración de  $\text{HAuCl}_4$  de 0.25 mM, difieren considerablemente, lo cual puede atribuirse a la presencia de aglomerados de NPs presentes en la dispersión coloidal, mismos que dificultan una adecuada

interpretación mediante DLS. La presencia de estos aglomerados puede verse en la micrografía mostrada en figura 4.1b, la cual corresponde a NPs sintetizadas bajo las mismas condiciones.

En la siguiente sección se presenta el efecto del agente estabilizante sobre las propiedades ópticas de las NPs de oro estudiadas. En estos casos se decidió trabajar con una concentración de  $\text{HAuCl}_4$  de 0.62 mM, por encontrarse en el límite en el que las NPs presentan un tamaño promedio menor y una distribución de tamaños estrecha. Se estudió la estabilidad de las dispersiones coloidales con respecto al tiempo, tomando como criterio de estabilidad la evolución temporal de los espectros de absorción medidos para cada muestra.

#### **4.2.3 Agente estabilizante citrato de sodio**

En la figura 4.16 se presentan los espectros de absorción de las muestras sintetizadas utilizando como agente estabilizante  $\text{Na}_3\text{Cit}$  para dos tiempos: 2 h de reacción y una semana de envejecimiento. El intervalo de concentraciones de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  fue de 0.1 a 10 mM. En las figuras 4.16a y 4.16b podemos ver la influencia de la concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  en las propiedades ópticas de las NPs sintetizadas. En estos espectros se observan cambios de intensidad, posición de  $\lambda_{\text{máx}}$  y ancho de la RPS. Todas estas características están íntimamente relacionadas con las propiedades de las NPs, como son su forma, su tamaño y su distribución de tamaños.

De la figura 4.16 vemos que del mismo modo que con los resultados obtenidos por TEM y DLS, podemos distinguir tres regímenes de comportamiento con respecto al incremento en la concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$ . Estos regímenes de concentración son semejantes para los diferentes tiempos de reacción. Para un tiempo de reacción de 120 min tenemos:

- a) Concentraciones de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  de 0.1 mM y 0.3 mM.
- b) Concentraciones de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  de 0.5 mM a 3 mM.
- c) Concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  mayores a 5 mM.

Las NPs sintetizadas con concentraciones de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  entre 0.5 mM y 3 mM, muestran tamaños de partícula promedio pequeños (alrededor de 4 nm) y

distribuciones de tamaños estrechas, como consecuencia de esto, presentan una RPS menos intensa y desplazada ligeramente hacia el UV con respecto a las demás concentraciones.

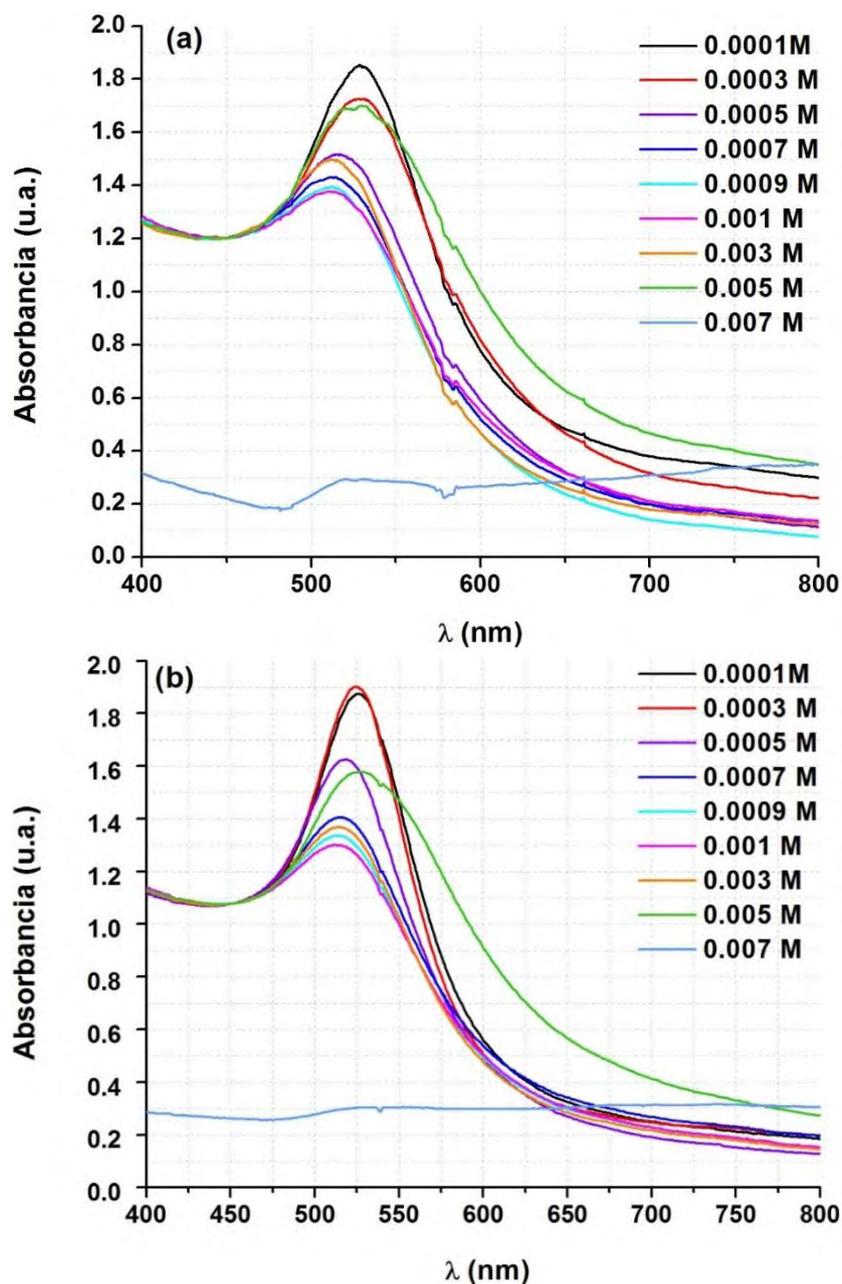


Figura 4.16 Espectros de absorción de NPs de oro sintetizadas en medio acuoso con diferentes concentraciones de  $\text{Na}_3\text{Cit}$ ,  $\text{HAuCl}_4$  0.62 mM y  $\text{NaBH}_4$  1.25 mM. Los espectros se tomaron a 25 °C para a) 120 min de reacción y b) 1 semana de envejecimiento. Los espectros mostrados se superpusieron en 450 nm con la finalidad de hacer más evidentes las diferencias en cuanto a posición y ancho de la RPS.

La disminución en la intensidad de la banda de plasmón se debe a que el coeficiente de extinción de NPs de oro en su banda de absorción es proporcional al volumen de la partícula,<sup>92</sup> aunque también puede estar relacionado con una menor concentración de NPs.

En los regímenes de concentración a) y c) se obtiene el mayor tamaño de partícula y una distribución de tamaños más amplia, lo que se traduce en una RPS más ancha y desplazada hacia el IR. Esto tiene dos posibles explicaciones, por un lado, la RPS se puede ensanchar debido a que existe una frecuencia característica para cada tamaño de nanopartícula, cada conjunto de NPs de cierto diámetro tendrá una oscilación característica. La suma de todas estas señales dará forma a la RPS, por lo que una distribución de tamaños amplia puede ensanchar el espectro de absorción. Por otro lado, tenemos el efecto del tamaño de partícula, como expusimos en secciones anteriores las partículas más grandes presentan modos de oscilación de electrones multipolares y efectos de esparcimiento de la luz, por lo que el espectro de absorción se ensancha y llega a ser más asimétrico.<sup>10</sup>

La evolución temporal de los espectros de absorción para estos sistemas se presenta en las figuras 4.17 y 4.18.

El espectro de absorción de las NPs obtenidas con Na<sub>3</sub>Cit 5 mM presentado en la figura 4.18b además de mostrar una RPS muy amplia y desplazada hacia el IR con respecto a las demás muestras, presenta mayor absorbancia en la región de 600 a 800 nm. El aumento en la absorbancia en esta región se puede deber a que las NPs comenzaron a coalescer formando partículas más grandes, esto debido a la disminución en las fuerzas de repulsión entre partículas por el incremento en la fuerza iónica del medio, como se explicó en la sección 4.1.3.2. En este sentido, al seguir incrementando la fuerza iónica del medio, cuando se alcanzan concentraciones de Na<sub>3</sub>Cit mayores a 7 mM, las NPs precipitan por completo (figura 4.16).

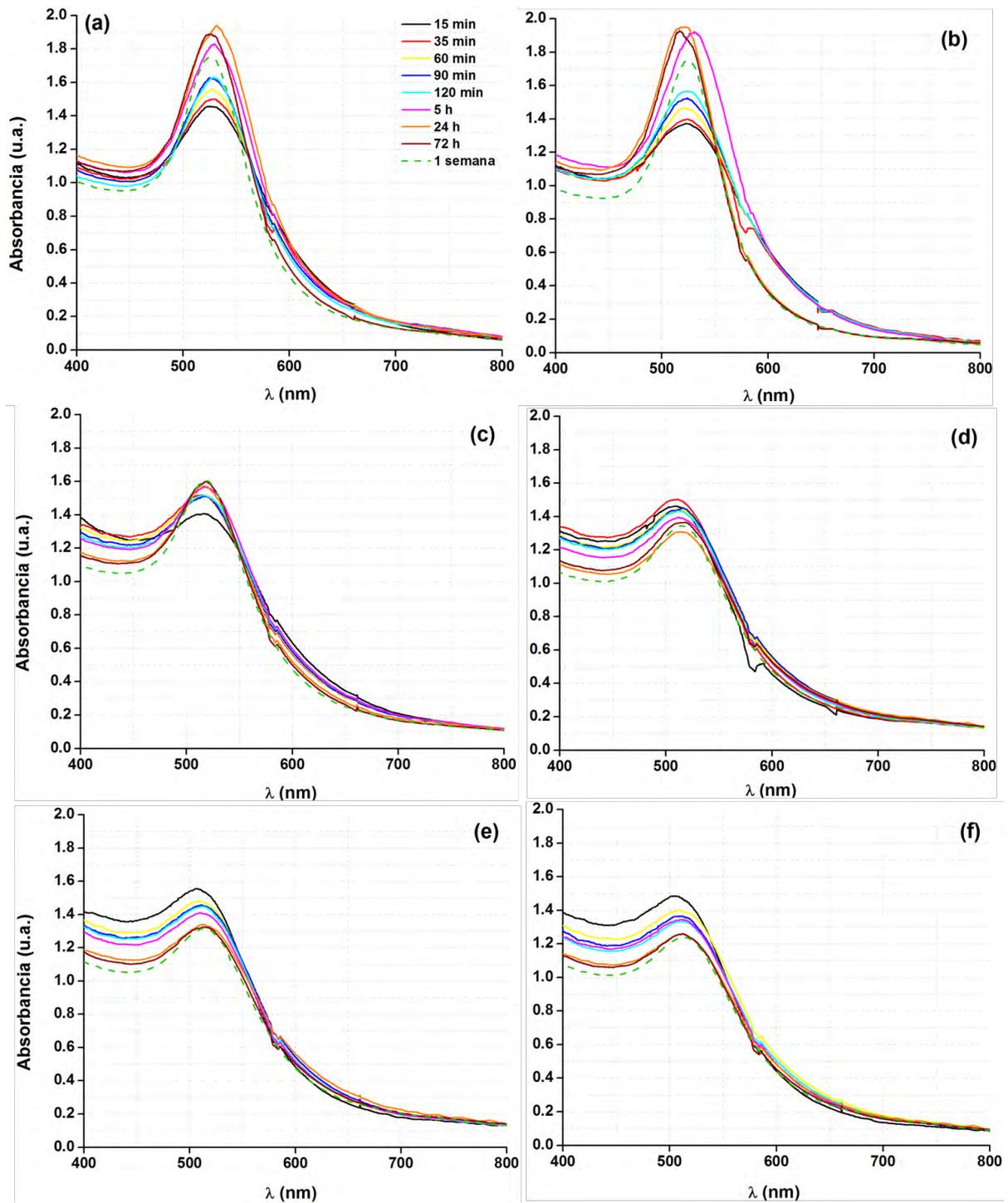
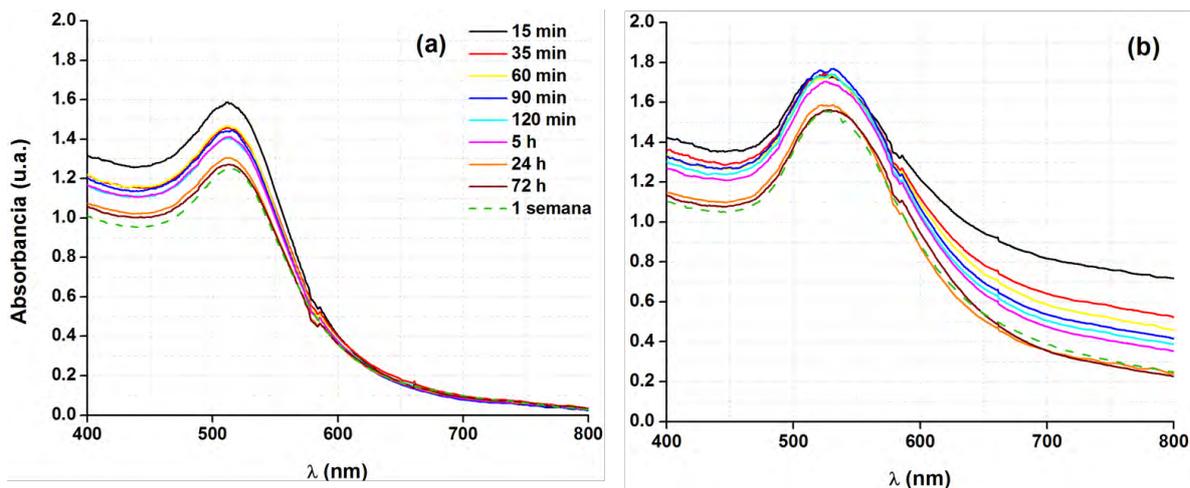


Figura 4.17. Evolución temporal de los espectros de absorción de NPs de oro sintetizadas en medio acuoso a 25 °C con  $\text{HAuCl}_4$  0.62 mM,  $\text{NaBH}_4$  1.25 mM y  $\text{Na}_3\text{Cit}$ : a) 0.1 mM, b) 0.3 mM, c) 0.5 mM, d) 0.7 mM, e) 0.9 mM y f) 1 mM.

