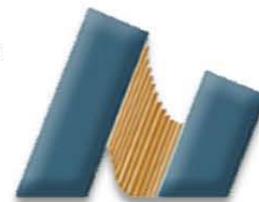




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA

LICENCIATURA EN NANOTECNOLOGÍA
NANOESTRUCTURAS



Síntesis y caracterización de Nanotriángulos de Oro

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE:
LICENCIADO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta:

Brian Irving Jaimes Keymolent

DIRECTOR DE TESIS

Dr. José Manuel Romo Herrera

ENSENADA BAJA CALIFORNIA A ENERO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc. sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía y acepto que en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Brian Irving Jaimes
Keymolent

Dimidium facti, qui coepit, habet: sapere aude, incipe

AGRADECIMIENTOS

A mis compañeros de generación (2013-2017), por enseñarme a ver la vida de distintas maneras. Enfatizo a mis amigos Alam, Baldo, Diana, Lalo, Misa y Sergio.

A todos los alumnos y profesores que conocí en la Lic. en Nanotecnología, cada uno de ellos me dejó un conocimiento invaluable, voluntaria- e involuntariamente. También al resto del personal del CNyN, no sólo porque hacen que el centro funcione, sino que también se preocupan por el bienestar de los alumnos.

A Brend Palestina por ser esa luz de luna que ilumina mis noches más oscuras.

A Óscar Raro y a la ecuación de Schrödinger, al primero por hacerme ver que la segunda fundamentó la creación del CNyN, y más.

A mi mamá y mi papá, por otorgarme la vida y darme las herramientas necesarias para poder disfrutarla.

A mi hermana, sin ella esta oportunidad tampoco hubiese sido posible.

A mi asesor, José Manuel Romo Herrera por el tiempo, conocimientos y consejos brindados durante la realización de este proyecto.

A mis sinodales,

Al apoyo financiero por parte de la UNAM y del CONACyT, a través de los proyectos DGAPA-PAPIIT IA103117 y FORDECyT 272894, respectivamente.

A Israel Gradilla y Francisco Ruíz-Medina por su apoyo técnico, así como al grupo de Nanoestructuras del CNyN por los recursos brindados.

A quién lea esto, porque el mínimo oxígeno de lectura enciende la llama del conocimiento.

Las nanopartículas de oro han sido investigadas por sus propiedades fisicoquímicas únicas. Entre sus aplicaciones se encuentran: cosecha de energía, dispositivos electrónicos, nanofármacos, terapia fototérmica, entre otros. Las propiedades fisicoquímicas provienen de la composición de la nanopartícula, su arreglo y su morfología. Con base en lo anterior, distintas áreas de investigación han surgido, por ejemplo, rutas de síntesis para el control de la morfología.

A pesar de que existen distintas rutas para sintetizar nanoestructuras de oro, se optó por una síntesis coloidal dada su sencillez y facilidad de formar estructuras no-simétricas. La síntesis seleccionada se basa en la adición de reactivos químicos dentro de *un solo recipiente*, con lo cual, debido a la ausencia de pasos intermedios es posible obtener el producto en un tiempo menor.

Puesto que los reactivos yoduro de potasio y ácido ascórbico son la base de la formación de los nanotriángulos, la investigación se enfocó en el efecto de sus concentraciones sobre la morfología de las partículas, esto con ayuda de la caracterización por microscopía electrónica de transmisión. También, se analizó el efecto de la agitación de reactivos sobre los rendimientos de la síntesis.

El estudio también incluyó la caracterización por espectroscopia UV-visible, con el objetivo de determinar la relación entre las concentraciones de los reactivos y las características plasmónicas de las muestras, esto debido a que existe una relación intermedia con la morfología de los nanotriángulos de oro.

Esta metodología logró su objetivo de rapidez y sencillez, con un tiempo medio de 7 minutos por síntesis. La metodología de agitación de reactivos resultó ser de carácter fundamental para la formación de los nanotriángulos, siendo la agitación circular asistida con un imán la de mayor rendimiento. El aumento en la concentración de yoduro de potasio tiene un efecto parabólico en la morfología de los nanotriángulos, no obstante, aumenta el rendimiento de la síntesis. La variación de la concentración de ácido ascórbico es proporcional al rendimiento de la síntesis y al tamaño de nanopartículas.

Este trabajo se realizó con el objetivo de estandarizar un método de síntesis coloidal para obtener nanotriángulos de oro de manera rápida, óptima y en un solo recipiente. El interés principal de sintetizar dichas nanopartículas es acceder a sus propiedades plasmónicas, para que eventualmente sean aplicadas a nuevas tecnologías.

SECCIÓN DE ACRÓNIMOS

NP----- Nanopartícula

NT----- Nanotriángulo, Nanoprisma Triangular o Nanoplaca Triangular

UV-vis----- intervalo de radiación electromagnética entre el UV y el visible

nm----- Nanómetro, milmillonésima parte de un metro

T# ----- Alusión a la etiqueta de la muestra, léase: 'Test con número #'

LSPR ----- Resonancia de Plasmón de Superficie Localizado

TEM ----- Microscopio Electrónico de Transmisión

CTAC ----- Cloruro de Cetil-Trimetil-Amonio

KI----- Yoduro de Potasio

uM----- Micromol, millonésima parte de una mol

AA----- Ácido Ascórbico

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	1
Resumen	2
Sección de acrónimos.....	4
Índice de figuras	7
Índice de tablas	9
1. Introducción.....	10
1.1. Nanotecnología	11
1.2. Nanopartículas.....	13
1.2.1. Formas y tipos.....	13
1.3. Plasmones.....	16
1.3.1. Luz: radiación electromagnética.....	16
1.3.2. Definición.....	18
1.3.3. Aplicaciones.....	20
2. Antecedentes.....	22
2.1. Síntesis de nanopartículas metálicas	22
2.1.1. Síntesis coloidal de nanopartículas	22
2.1.2. Síntesis de nanopartículas triangulares	24
3. Planteamiento.....	26
3.1. Descripción del proyecto	26
3.2. Hipótesis	26
3.3. Objetivos.....	27
3.3.1. Objetivo general	27
3.3.2. Objetivos particulares.....	27
4. Metodología	28
4.1. Síntesis de nanotriángulos de oro.....	28
4.2. Optimización de la síntesis	30
4.3. Caracterización de nanotriángulos de oro