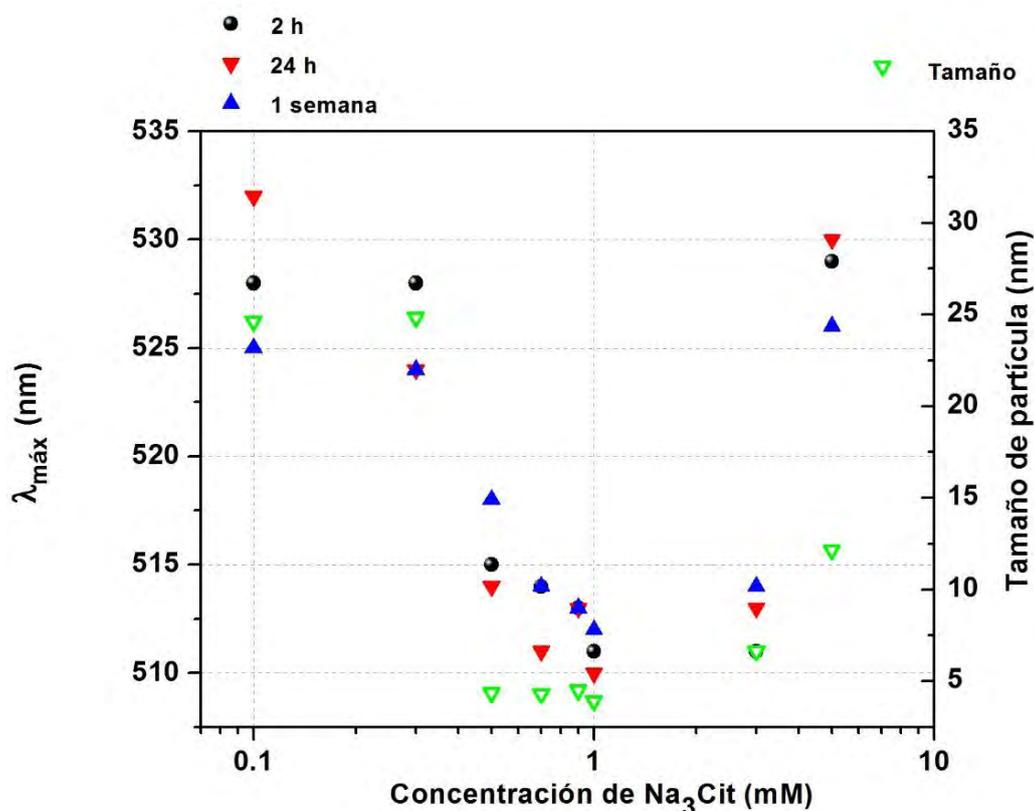


**Figura 4.18. Evolución temporal de los espectros de absorción de NPs de oro sintetizadas en medio acuoso a 25 °C con  $\text{HAuCl}_4$  0.62 mM,  $\text{NaBH}_4$  1.25 mM y  $\text{Na}_3\text{Cit}$ : a) 3 mM y b) 5 mM.**

La figura 4.19 resume gráficamente los resultados de la posición de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  y tamaño promedio de partícula obtenido por DLS, en función de la concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$ . En esta figura se muestra, por un lado, que a medida que aumenta la concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  de 0.1 mM a 1 mM la posición de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  disminuye, mientras que para concentraciones mayores a 1 mM,  $\lambda_{m\acute{a}x}$  vuelve a aumentar. Esta tendencia se observa para los tres tiempos de reacción considerados. Por otro lado, vemos que el comportamiento del tamaño promedio de partícula es semejante al observado para  $\lambda_{m\acute{a}x}$ , con la diferencia de que, de 0.1 mM a 1 mM, el tamaño de partícula es casi constante. En este caso, sólo se presenta el tamaño promedio de partícula para un tiempo de envejecimiento de 24 h. En el intervalo de concentraciones señalado,  $\lambda_{m\acute{a}x}$  se encuentra entre 510 nm y 515 nm. Lo anterior concuerda con lo predicho por la teoría de Mie, la cual establece que entre más grande sea el tamaño de la nanopartícula,  $\lambda_{m\acute{a}x}$  será mayor.

Para tener una idea de qué tan estables son las dispersiones coloidales por efecto de la concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$ , se graficó la Absorbancia/absorbancia inicial ( $\text{Abs}/\text{Abs}_0$ ) en  $\lambda_{m\acute{a}x}$ , contra el tiempo (figura 4.20). En la figura 4.20 podemos ver que, para bajas concentraciones de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  (0.1 mM y 0.3 mM), conforme aumenta el tiempo de reacción, la intensidad de la resonancia de plasmón aumenta gradualmente hasta un tiempo de reacción de 1500 min (30%

y 45%, respectivamente), para posteriormente disminuir (posiblemente debido a que las NPs precipitan, lo que pudo apreciarse a simple vista).

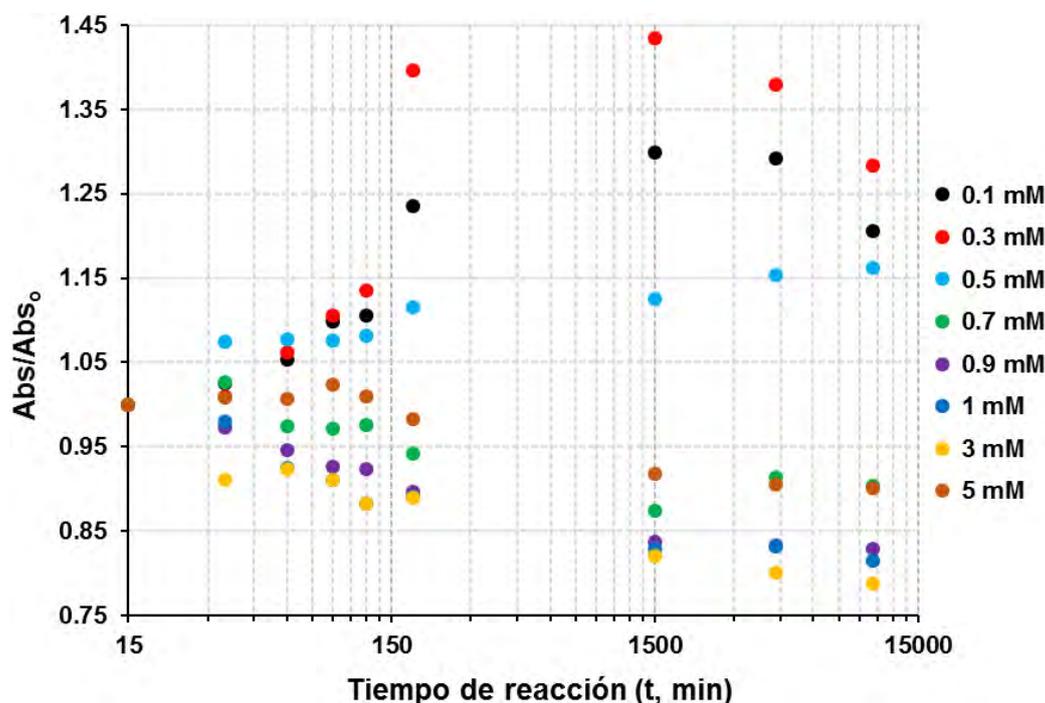


**Figura 4.19** Resultados de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  (lado izquierdo) y tamaño promedio de partícula obtenido por DLS (lado derecho) en función de la concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$ , de NPs de oro sintetizadas en medio acuoso a 25 °C.  $\lambda_{m\acute{a}x}$  se presenta para 3 tiempos, mientras que el tamaño de partícula corresponde a 24 h de envejecimiento.

Cuando la concentración de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  fue de 0.5 mM la intensidad de la banda de absorción también aumentó, aunque en menor medida, con la diferencia de que de 30 a 120 minutos ésta se mantuvo prácticamente constante. En un intervalo de concentraciones de 0.7 mM a 5 mM, la absorbancia disminuye al aumentar el tiempo de reacción. En este último caso, en el intervalo de tiempo de 35 min a 5 h, la variación en la absorbancia es de alrededor del 10%, mientras que después de 24 h de envejecimiento esta variación llega a ser del 20% para algunos casos.

Estas observaciones, junto con las presentadas anteriormente, nos indican que las condiciones óptimas de estabilidad que permiten usar las propiedades

plasmónicas en estos sistemas coloidales, son aquellas en las que la concentración de Na<sub>3</sub>Cit se encuentra en un intervalo de 0.7 mM a 3 mM.



**Figura 4.20 Evolución temporal de la absorbancia en  $\lambda_{m\acute{a}x}$  de NPs de oro sintetizadas en medio acuoso a 25 °C, con diferentes concentraciones de Na<sub>3</sub>Cit, HAuCl<sub>4</sub> 0.62 mM y NaBH<sub>4</sub> 1.25 mM.**

El comportamiento mostrado en la figura 4.20 con respecto a las variaciones en la intensidad de  $\lambda_{m\acute{a}x}$ , se puede deber a dos posibles mecanismos de crecimiento de NPs, inducidos por los cambios en el entorno electrónico de las mismas durante su formación y crecimiento. El Na<sub>3</sub>Cit es un agente estabilizante de tipo electrostático en el que los iones Cit<sup>3-</sup> se adsorben a la superficie de las NPs de oro por lo que éstas quedan cargadas negativamente. Cuando la concentración de Na<sub>3</sub>Cit es baja la carga alrededor de las partículas que se forman en un estado temprano de reacción, no es suficiente para contrarrestar las fuerzas de atracción de van der Waals entre partículas, por lo que, si el sistema provee de suficiente energía térmica, dos partículas pueden superar la repulsión electrostática y coalescer, lo que daría lugar al crecimiento de las NPs.<sup>93</sup> Si las NPs siguen creciendo con el paso del tiempo, es de esperarse que la intensidad de la RPS incremente. Para concentraciones intermedias de Na<sub>3</sub>Cit (de 0.7 mM a 3 mM), los iones Cit<sup>3-</sup> proveen de la carga suficiente para contrarrestar las

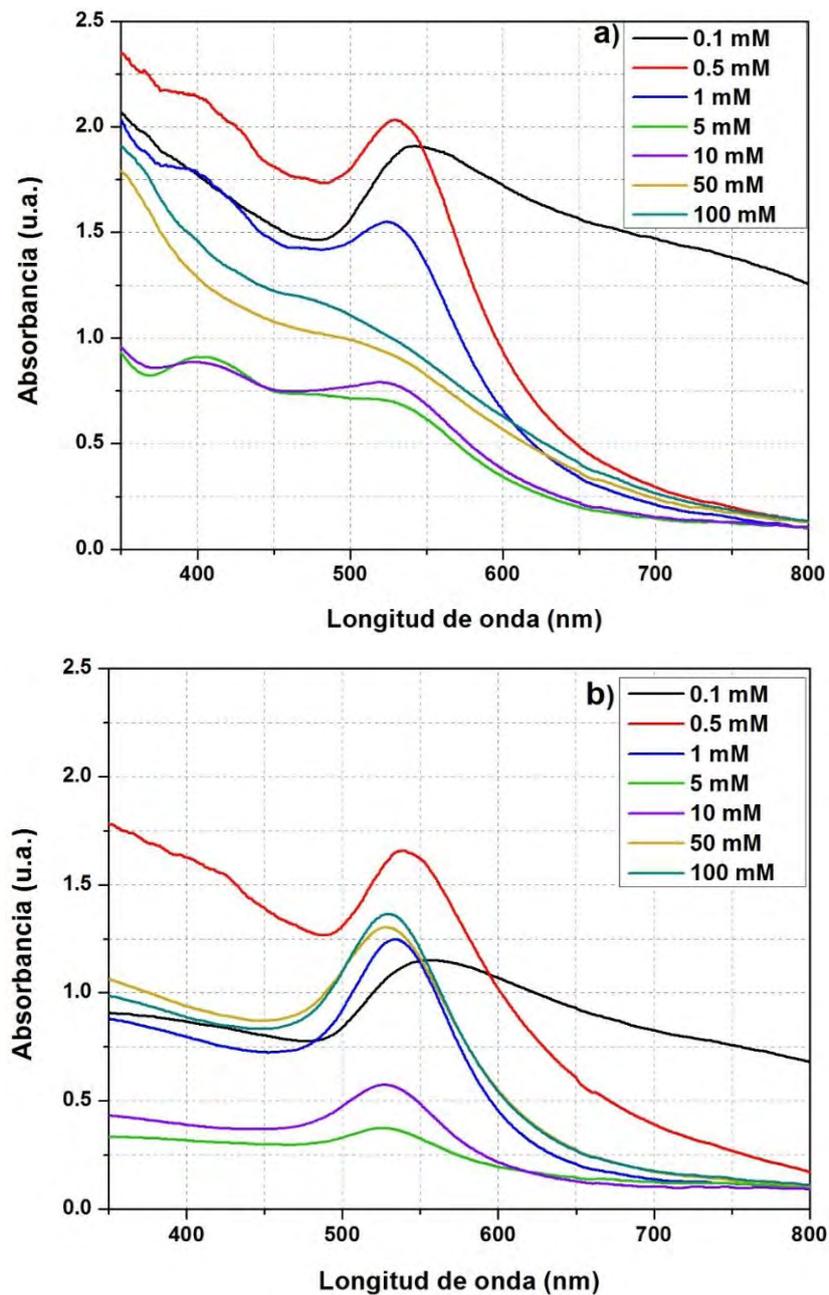
fuerzas de atracción entre partículas e impedir la coalescencia, y el subsecuente crecimiento de las NPs. Finalmente, concentraciones de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  mayores a 5 mM propician la coalescencia de partículas por el incremento en la fuerza iónica del medio, como se explicó en la sección 4.1.3.2.

#### 4.2.4 Agente estabilizante CTAB

En la figura 4.21 se presentan los espectros de absorción de NPs de oro sintetizadas con CTAB como agente estabilizante, para dos tiempos de reacción: 15 min y 3 días. En esta figura podemos ver que cuando la concentración de CTAB es de 0.1 mM, el espectro de absorción asociado a la resonancia de plasmón es muy ancho y exhibe un corrimiento hacia el infrarrojo con respecto al resto de las muestras, además de que presenta absorción en la región de 600 a 800 nm. La absorción en esta región del espectro se puede deber a que se formaron agregados de NPs los cuales dispersan mucho la luz.

El comportamiento descrito es análogo al presentado por el otro agente estabilizante  $\text{Na}_3\text{Cit}$ . El agente estabilizante tiene la función, por un lado, de disminuir la energía superficial de las NPs, y por el otro, aumentar las fuerzas de repulsión entre éstas.<sup>19,78</sup> En ambos casos se evita la formación de agregados. De la misma forma que  $\text{Na}_3\text{Cit}$ , el agente estabilizante CTAB proveen a las NPs estabilización electrostática, de tal suerte que para concentraciones bajas la superficie de las NPs se encuentra casi neutra por lo que las fuerzas de atracción de van der Waals juegan un rol importante en el proceso de aglomeración.<sup>88</sup>

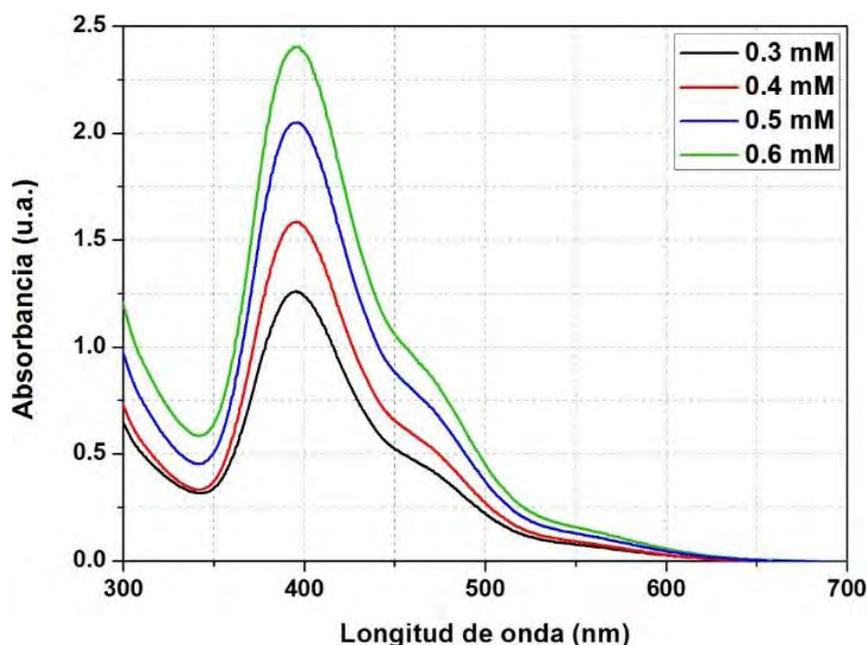
En las figuras 4.21a y 4.21b vemos que cuando la concentración de CTAB es de 0.5 mM y 1 mM, se observa una banda de absorción asociada a la RPS de NPs de oro alrededor de 525 nm. Además de ésta, para un tiempo de reacción de 15 min se observa otra banda alrededor de 400 nm, misma que no aparece después de 3 días de envejecimiento. Esta banda se encuentra en la región de las transiciones interbanda del Au, por lo que no se trata de una resonancia de plasmón de NPs de Au. Esta banda se debe a que el  $\text{Au}^{3+}$  forma un complejo con el ion  $\text{CTA}^+$  y que absorbe en 395 nm.<sup>83,94</sup> La figura 4.22 muestra el espectro de absorción de este complejo para diferentes concentraciones de  $\text{Au}^{3+}$  y una concentración de CTAB de 0.1 M.



**Figura 4.21** Espectros de absorción de NPs de oro sintetizadas en medio acuoso a 25 °C, utilizando  $\text{HAuCl}_4$  0.62 mM,  $\text{NaBH}_4$  1.25 mM y diferentes concentraciones de CTAB. Los espectros se tomaron para un tiempo de reacción de a) 15 min y b) 3 días.

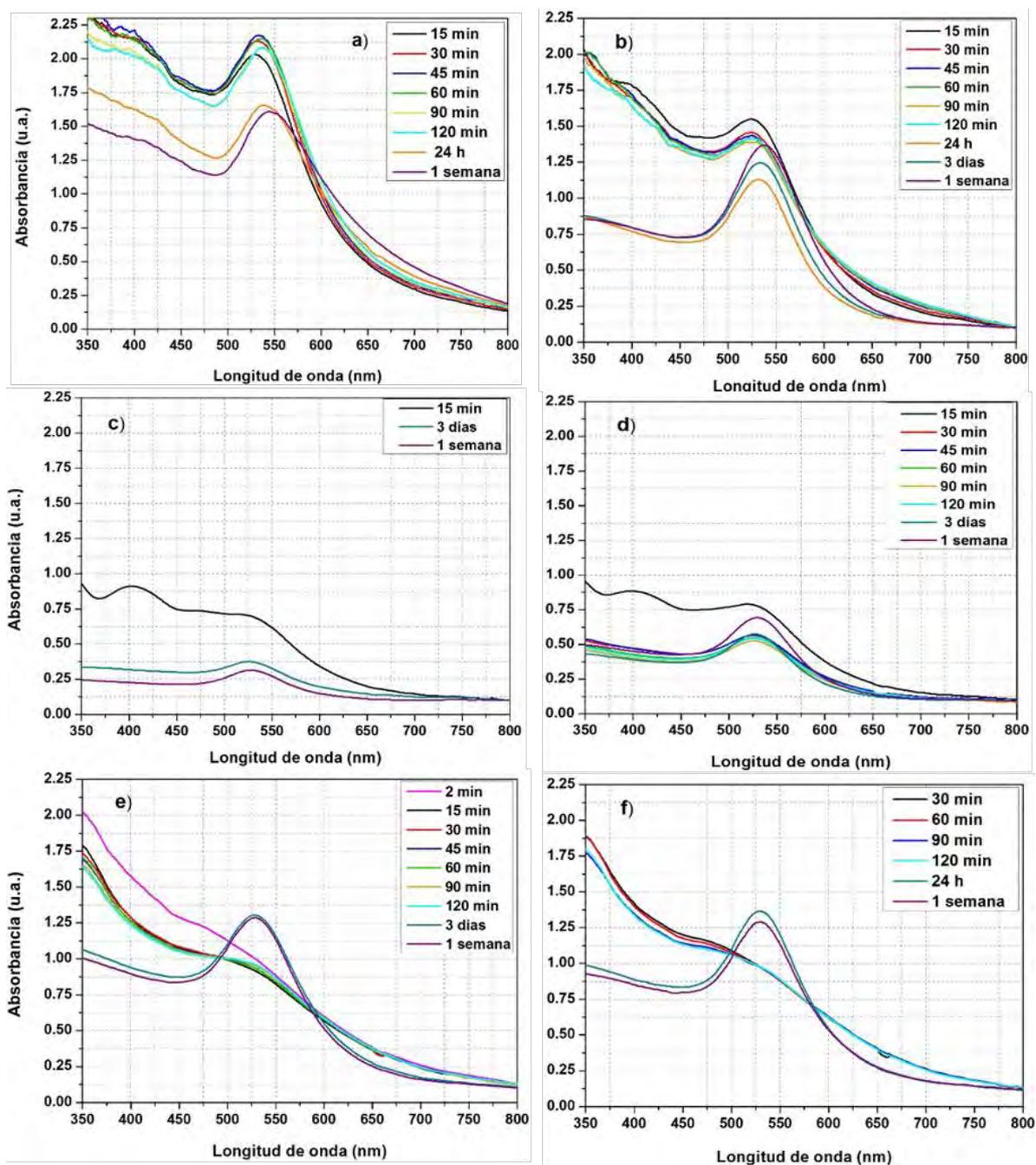
Cuando la concentración de CTAB es de 5 y 10 mM, se observa el mismo comportamiento con respecto a las dos bandas de absorción mencionadas para el caso anterior, sin embargo, tanto la intensidad de la RPS como el ancho de la banda de plasmón disminuyen. Al comparar las propiedades ópticas de estas NPs con los resultados obtenidos por DLS y TEM, vemos que el tamaño

promedio de partícula es de 25.3, 17.5 y 2.2 nm para CTAB 0.1, 0.5 y 5 mM respectivamente, lo cual concuerda con la disminución en la intensidad de la RPS.



**Figura 4.22** Espectro de absorción del complejo Au-CTAB en medio acuoso para diferentes concentraciones de HAuCl<sub>4</sub>. Los espectros se tomaron a 25 °C.

En la figura 4.23 se presenta la evolución temporal de los espectros de absorción de las muestras sintetizadas con diferentes concentraciones de CTAB. En esta figura se ve que para concentraciones de CTAB de 50 y 100 mM, y para un tiempo de reacción menor a 120 min, la RPS no es una banda bien definida, sino que se presenta como una especie de meseta y muestra absorción en una región muy amplia del espectro, incluso para un tiempo de reacción muy corto de 2 min (figura 4.23e). Es importante mencionar que en ninguno de estos casos se observó la formación de precipitados. Los resultados de tamaño obtenidos por TEM para CTAB 100 mM muestran un tamaño promedio de partícula de 2.8 nm, con una distribución de tamaños estrecha (1.16 nm), por lo que se descarta la presencia de partículas muy grandes. Como mencionamos en secciones anteriores, Polte y colaboradores han atribuido estos cambios en las propiedades ópticas de las NPs a efectos de carga alrededor de las NPs.



**Figura 4.23** Evolución temporal de los espectros de absorción de NPs de oro sintetizadas en medio acuoso a 25 °C con  $\text{HAuCl}_4$  0.62 mM,  $\text{NaBH}_4$  1.25 mM y CTAB a) 0.5 mM, b) 1 mM, c) 5 mM, d) 10 mM, e) 50 mM y f) 100 mM.

Se ha informado<sup>95</sup> que CTAB en estas concentraciones puede disminuir la velocidad de reducción del  $\text{Au}^{3+}$ . Considerando lo anterior, es probable que una vez formados los primeros núcleos de  $\text{Au}^0$ , éstos se vean rodeados por una doble capa de CTAB y por los iones de  $\text{Au}^{3+}$  que no han reaccionado, y que ésta sea la razón de la amplia absorción en la región del espectro UV-vis. En las figuras

4.23e y 4.23f se aprecia que después de 24 h de envejecimiento, la banda de plasmón está más definida y hay un aumento en la absorbancia en la región de 525 nm, lo cual se puede deber a un aumento de tamaño o a una mayor concentración de NPs. El aumento de tamaño de NPs se puede llevar a cabo a través de la maduración tipo Oswald, en la cual las NPs más grandes crecen a expensas de las más pequeñas,<sup>19</sup> o por coalescencia si las NPs no son muy estables.<sup>36</sup> Debido a las limitaciones de la técnica de DLS discutidas en la sección 4.1.3.2 para concentraciones de CTAB mayores a 5 mM, no fue posible relacionar la evolución temporal de las propiedades ópticas de las NPs sintetizadas con CTAB 50 y 100 mM, con el tamaño de las mismas.

La posición de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  y el tamaño promedio de partícula, en función de la concentración de CTAB, se resumen en la figura 4.24. En esta figura se muestra, por un lado, que, a diferencia de Na<sub>3</sub>Cit en donde la resonancia de plasmón se encontraba en un intervalo de longitudes de onda de 505 a 530 nm, en el caso de CTAB, la resonancia de plasmón se encuentra en un intervalo de longitudes de onda de 525 a 544 nm. Los cambios observados debidos al uso de diferentes agentes estabilizantes se deben a que el medio que rodea a las NPs es diferente, por lo que el índice de refracción cambia. Algunos estudios teóricos muestran que el aumento en el índice de refracción ( $n$ ) del medio provoca que la resonancia de plasmón se desplace hacia el infrarrojo, aumente en intensidad y se vuelva más ancho. Los cambios que provoca el medio en la respuesta óptica de la nanopartícula se deben principalmente a que éste también es capaz de absorber y dispersar el campo electromagnético.<sup>96</sup>

Por otro lado, vemos que, para los tres tiempos presentados,  $\lambda_{m\acute{a}x}$  disminuye a medida que aumenta la concentración de CTAB hasta 5 mM, concentraciones mayores de CTAB promueven un ligero incremento en  $\lambda_{m\acute{a}x}$ . Las NPs con  $\lambda_{m\acute{a}x}$  menor corresponden a aquellas con menor diámetro promedio, es decir, concentraciones de CTAB de 5 y 100 mM. Cuando el tamaño promedio de partícula se encontró alrededor de 2 nm,  $\lambda_{m\acute{a}x}$  se localizó entre 525 y 528 nm, para un tamaño de partícula de 22 nm se encontró en 537 nm, y para 90 nm el plasmón se localizó en 542 nm.

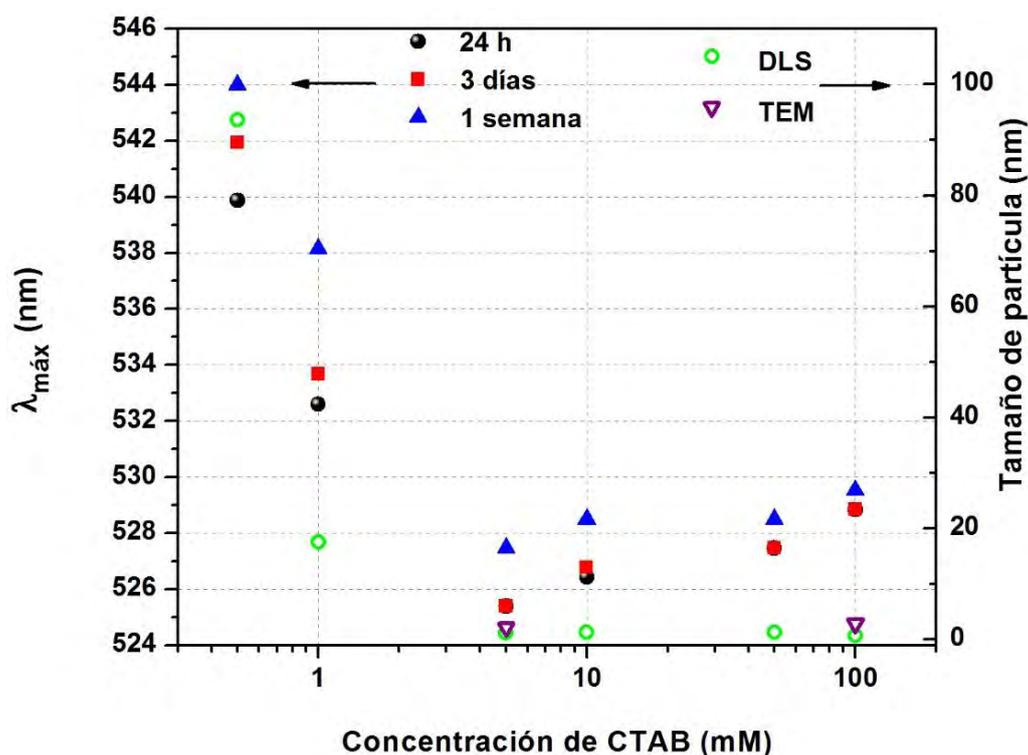


Figura 4.24 Resultados de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  (lado izquierdo) y tamaño promedio de partícula (lado derecho) obtenido por DLS y por TEM, en función de la concentración de CTAB. Las NPs de oro se sintetizaron en medio acuoso a 25 °C.  $\lambda_{m\acute{a}x}$  se presenta para 3 tiempos, mientras que el tamaño de partícula obtenido por DLS corresponde a 24 h de envejecimiento.

En la figura 4.25 se presenta la evolución temporal de la intensidad de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  para las diferentes concentraciones de CTAB. En esta figura se ha graficado  $Abs/Abs_0$  contra el tiempo. Es posible observar que en todos los casos hay un intervalo de tiempo en el que la absorbancia es casi constante, para después aumentar o disminuir, es decir, en todos los casos hay un intervalo de tiempo en el que las NPs formadas son estables. Anteriormente señalamos que cuando la concentración de CTAB es de 50 y 100 mM y para un intervalo de tiempo de 15 a 120 min no se observó una RPS definida, no obstante, es importante notar que la intensidad de la absorción alrededor de 525 nm es prácticamente constante en este intervalo de tiempo, particularmente para el caso en el que la concentración de CTAB es de 100 mM.

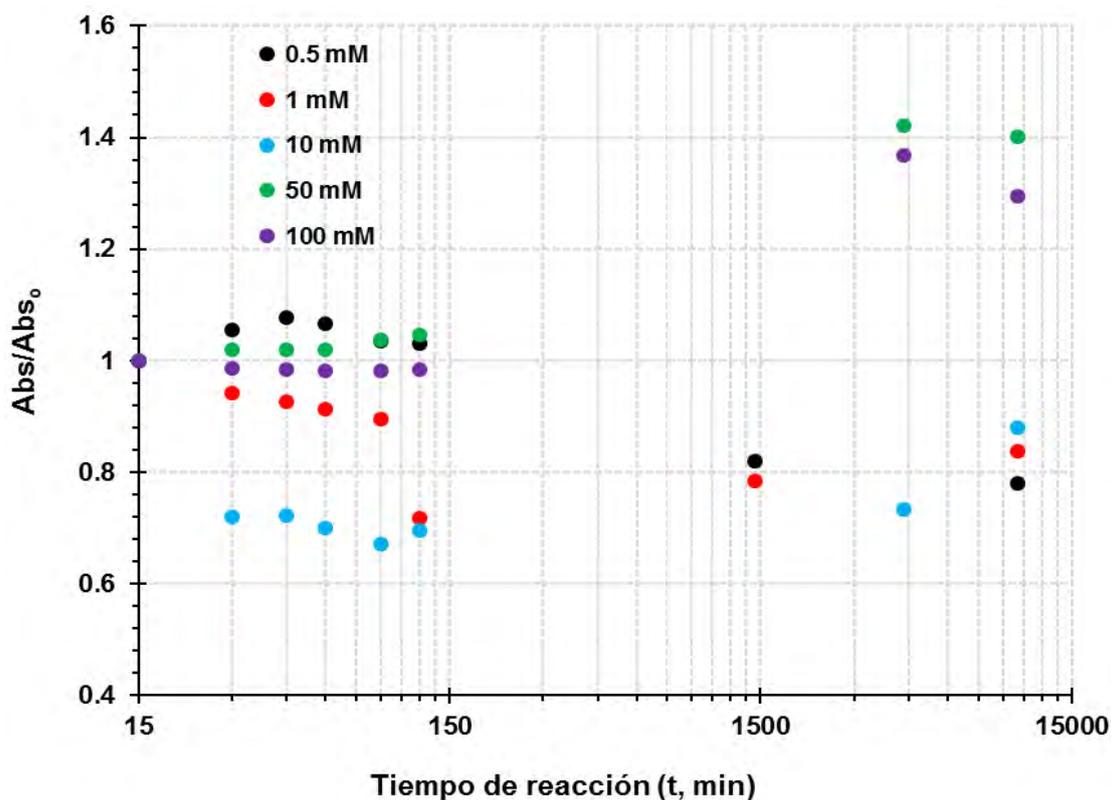


Figura 4.25 Evolución temporal de la absorbancia en  $\lambda_{m\acute{a}x}$  de NPs de oro sintetizadas en medio acuoso a 25 °C, con diferentes concentraciones de CTAB, HAuCl<sub>4</sub> 0.62 mM y NaBH<sub>4</sub> 1.25 mM.

Tomando en cuenta las consideraciones anteriores podemos decir que las condiciones óptimas en las que se obtienen NPs pequeñas, con una distribución de tamaños estrecha y estables, son aquéllas en las que la concentración de CTAB se encuentra entre 50 y 100 mM en un tiempo de reacción menor a 2h.

#### 4.2.5 Efecto del pH

Los espectros de absorción de las NPs sintetizadas a diferentes valores de pH para una concentración de Na<sub>3</sub>Cit de 1 mM se muestran en la figura 4.26. Se eligió esta concentración porque se encuentra dentro del intervalo de concentración en el que se obtuvieron las NPs de menor tamaño y con mayor estabilidad, es decir que no forman aglomerados. Los espectros de absorción para 3 días de envejecimiento son semejantes a los obtenidos para 24 h.

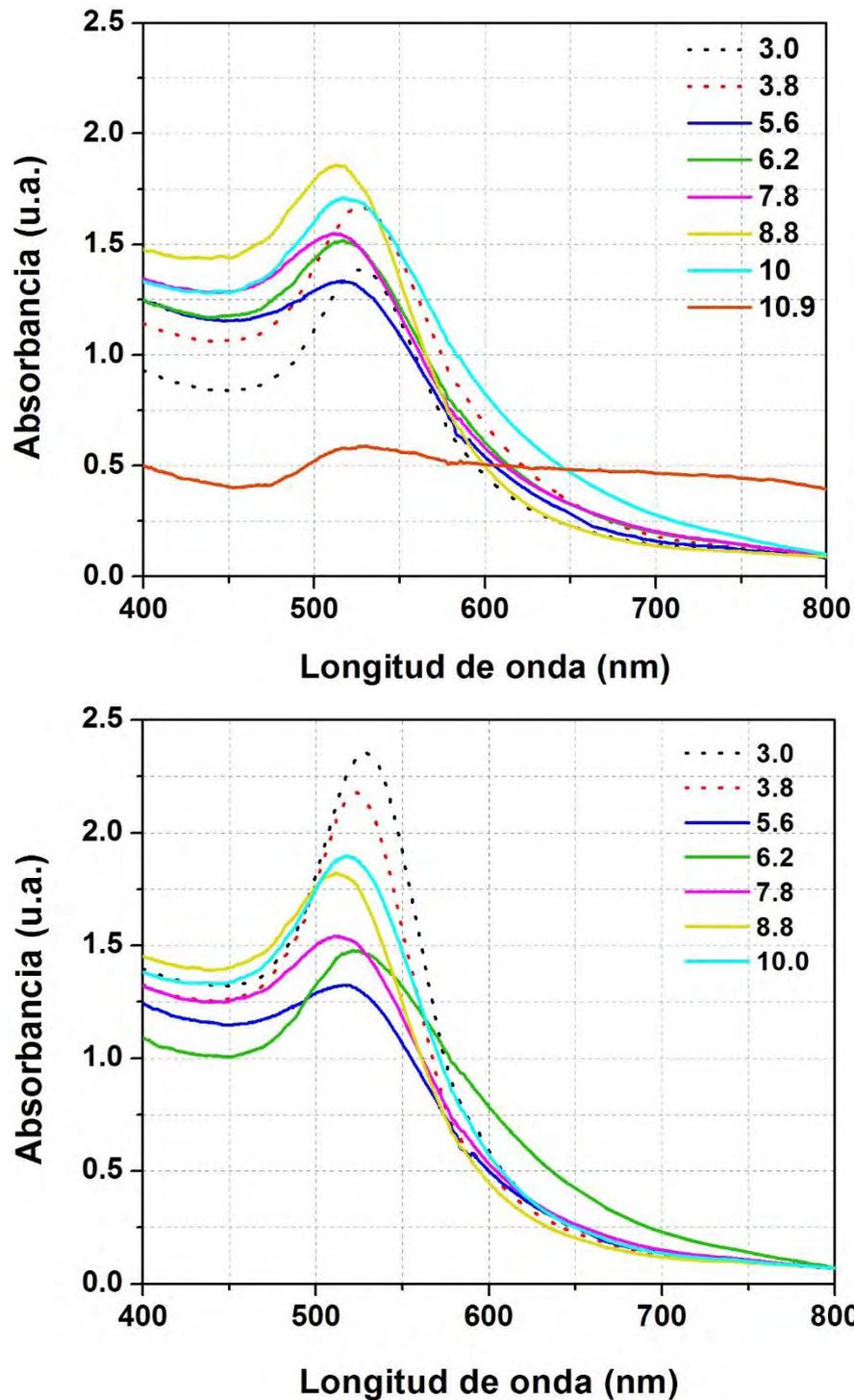
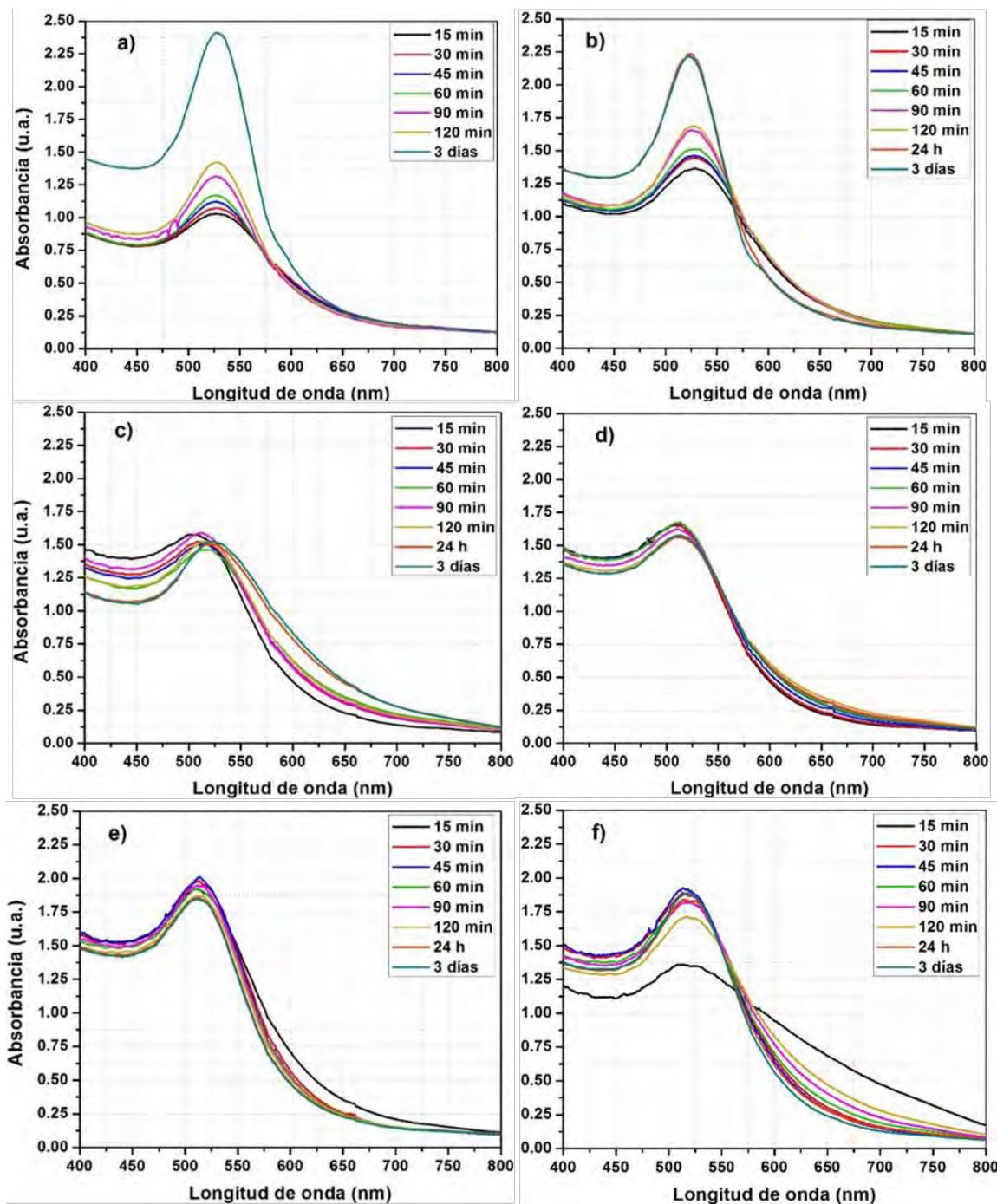


Figura 4.26 Espectros de absorción de NPs de oro sintetizadas en medio acuoso a 25 °C y a diferentes valores de pH. Los espectros se tomaron para a) un tiempo de reacción de 2 h y b) 3 días de envejecimiento. Para la síntesis se utilizó  $\text{HAuCl}_4$  0.62 mM,  $\text{NaBH}_4$  1.25 mM y  $\text{Na}_3\text{Cit}$  1 mM.

Los tres regímenes de comportamiento encontrados por DLS para el tamaño promedio de partícula se pueden distinguir con claridad en la figura 4.26b.

Podemos ver que la absorbancia de la RPS es mayor cuando el pH del medio es muy ácido (pH de 3 y 3.8) o muy básico (pH de 8.8 y 10). En el primer caso la banda de plasmón está ligeramente desplazado hacia el IR (525 nm), lo cual concuerda con los resultados de tamaño promedio de partícula obtenidos por DLS (37 nm y 17 nm respectivamente). En el segundo caso,  $\lambda_{m\acute{a}x}$  se encuentra en 511 nm para pH 8.8, y 518 nm para pH 10. Los resultados obtenidos por DLS y por TEM no muestran un incremento de tamaño, por lo que es probable que el aumento en la intensidad y en el ancho de la RPS se deban a la formación de agregados de partículas, como los que se muestran en la figura 4.10e. Cuando el pH se encuentra entre 5.6 y 7.8 la RPS es menos intensa y  $\lambda_{m\acute{a}x}$  se encuentra alrededor de 511 nm, para este caso el tamaño promedio de partícula medido fue de alrededor de 4 nm.

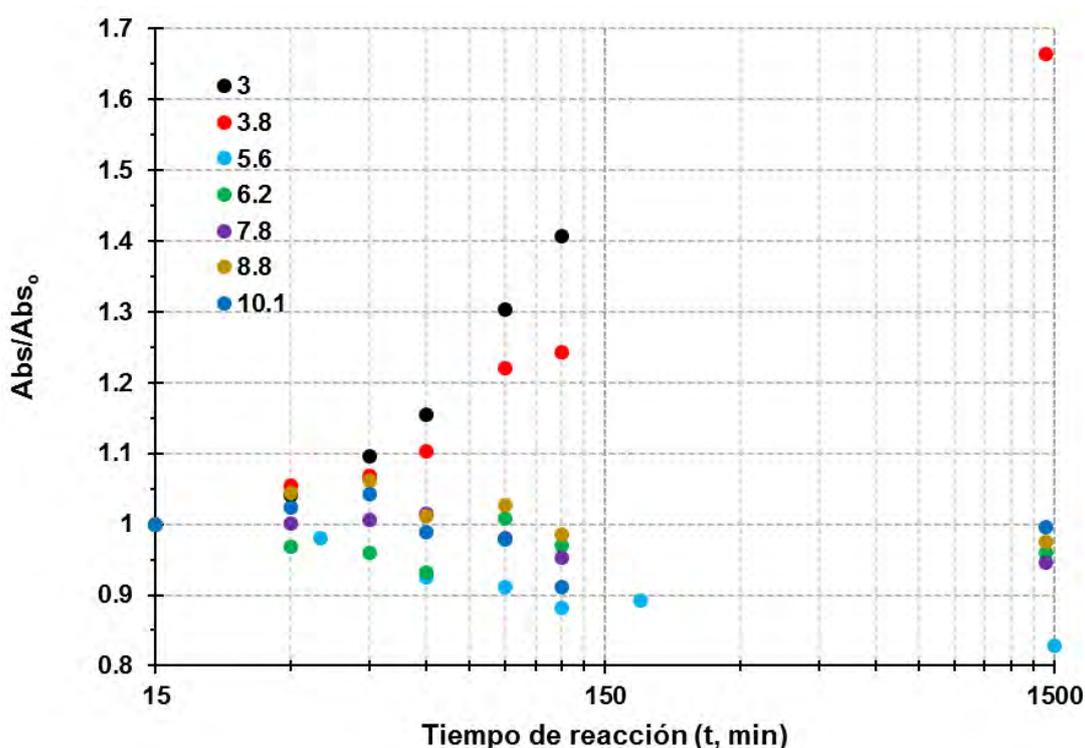
La evolución temporal de los espectros de absorción de las muestras sintetizadas a diferentes valores de pH, se presentan en la figura 4.27. En esa figura se puede ver de forma cualitativa el efecto del pH sobre la estabilidad de las dispersiones coloidales. Cuando el pH es de 3 y 3.8 la intensidad en la resonancia de plasmón aumenta con el tiempo de envejecimiento. Para un valor de pH de 3 la absorbancia aumenta un 240% después de 24 h de envejecimiento, con respecto a la intensidad que presentó para un tiempo de reacción de 15 min, mientras que para un pH de 3.8, la intensidad de la RPS aumentó en un 66% tras el mismo lapso de tiempo. Lo anterior se puede deber a que la reacción de hidrólisis de  $\text{NaBH}_4$ , que está en competencia con la reducción de  $\text{Au}^{3+}$ , es catalizada en condiciones de pH ácidas, por lo que es probable que el  $\text{Au}^{3+}$  no se haya reducido por completo y termine de reducirse en la superficie de las NPs ya formadas, lo que implicaría un incremento de tamaño de partícula. Lo anterior puede ocurrir debido a la presencia de  $\text{Na}_3\text{Cit}$ , quien además de ser un agente estabilizante de NPs es un agente reductor de fuerza media. Como mencionamos en secciones anteriores, las NPs también pueden crecer por maduración tipo Oswald o por coalescencia. Los resultados de tamaño promedio obtenidos por DLS sólo muestran un aumento de tamaño para un pH de 3.



**Figura 4.27** Evolución temporal de los espectros de absorción de NPs de oro sintetizadas en medio acuoso a 25 °C con  $\text{HAuCl}_4$  0.62 mM,  $\text{NaBH}_4$  1.25 mM,  $\text{Na}_3\text{Cit}$  1 mM y diferentes valores de pH. a) pH=3, b) pH=3.8, c) pH=6.2, d) pH=7.9, e) pH=8.8 y f) 10.

A medida que aumenta el pH hasta 7.8 los cambios observados en los espectros de absorción con el paso del tiempo en cuanto a intensidad, ancho de banda y posición de  $\lambda_{\text{máx}}$ , disminuyen gradualmente entre un valor de pH y otro. En este caso, la intensidad de la RPS después de 3 días de envejecimiento disminuye

alrededor de un 5 % con respecto a la intensidad para un tiempo de reacción de 15 min. Lo anterior es un punto a destacar debido a que la estabilidad de esta muestra es mayor con respecto a la muestra sin modificación del pH de la sección 4.2.3, en la cual se observó una disminución en la intensidad de la RPS del 17% para el mismo intervalo de tiempo. Las observaciones descritas se presentan con mayor claridad en la figura 4.28. En esta figura se muestra  $Abs/Abs_0$  en función del tiempo y es posible distinguir dos mecanismos de crecimiento de NPs coloidales, uno a pH menor a 3.8 y otro para pH mayor a 5.6.

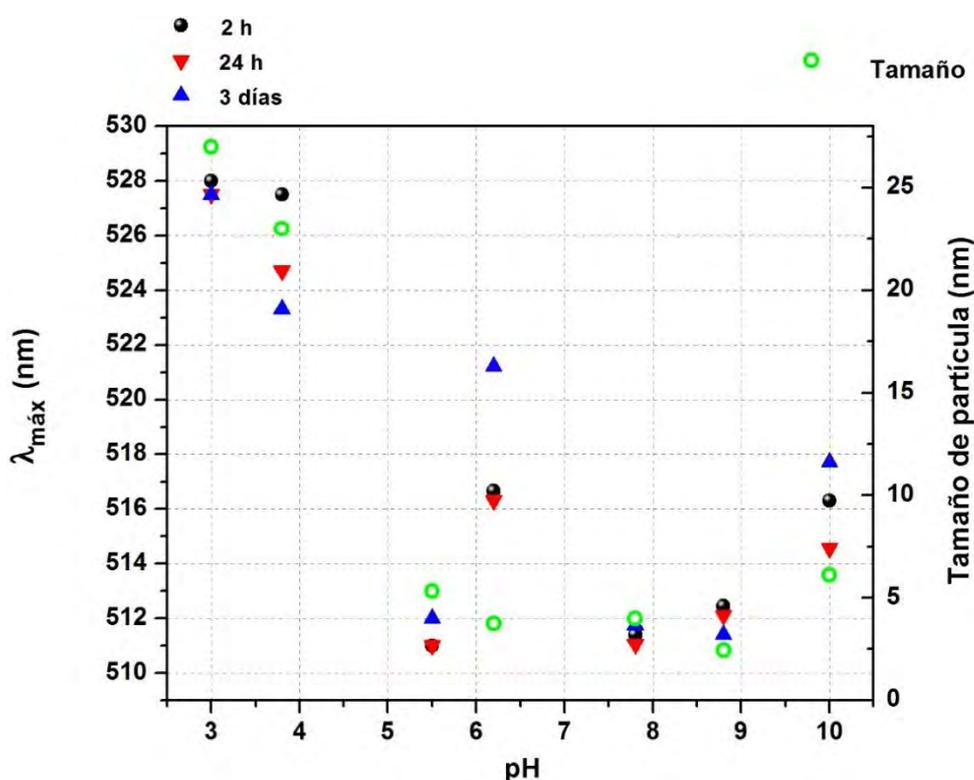


**Figura 4.28** Evolución temporal de la absorbancia en  $\lambda_{m\acute{a}x}$  de NPs de oro sintetizadas en medio acuoso a 25 °C, con diferentes valores de pH, HAuCl<sub>4</sub> 0.62 mM, NaBH<sub>4</sub> 1.25 mM y Na<sub>3</sub>Cit 0.1 mM. Se incluye la muestra sintetizada sin modificación del pH cuyo pH es de 5.6, esto con fines comparativos.

Como mencionamos en secciones anteriores, para valores de pH de 10.9 las NPs comienzan a precipitar y precipitan por completo cuando el pH es mayor a 11.7. El efecto del pH sobre las propiedades ópticas de las NPs coloidales de oro es semejante al efecto de la concentración de Na<sub>3</sub>Cit observado en la sección 4.2.3. En el caso del pH, éste también afecta el entorno electrónico de las NPs debido a la presencia de iones H<sup>+</sup>, en el caso de pH ácido, y OH<sup>-</sup> en el caso de

pH básico. Para valores de pH mayores a 10.9 los iones  $\text{OH}^-$  son los responsables de desestabilizar la carga en la doble capa difusa de las NPs, y provocar la disminución en las fuerzas de repulsión entre partículas.

Finalmente, en la figura 4.29 se resumen los resultados de la posición de  $\lambda_{\text{máx}}$  y tamaño promedio de partícula, en función del pH. En esta figura se incluye la muestra cuyo pH no fue modificado. El pH natural de esta muestra fue de 5.6. En un primer análisis, sin considerar la muestra con pH 5.6, se ve que tanto la posición de  $\lambda_{\text{máx}}$  como el tamaño promedio de partícula muestran la misma tendencia. A diferencia de la muestra con pH de 5.6 la muestra con pH de 7.9 muestra una  $\lambda_{\text{máx}}$  casi constante a través del tiempo.



**Figura 4.29** Resultados de  $\lambda_{\text{máx}}$  (lado izquierdo) y tamaño promedio de partícula obtenido por DLS (lado derecho) en función del pH del medio, de NPs de oro sintetizadas en medio acuoso a 25 °C.  $\lambda_{\text{máx}}$  se presenta para 3 tiempos, mientras que el tamaño de partícula corresponde a 24 h de envejecimiento.

Los resultados anteriores muestran que el ajuste del pH a 7.9 mejora la estabilidad de las NPs de oro sintetizadas en medio acuoso utilizando  $\text{Na}_3\text{Cit}$  0.1 mM.

## 4.3 Nanopartículas anisotrópicas

### 4.3.1 Microscopía electrónica de transmisión

En la figura 4.30 se presentan las micrográficas obtenidas por TEM para tres de las muestras sintetizadas por el método mediado por semillas para la obtención de nanobarras (NBs) de oro. En este método se utilizan semillas de oro, que son NPs esféricas, las cuales se agregan a una disolución de crecimiento que contiene: CTAB, HAuCl<sub>4</sub>, AgNO<sub>3</sub> y ácido ascórbico (AA). En esta síntesis el CTAB actúa como agente estabilizante, el AA es un agente reductor de fuerza media que no reduce el Au<sup>3+</sup> a Au<sup>0</sup> sin la presencia de las semillas; el AgNO<sub>3</sub> se adiciona porque se ha visto que promueve el crecimiento de las nanobarras.<sup>51</sup>

En este método de síntesis generalmente se emplean semillas sintetizadas con CTAB 0.1 M y HAuCl<sub>4</sub> de 0.2mM a 0.3 mM.<sup>51,58,62,64</sup> Para este trabajo se utilizaron como semillas las NPs sintetizadas previamente utilizando CTAB 0.1 M y HAuCl<sub>4</sub> de 0.6 mM; es decir, la concentración del precursor para la síntesis de semillas fue el doble de la que se usa comúnmente. Las semillas sintetizadas con 0.6 mM de HAuCl<sub>4</sub> se diluyeron hasta hacer coincidir su espectro de absorción con el espectro de las semillas sintetizadas con HAuCl<sub>4</sub> 0.3 mM, una vez hecha la disolución se adicionaron 40 µL de ésta a 5 mL de la disolución de crecimiento.

Con respecto a la disolución de crecimiento, se probaron tres concentraciones de HAuCl<sub>4</sub>: 0.5, 1.5 y 3 mM, como se ve en la figura 4.30. El rendimiento de la reacción para la obtención de NBs con HAuCl<sub>4</sub> 1.5 mM y 3 mM, se determinó al contar 500 partículas de cada una de las muestras y se consideraron 200 partículas de cada muestra para calcular las dimensiones de las nanobarras. Para HAuCl<sub>4</sub> 0.5 mM se consideraron 200 partículas en ambos casos, debido a que se obtuvieron muy pocas NPs.

De aquí en adelante nos referiremos a las dimensiones de las nanobarras como, dimensión longitudinal ( $d_L$ ) y dimensión transversal ( $d_T$ ) como se indica en la figura 4.31. La relación de radios se define como  $d_L/d_T$  o  $r_L/r_T$ , donde  $r_L$  y  $r_T$  son los radios longitudinal y transversal respectivamente.

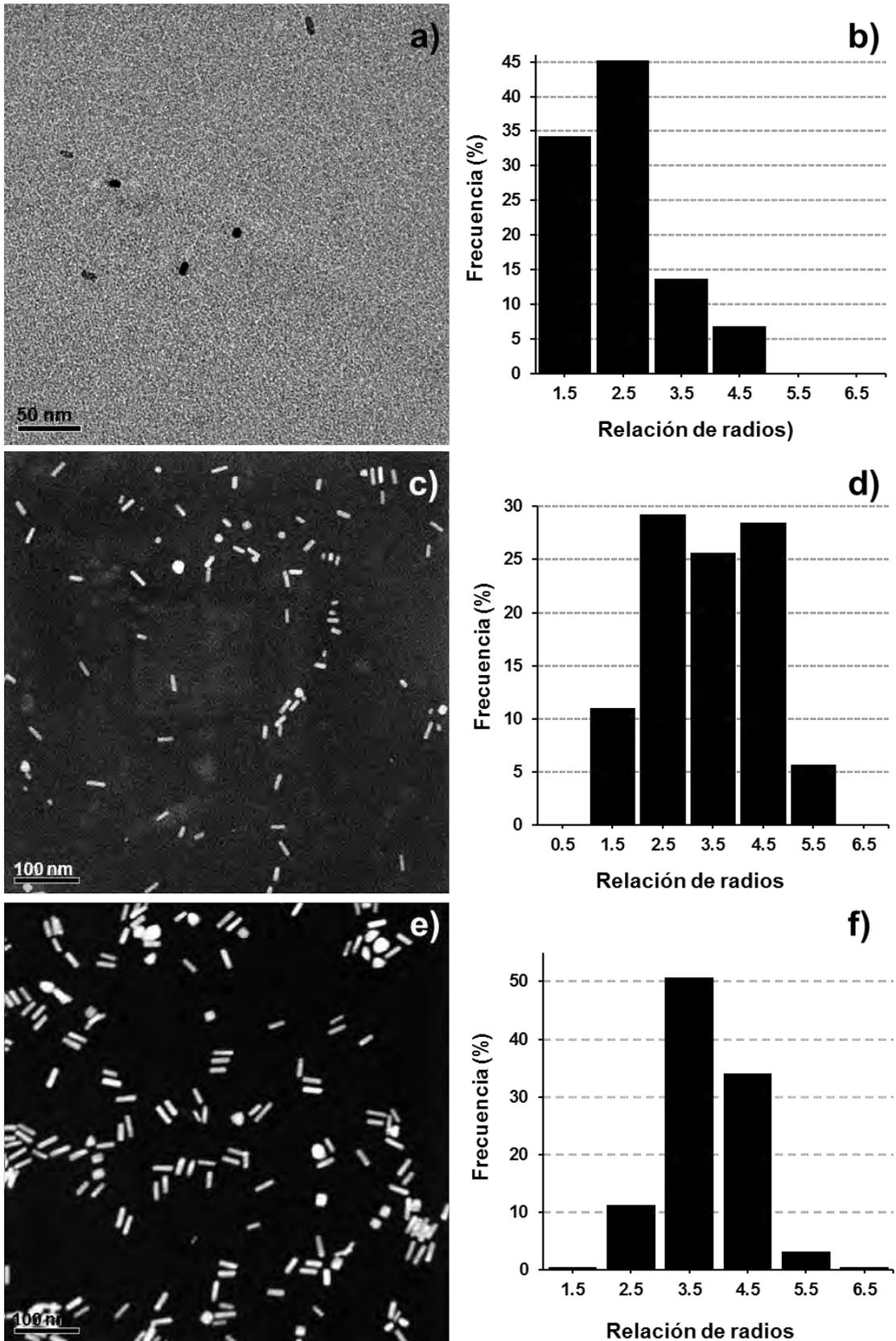
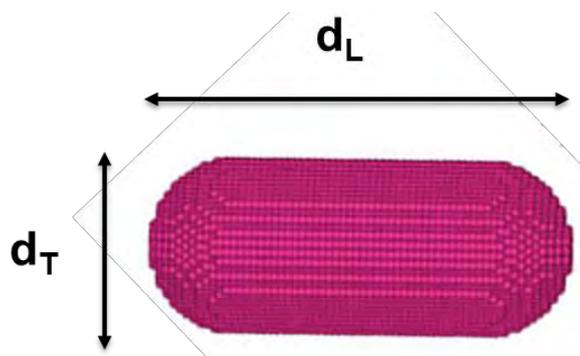


Figura 4.30 Imágenes obtenidas por TEM con sus respectivos histogramas para concentraciones de HAuCl<sub>4</sub> a) y b) 0.5 mM, c) y d) 1.5 mM y, e) y f) 3 mM.

Para una concentración de  $\text{HAuCl}_4$  0.5 mM, las NBs de oro presentaron una relación de radios de 2.4, pero con un bajo rendimiento (53%). A medida que aumentó la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  tanto la relación de radios como el rendimiento incrementaron.



**Figura 4.31** Dimensión longitudinal ( $d_L$ ) y transversal ( $d_T$ ) de una nanobarra.

La relación de radios promedio fue de 3.4 para 1.5 mM de  $\text{HAuCl}_4$  y 3.8 para una concentración de 3 mM. Cuando la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  fue de 3 mM no sólo aumentó el rendimiento, sino que también disminuyó la distribución en la relación de radios. En la tabla 4.10 se resumen los resultados anteriores, además de que se incluye  $d_L$  y  $d_T$  promedio de las NBs. En esta tabla se puede ver que a medida que incrementa la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  se observa un aumento gradual de tamaño tanto en  $d_L$  como en  $d_T$ , con una diferencia mayor en  $d_L$ .

**Tabla 4.10** Relación de radios y dimensión de los radios longitudinal ( $d_L$ ) y transversal ( $d_T$ ), utilizando diferentes concentraciones de  $\text{HAuCl}_4$  en la solución de crecimiento.

[ $\text{HAuCl}_4$ ] (mM)	Relación de radios	$d_L$ (nm)	$d_T$ (nm)
0.5	$2.4 \pm 0.9$	$13.7 \pm 3.3$	$5.6 \pm 1.2$
1.5	$3.4 \pm 0.99$	$21.8 \pm 3.7$	$7.6 \pm 2.1$
3.0	$3.8 \pm 0.6$	$30.5 \pm 3.4$	$8.3 \pm 1.1$

El incremento de tamaño en  $d_L$  y  $d_T$  al incrementar la concentración del precursor ya ha sido informado;<sup>51</sup> sin embargo, bajo condiciones semejantes, y para una concentración de  $\text{HAuCl}_4$  de 3 mM, Murphy y colaboradores obtuvieron NBs de mayor tamaño ( $54 \pm 10$  nm por  $14 \pm 3$  nm). Lo anterior se puede deber a la

cantidad de semillas adicionadas. Aunque en este experimento se diluyó la muestra de semillas con la finalidad de agregar aproximadamente la misma cantidad de éstas, no se descarta la posibilidad de que se haya adicionado una mayor cantidad de semillas. Cuando la concentración de semillas que se adicionan a la solución de crecimiento se incrementa, las dimensiones de las NBs disminuyen, debido a una menor disposición de monómeros de Au<sup>0</sup> para el crecimiento de las semillas.

En la tabla 4.11 se presenta el rendimiento de NBs obtenido para cada una de las concentraciones de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>. En esta tabla se puede ver que como subproductos se obtienen NPs de tipo esféricas, cúbicas y diferentes NPs anisotrópicas como nanobipirámides. Es posible distinguir que cuando la concentración de H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> es baja, el principal subproducto obtenido son NPs de tipo esféricas, mientras que al incrementar la concentración del precursor disminuye la proporción de NPs esféricas y aumenta la proporción de NPs anisotrópicas (NBs, nanocubos y nanobipirámides).

**Tabla 4.11 Rendimiento de reacción en la obtención de NBs de oro.**

<b>[H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub>] (mM)</b>	<b>NBs (%)</b>	<b>Esféricas (%)</b>	<b>Cubos (%)</b>	<b>Anisotrópicas (%)</b>
<b>0.5</b>	53.5	45.8	0.7	0
<b>1.5</b>	75.4	11.0	5.4	8.1
<b>3.0</b>	86.4	1.8	4.7	7.1

El tamaño promedio de las NPs no se presenta por la técnica de DLS, ya que con esta técnica y para NPs anisotrópicas se obtiene un tamaño promedio entre las dos dimensiones de la barra. Además, la polidispersión de la muestra es un parámetro que influye de forma importante en el resultado obtenido, por lo que la interpretación de los resultados y su relación con las propiedades ópticas de las NBs se vuelve más compleja. En este sentido, sólo se presentan los resultados obtenidos por TEM.

### 4.3.2 Espectroscopía de absorción UV-Visible

Los espectros de absorción obtenidos para las NBs sintetizadas con diferentes concentraciones de  $\text{HAuCl}_4$  en la solución de crecimiento se muestran en la figura 4.32. Se presentan los espectros de absorción para dos tipos de semillas: semillas sintetizadas con  $\text{HAuCl}_4$  0.3 mM (concentración utilizada por muchos autores) y semillas sintetizadas con  $\text{HAuCl}_4$  0.6 mM. Con la finalidad de evitar confusiones entre la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  utilizada para la síntesis de semillas y la utilizada en la disolución de crecimiento, a las semillas fabricadas con  $\text{HAuCl}_4$  0.3 mM se les llamará semillas 0.3 mM mientras que a las sintetizadas con  $\text{HAuCl}_4$  0.6 mM se les llamará semillas 0.6 mM.

En la figura 4.32 y para todos los casos, podemos distinguir dos bandas correspondientes a las RPS longitudinal y transversal de las NBs. La banda alrededor de 530 nm corresponde al eje transversal de la barra y la banda cercana a 750 nm al eje longitudinal de la barra. En los espectros de absorción se puede ver que a medida que incrementa la concentración del precursor, la RPS transversal comienza a ensancharse y para una concentración de 3 mM se distingue una tercera banda, la cual se debe a la presencia de otro tipo de NPs anisotrópicas como nanocubos.

Para los dos tipos de semillas utilizadas se observa la misma tendencia en la intensidad de la RPS conforme incrementa la concentración de  $\text{HAuCl}_4$ . No obstante, al comparar los espectros de absorción obtenidos con los dos tipos de semillas, y para una misma concentración de precursor en la solución de crecimiento, vemos que la intensidad de la RPS longitudinal es mayor cuando se utilizan semillas 0.6 mM, principalmente para concentraciones altas del precursor.

El tamaño promedio de partícula de las semillas 0.3 mM y 0.6 mM, medido por TEM, fue de  $3.7 \pm 1.3$  nm y  $2.8 \pm 1.16$  nm respectivamente, por lo es probable que el aumento en la intensidad de la RPS en el segundo caso se deba a que se adicionó una mayor cantidad de semillas. Al diluir la solución de semillas hasta empalmar los espectros de absorción, la absorbancia en 410 nm fue la misma, lo que significa que se está adicionando a la solución de crecimiento la misma

cantidad de Au, no así la misma cantidad de NPs. Considerando que el tamaño de partícula es menor para semillas 0.6 mM es probable que, en este caso, se hayan adicionado más semillas, lo que ocasionaría una mayor concentración de NBs y el aumento en la intensidad de la RPS.

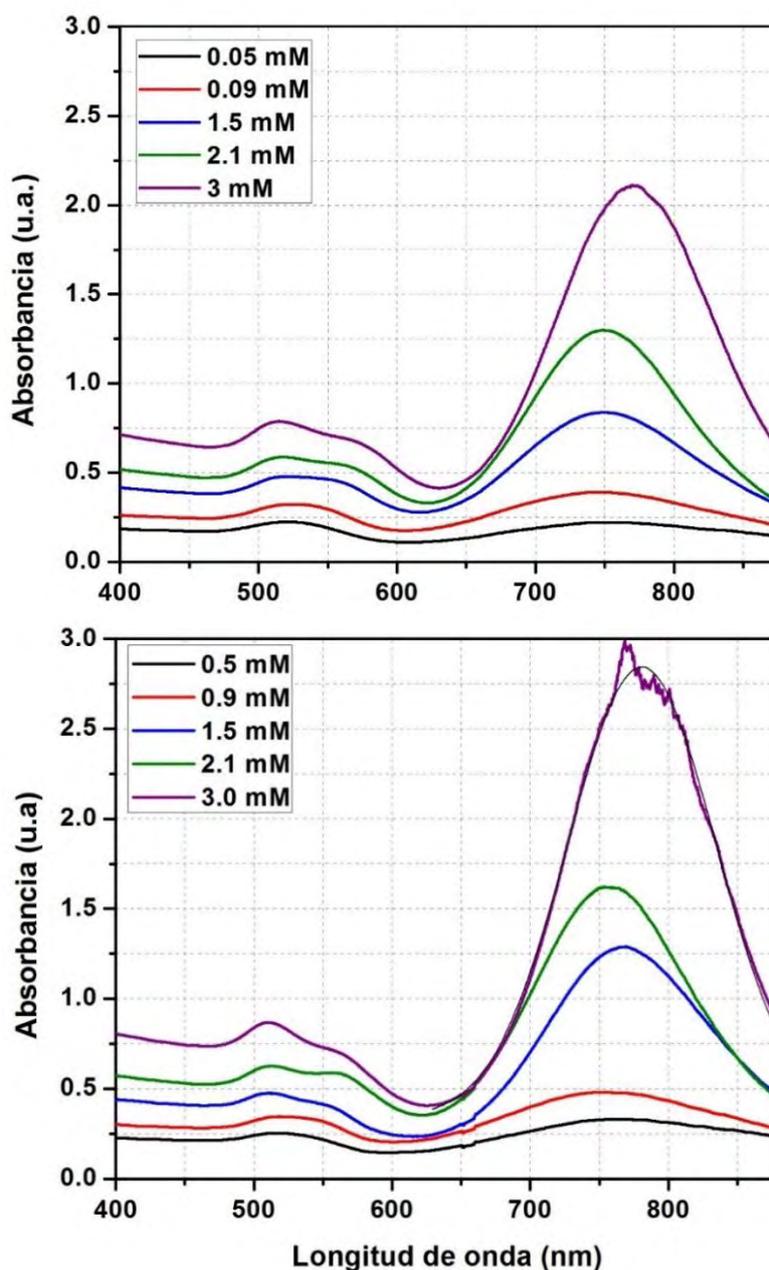
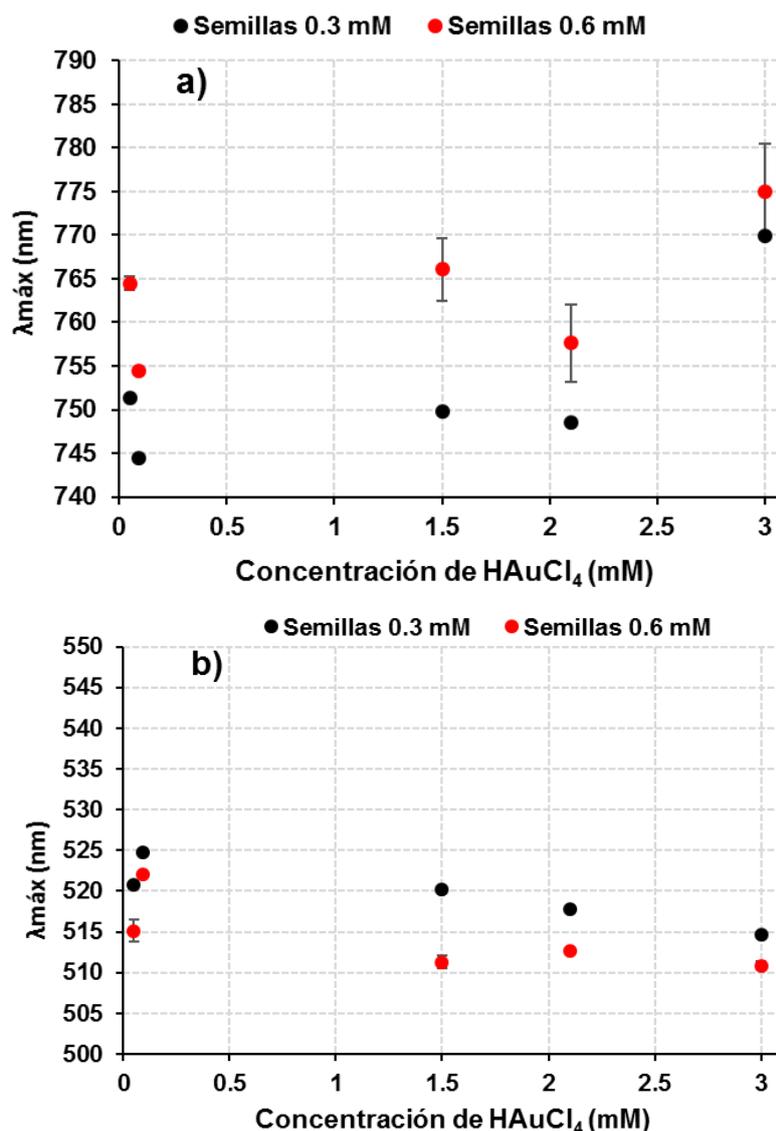


Figura 4.32. Espectros de absorción de NBs de oro sintetizadas en medio acuoso a 25 °C para diferentes concentraciones de  $\text{HAuCl}_4$ , utilizando semillas a) 0.3 mM y b) 0.6 mM. La disolución de crecimiento contenía, además: CTAB 0.1 mM,  $\text{AgNO}_3$   $6 \times 10^{-5}$  M, y AA  $1.6 \times 10^{-4}$  M. Los espectros se tomaron para un tiempo de reacción de 12 h. En b) para una concentración de precursor de 3 mM, la RPS longitudinal se ajustó a una Gaussiana para determinar  $\lambda_{\text{máx}}$ .

En la figura 4.33 se presenta  $\lambda_{m\acute{a}x}$  en funci3n de la concentraci3n de  $\text{HAuCl}_4$  de la disoluci3n de crecimiento, para las NBs obtenidas con semillas 0.3 mM y 0.6 mM, y para la RPS longitudinal y transversal. En la figura 4.33a se puede ver que el modo longitud presenta mayores variaciones en la posici3n de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  con respecto a las mostradas por el modo transversal.



**Figura 4.33**  $\lambda_{m\acute{a}x}$  en funci3n de la concentraci3n de  $\text{HAuCl}_4$ . a) modo longitudinal y b) modo transversal.

Cuando la concentraci3n de  $\text{HAuCl}_4$  es de 3 mM se observa un aumento en la posici3n de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  con respecto a las dem\as concentraciones. Esto \faltimo es m\as evidente para semillas 0.3 mM. Lo anterior concuerda con el incremento en las dimensiones del eje longitudinal de las NBs observado por TEM. Con respecto a

la posición de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  del modo transversal, ésta no cambia significativamente y tiende hacia un valor fijo, 511 nm, a partir de una concentración de  $\text{HAuCl}_4$  1.5 mM. Al comparar estos resultados con los obtenidos por TEM para las dimensiones del eje transversal de las NBs vemos que éstas no se modifican considerablemente al pasar de una concentración de 1.5 mM a 3 mM. Lo anterior es importante si se desea sintetizar NBs cuya relación de radios sea grande manteniendo relativamente constantes las dimensiones del eje transversal.

La figura 4.34 presenta la posición de la RPS longitudinal y transversal en función de las dimensiones promedio del eje longitudinal y transversal de las NBs, respectivamente.

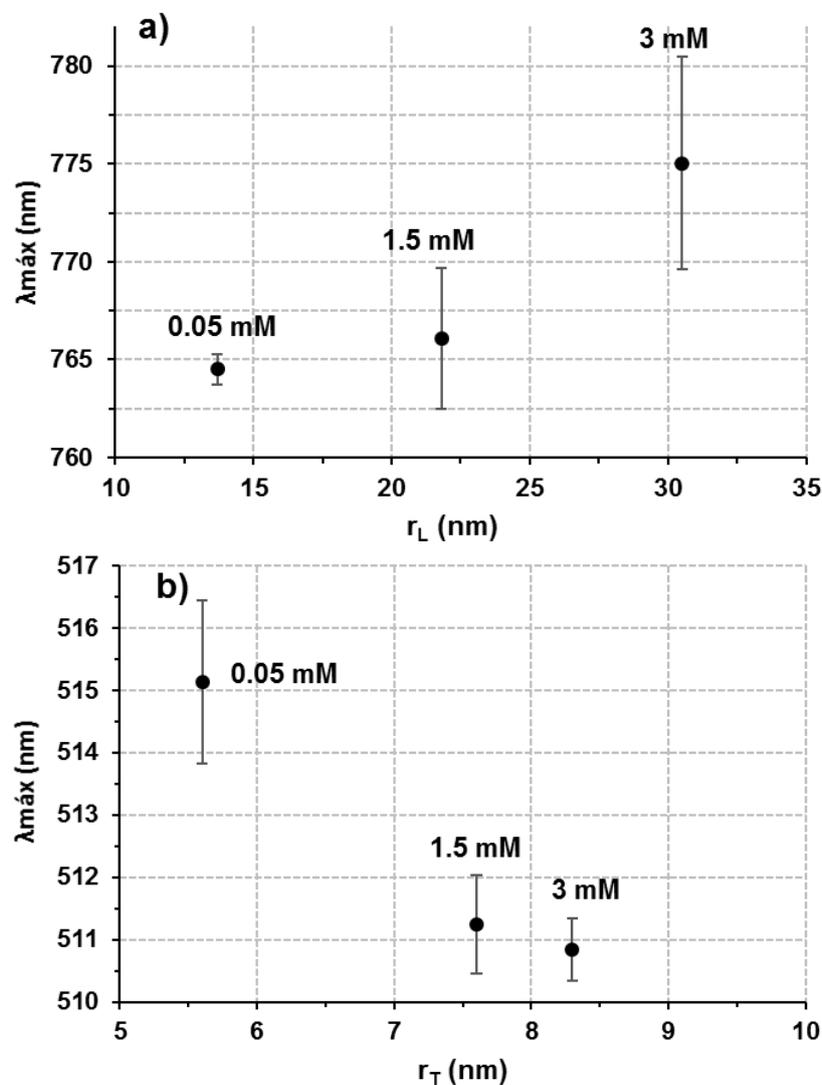
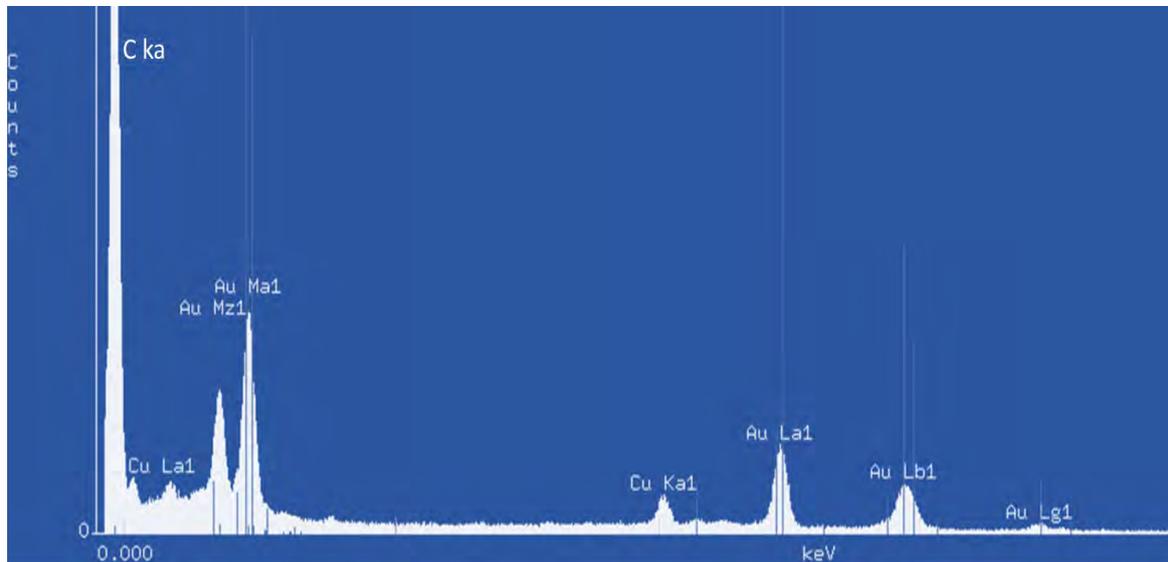


Figura 4.34 Posición de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  en función de a)  $r_L$  y b)  $r_T$  para tres concentraciones de  $\text{HAuCl}_4$  (0.05mM, 1.5 mM y 3 mM) en la disolución de crecimiento.

Es posible ver que la cercanía entre la RPS longitudinal y transversal es menor a medida que incrementa la concentración de  $\text{HAuCl}_4$ , lo cual está relacionado con la relación de radios. Entre más grande sea la relación de radios de las nanobarras, mayor será la distancia entre las dos RPS.

#### 4.4 Caracterización elemental

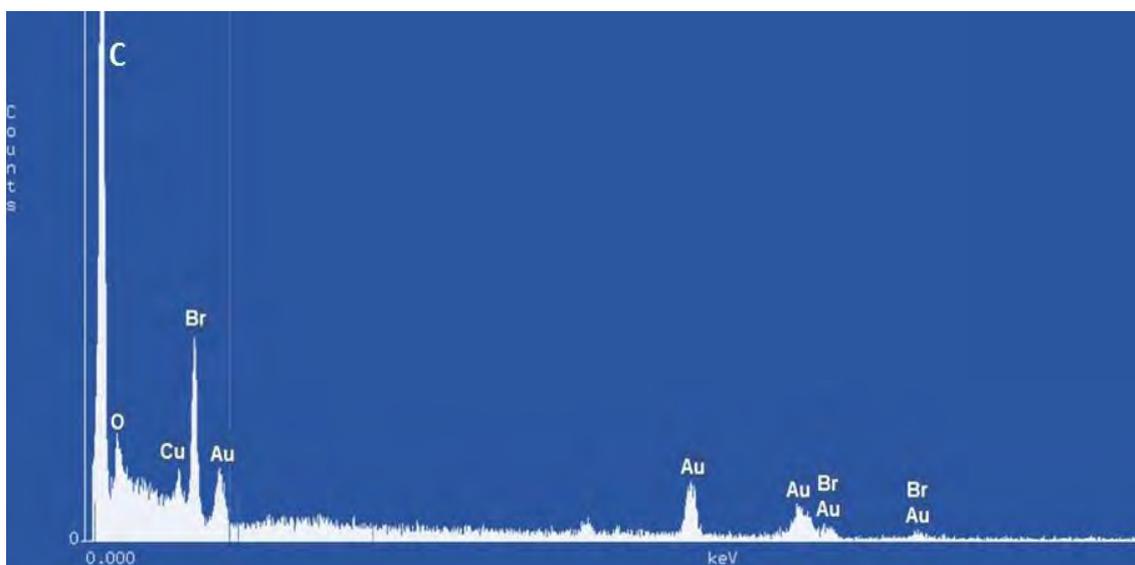
Para descartar la contaminación de las muestras estudiadas, se llevó a cabo un análisis elemental por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Esta técnica se lleva a cabo junto con el análisis por TEM y en ella se obtiene un espectro en el que es posible identificar de forma cualitativa los elementos presentes en la muestra. El espectro EDS mostrado en la figura 4.35 corresponde a la muestra sintetizada con  $\text{Na}_3\text{Cit}$  1 mM a pH 7.9, y es semejante al obtenido para las muestras de NPs esféricas estudiadas. En esta figura se puede ver que los elementos detectados fueron C, Cu y Au. Los dos primeros provienen de la rejilla en la que se depositó la muestra de NPs de oro, aunque es probable que un pequeño porcentaje de C provenga del agente estabilizante.



**Figura 4.35. Espectro de EDS medido para las NPs de Au sintetizadas con  $\text{Na}_3\text{Cit}$  a pH 7.9. El elemento principal que se detectó principalmente fue Au.**

En la figura 4.36 se presenta un espectro EDS característico de las NBs sintetizadas. Todas las muestras analizadas presentaron un espectro muy parecido al presentado. En este caso se detectaron los elementos C, Cu, Au y

Br. Este último proveniente de CTAB, aunque cabe señalar que la señal de Br se traslapa con la de Au.



**Figura 4.36. Espectro de EDS medido para las NPs de Au sintetizadas con 0.1 mM de CTAB. El elemento principal que se detectó fue Au. La señal de Br se traslapa con la de Au.**

Los espectros EDS obtenidos para las muestras estudiadas no mostraron la presencia de agentes ajenos a los utilizados en la síntesis, y que pudieran contaminarlas.

# Capítulo 5

## CONCLUSIONES

---

En la síntesis de NPs de oro por el método de reducción de  $\text{HAuCl}_4$  con  $\text{NaBH}_4$ , las propiedades ópticas de las NPs son sensibles a la concentración de  $\text{NaBH}_4$  durante los primeros minutos de reacción, pero no se observaron cambios sobre el tamaño promedio de las NPs, por lo que dichos cambios se asociaron a efectos de carga en la doble capa difusa debido a los iones  $\text{BH}_4^-$ .

Se observó que cuando la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  se encuentra entre 0.31 y 0.6 mM el tamaño promedio de las NPs es de alrededor de 5 nm, pero éste aumenta para una concentración de 1.25 mM. Lo anterior se relaciona directamente con el desplazamiento hacia el IR de la resonancia de plasmón.

La presencia de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  en una concentración entre 0.7 a 3 mM promueve el crecimiento de NPs con tamaño de partícula promedio de alrededor de 5 nm, y con una distribución de tamaños estrecha. Para estas muestras la RPS es relativamente estrecha y presenta una  $\lambda_{m\acute{a}x}$  menor. La evolución temporal de la intensidad de la RPS muestra pocos cambios, lo que es indicio de estabilidad de las dispersiones coloidales.

Se encontró que para concentraciones de CTAB de 5 a 100 mM no hay cambios significativos sobre el tamaño promedio de las NPs. Sin embargo, los resultados obtenidos por DLS se deben analizar con más cuidado debido a las características de estas muestras. Por lo anterior, no fue posible encontrar una relación clara entre la evolución temporal de los espectros de absorción y el tamaño de las NPs.

El estudio del efecto del pH en el medio de reacción mostró que el tamaño promedio de partícula y la distribución de tamaños no presentan una dependencia crucial con éste, pero sí afecta la estabilidad de las NPs. Las NPs más estables se obtuvieron para un valor de pH de 8.

Los resultados obtenidos muestran que la evolución temporal de los espectros de absorción son un criterio adecuado en la estimación de la estabilidad de las dispersiones coloidales, además de que es posible distinguir más de un mecanismo de crecimiento de NPs, por efecto del cambio en las condiciones de reacción.

Fue posible sintetizar nanobarras (NBs) pequeñas de oro, empleando el método de crecimiento mediante semillas. Con este método se obtuvieron NBs de  $30.5 \pm 3.4$  nm por  $8.3 \pm 1.1$  nm con un rendimiento del 86.4%. Es posible ver de forma cualitativa en los espectros de absorción obtenidos para las diferentes muestras, que al aumentar la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  aumentan las dimensiones del eje longitudinal de las NBs con ligeras modificaciones en el eje transversal.

Finalmente, es posible decir que los resultados obtenidos por TEM y DLS, aunque producen diferentes datos, en general éstos son comparables, y muestran tendencias similares para cada uno de los parámetros modificados. Estas tendencias se confirman utilizando espectroscopía de absorción a través de la resonancia de plasmón.

# Capítulo 6

## REFERENCIAS

---

1. Schmid, G. *Nanoparticles: from theory to application*. Nanotechnology (WILEY-VCH, 2010).
2. Pradeep, T. *Nano: the essentials. Understanding nanoscience and nanotechnology*. (McGraw-Hill, 2007).
3. Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M. & Armstrong, F. *Química inorgánica*. (McGraw-Hill, 2008).
4. Pokropivny, V. V. & Skorokhod, V. V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. **27**, 990–993 (2007).
5. Navyatha, B., Kumar, R. & Nara, S. A facile method for synthesis of gold nanotubes and their toxicity assessment. *J. Environ. Chem. Eng.* **4**, 924–931 (2016).
6. Kang, M., Lee, H., Kang, T. & Kim, B. Synthesis, Properties, and Biological Application of Perfect Crystal Gold Nanowires: A Review. *J. Mater. Sci. Technol.* **31**, 573–580 (2015).
7. Ma, W. & Zhang, X. Study of the thermal, electrical and thermoelectric properties of metallic nanofilms. *Int. J. Heat Mass Transf.* **58**, 639–651 (2013).
8. Jia, W. *et al.* Electrocatalytic oxidation and reduction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on vertically aligned Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanowalls electrode: Toward H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection. *J. Electroanal. Chem.* **625**, 27–32 (2009).
9. Lu, G., Li, C. & Shi, G. Synthesis and Characterization of 3D Dendritic Gold Nanostructures and Their Use as Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Chem. Mater.* **19**, 3433–3440 (2007).
10. Noguez, C. Optical properties of isolated and supported metal nanoparticles. *Opt. Mater.* **27**, 1204–1211 (2005).

11. Manova, E. *et al.* Mechano-Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Nanoparticles of Cobalt Ferrite,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . *Chem. Mater.* **16**, 5689–5696 (2004).
12. Oros-Ruiz, S., Zanella, R. & Prado, B. Photocatalytic degradation of trimethoprim by metallic nanoparticles supported on  $\text{TiO}_2$ -P25. *J. Hazard. Mater.* **263 Part 1**, 28–35 (2013).
13. Chiu, C. Y., Chung, P. J., Lao, K. U., Liao, C. W. & Huang, M. H. Facet-Dependent Catalytic Activity of Gold Nanocubes, Octahedra, and Rhombic Dodecahedra toward 4-Nitroaniline Reduction. *J. Phys. Chem. C* **116**, 23757–23763 (2012).
14. Yunus, I. S., Harwin, Kurniawan, A., Adityawarman, D. & Indarto, A. Nanotechnologies in water and air pollution treatment. *Environ. Technol. Rev.* **2515**, 1–13 (2012).
15. Yin, Y., Qiu, T., Li, J. & Chu, P. K. Plasmonic nano-lasers. *Nano Energy* **1**, 25–41 (2012).
16. Saha, K., Agasti, S. S., Kim, C., Li, X. & Rotello, V. M. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chem. Rev.* **112**, 2739–2779 (2012).
17. Lohse, S. E. & Murphy, C. J. Applications of colloidal inorganic nanoparticles: From medicine to energy. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15607–15620 (2012).
18. Roduner, E. Size matters : why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 583–592 (2006).
19. Cao G., W. Y. *Nanostructures and nanomaterials. Synthesis, properties, and applications.* (Imperial College Press, 2004).
20. Everett, D. G. *Basic principles of colloid science.* (Royal Society of Chemistry, 1988).
21. Li, H., Han, P. D., Zhang, X. B. & Li, M. Size-dependent melting point of nanoparticles based on bond number calculation. *Mater. Chem. Phys.* **137**, 1007–1011 (2013).
22. Nützenadel, C., Züttel, A., Chartounil, D., Schmid, G. & Schlapbach, L. Critical size and surface effect of the hydrogen interaction of palladium

- clusters. *Eur. Phys. J. D* **8**, 245–250 (2000).
23. Yacamán, M. J., Ascencio, J. a., Liu, H. B. & Gardea-Torresdey, J. Structure shape and stability of nanometric sized particles. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **19**, 1091 (2001).
  24. Silva Pereyra, H. G. Estudio de los mecanismos de deformación de nanopartículas de oro embebidas en sílice, producida por irradiación con iones. (Instituto de Física, UNAM, 2011).
  25. Noguez, C. Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *J. Phys. Chem. C* **111**, 3606–3619 (2007).
  26. Karg, M. *et al.* Versatile Phase Transfer of Gold Nanoparticles from Aqueous Media to Different Organic Media. *Chem. Eur. J.* **17**, 4648–4654 (2011).
  27. Schmid, G. & Corain, B. Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3081–3098 (2003).
  28. Liz-marz, L. M. Nanometals : formation and color. *Mater. Today* **7**, 26–31 (2004).
  29. Faraday, M. Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **147**, 145–181 (1857).
  30. Feldheim, D. & Foss, C. *Metal nanoparticles. Synthesis, Characterization and applications.* **53**, (CRC Press, 2002).
  31. Zhong Zhang, J. *Optical properties and spectroscopy of nanomaterials.* (World Scientific, 2009).
  32. Iancu, C. Photothermal Therapy of Human Cancers ( PTT ) Using Gold Nanoparticles. *Biotechnol. Mol. Biol. nanomedice* **1**, 53–60 (2013).
  33. Hutchings, G. J., Brust, M. & Schmidbaur, H. Gold--an introductory perspective. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1759–1765 (2008).
  34. Birdy, K. S. *Surface and Colloid Chemistry: Principles and Applications.* (CRC Press, 2010).
  35. Hunter, R. J. Lee, R. *Foundations of colloid science.* (Oxford University

- Press., 2009).
36. Polte, J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm* **17**, 6809–6830 (2015).
  37. Corain, B., Schmid, G. & Toshima, N. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control*. (Elsevier, 2007).
  38. Seman Harutinian, J. A. Comprobación óptica del control sobre la deformación de nanopartículas de Ag implantadas por irradiación iónica en matrices de SiO<sub>2</sub>. (Instituto de Física, UNAM, 2006).
  39. Moores, A. & Goettmann, F. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. *New J. Chem.* **30**, 1121 (2006).
  40. Mulvaney, P. Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. *Langmuir* **12**, 788–800 (1996).
  41. Kimling, J. *et al.* Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *J. Phys. Chem. B* **110**, 15700–15707 (2006).
  42. Rao, C. N. R., Vivekchand, S. R. C., Biswas, K. & Govindaraj, A. Synthesis of inorganic nanomaterials. *Dalton Trans.* 3728–49 (2007).
  43. Klabunde, J. K. *Nanoscale Materials in Chemistry*. (John Wiley & Sons, 2002).
  44. Kundu, S., Wang, K. & Liang, H. Size-Selective Synthesis and Catalytic Application of Polyelectrolyte Encapsulated Gold Nanoparticles Using Microwave Irradiation. *J. Phys. Chem. C* **113**, 5157–5163 (2009).
  45. Wang, S., Qian, K., Bi, X. & Huang, W. Influence of speciation of aqueous HAuCl<sub>4</sub> on the synthesis, structure, and property of Au colloids. *J. Phys. Chem. C* **113**, 6505–6510 (2009).
  46. Hauser, E. A. & Lynnn, J. E. *Experiments in colloid Chemistry*. (McGraw-Hill, 1940).
  47. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55 (1951).
  48. Frens, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in

- Monodisperse Gold Suspensions. *Nature* **241**, 20–22 (1973).
49. Zabetakis, K., Ghann, W. E., Kumar, S. & Daniel, M. C. Effect of high gold salt concentrations on the size and polydispersity of gold nanoparticles prepared by an extended Turkevich-Frens method. *Gold Bull.* **45**, 203–211 (2012).
  50. Wuithschick, M. *et al.* Turkevich in New Robes: Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis. *ACS Nano* **9**, 7052–7071 (2015).
  51. Sau, T. K. & Murphy, C. J. Seeded high yield synthesis of short Au nanorods in aqueous solution. *Langmuir* **20**, 6414–20 (2004).
  52. Chang, S. S., Lee, C.-L. & Wang, C. R. C. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. *J. Phys. Chem. B* **101**, 6661–6664 (1997).
  53. Gao, C., Zhang, Q., Lu, Z. & Yin, Y. Templated synthesis of metal nanorods in silica nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19706–9 (2011).
  54. van der Zande, B. M. I., Böhmer, M. R., Fokkink, L. G. J. & Schönenberger, C. Colloidal Dispersions of Gold Rods: Synthesis and Optical Properties. *Langmuir* **16**, 451–458 (2000).
  55. Wiesner, J. & Wokaun, A. Anisotropic gold colloids. Preparation, Characterization, and optical properties. *Chem. Phys. Lett.* **157**, 569–575 (1989).
  56. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Seed-Mediated Growth Approach for Shape- Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. *Adv. Mater.* **13**, 1389–1393 (2001).
  57. Jana, N., Gearheart, L. & Murphy, C. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *J. Phys. B* 4065–4067 (2001).
  58. Nikoobakht, B. & El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed - Mediated Growth Method. *Chem. Mater* **15**, 1957–1962 (2003).
  59. Chen, H. M., Liu, R.-S. & Tsai, D. P. A Versatile Route to the Controlled

- Synthesis of Gold Nanostructures. *Cryst. Growth Des.* **9**, 2079–2087 (2009).
60. Senapati, D., Singh, A. K. & Ray, P. C. Real time monitoring of the shape evolution of branched gold nanostructure. *Chem. Phys. Lett.* **487**, 88–91 (2010).
  61. Zweifel, D. a & Wei, A. Sulfide-Arrested Growth of Gold Nanorods. *Chem. Mater.* **17**, 4256–4261 (2005).
  62. Li, H., Zheng, G., Xu, L. & Su, W. Influence of amount of CTAB and ascorbic acid concentration on localized surface plasmon resonance property of gold nanorod. *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* **125**, 2044–2047 (2014).
  63. Lohse, S. E., Burrows, N. D., Scarabelli, L., Liz-Marzán, L. M. & Murphy, C. J. Anisotropic noble metal nanocrystal growth: The role of halides. *Chem. Mater.* **26**, 34–43 (2014).
  64. Ma, X., Wang, M. C., Feng, J. & Zhao, X. Effect of solution volume covariation on the growth mechanism of Au nanorods using the seed-mediated method. *Acta Mater.* **85**, 322–330 (2015).
  65. Placido, T. *et al.* Photochemical Synthesis of Water-Soluble Gold Nanorods: The Role of Silver in Assisting Anisotropic Growth. *Chem. Mater.* **21**, 4192–4202 (2009).
  66. Abidi, W. *et al.* One-Pot Radiolytic Synthesis of Gold Nanorods and Their Optical Properties. *J. Phys. Chem. C* **114**, 14794–14803 (2010).
  67. Huang, X., Neretina, S. & El-Sayed, M. A. Gold nanorods: From synthesis and properties to biological and biomedical applications. *Adv. Mater.* **21**, 4880–4910 (2009).
  68. Cho, E. J. *et al.* Nanoparticle characterization: State of the art, challenges, and emerging technologies. *Mol. Pharm.* **10**, 2093–2110 (2013).
  69. Tomaszewska, E. *et al.* Detection limits of DLS and UV-Vis spectroscopy in characterization of polydisperse nanoparticles colloids. *J. Nanomater.* **2013**, 1-10 (2013).
  70. Bohren, Craig F., H. D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles Wiley Online Library. J. Wiley* (1998).

71. <http://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf>. Consultada en marzo de 2016.
72. Wuthschick, M. *et al.* Size-controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles based on mechanistic understanding. *Chem. Mater.* **25**, 4679–4689 (2013).
73. Smith, D. K., Miller, N. R. & Korgel, B. A. Iodide in CTAB Prevents Gold Nanorod Formation. *Langmuir* **25**, 9518–9524 (2009).
74. Ji, X. *et al.* Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 13939–48 (2007).
75. Pei, L., Mori, K. & Adachi, M. Formation Process of Two-Dimensional Networked Gold Nanowires by Citrate Reduction of  $\text{AuCl}_4^-$  and the Shape Stabilization. **20**, 7837–7843 (2004).
76. Song, K. C., Lee, S. M., Park, T. S. & Lee, B. S. Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. *Korean J. Chem. Eng.* **26**, 153–155 (2009).
77. Polte, J. *et al.* Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: analogies and differences to the growth of gold nanoparticles. *ACS Nano* **6**, 5791–802 (2012).
78. Chow, M. & Zukoski, C. Gold sol formation mechanisms: role of colloidal stability. *Journal of colloid and interface science* **165**, 97–109 (1994).
79. Kumar, S., Gandhi, K. S. & Kumar, R. Modeling of Formation of Gold Nanoparticles by Citrate Method. *Ind. Eng. Chem. (Analytical Ed.)* 3128–3136 (2007).
80. Hendel, T. *et al.* In situ determination of colloidal gold concentrations with uv-vis spectroscopy: Limitations and perspectives. *Anal. Chem.* **86**, 11115–11124 (2014).
81. He, Q. Investigation of stabilization mechanisms for colloidal suspension using nanoparticles. (Universidad de Louisville, 2014).
82. Hiemenz, P. C. *Principles of colloid and surface chemistry*. (Marcel Dekker, Inc., 1997).
83. Torigoe, K. & Esumi, K. Preparation of Colloidal Gold by Photoreduction of

- AuCl<sub>4</sub>-Cationic Surfactant Complexes. *Langmuir* **8**, 59–63 (1992).
84. Bahri, M. A. *et al.* Investigation of SDS, DTAB and CTAB micelle microviscosities by electron spin resonance. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **290**, 206–212 (2006).
  85. Prazeres, T. J. V. *et al.* Determination of the critical micelle concentration of surfactants and amphiphilic block copolymers using coumarin 153. *Inorganica Chim. Acta* **381**, 181–187 (2012).
  86. Khlebtsov, B. N. & Khlebtsov, N. G. On the Measurement of Gold Nanoparticle Sizes by the Dynamic Light Scattering Method. *Colloid J.* **73**, 118–127 (2011).
  87. Yang, S., Wang, Y., Wang, Q., Zhang, R. & Ding, B. UV irradiation induced formation of Au nanoparticles at room temperature : The case of pH values. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **301**, 174–183 (2007).
  88. Muangnapoh, T., Sano, N., Yusa, S. & Viriya-empikul, N. Facile strategy for stability control of gold nanoparticles synthesized by aqueous reduction method. *Curr. Appl. Phys.* **10**, 708–714 (2010).
  89. Li, C., Li, D., Wan, G., Xu, J. & Hou, W. Facile synthesis of concentrated gold nanoparticles with low size-distribution in water : temperature and pH controls. *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 440 (2011).
  90. Peck, J. A., Tait, C. D., Swanson, B. I. & Brown, G. E. Speciation of Aqueous Gold(III) Chlorides from Ultraviolet/Visible Absorption and Raman/Resonance Raman Spectroscopies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 671–676 (1991).
  91. Goia, D. V. & Matijević, E. Tailoring the particle size of monodispersed colloidal gold. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **146**, 139–152 (1999).
  92. Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*. (Springer, 1995).
  93. Wuthschick, M., Witte, S., Kettemann, F., Rademann, K. & Polte, J. Illustrating the formation of metal nanoparticles with a growth concept based on colloidal stability. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 19895–19900

(2015).

94. Pérez-Juste, J., Liz-Marzán, L. M., Carnie, S., Chan, D. Y. C. & Mulvaney, P. Electric-field-directed growth of gold nanorods in aqueous surfactant solutions. *Adv. Funct. Mater.* **14**, 571–579 (2004).
95. Jorge, P., Pastoriza-santos, I., Liz-marz, L. M. & Mulvaney, P. Gold nanorods : Synthesis , characterization and applications. **249**, 1870–1901 (2005).
96. Gonzáles Ronquillo, A. L. Propiedades ópticas de Nanopartículas metálicas. (Instituto de Física, UNAM, 2007).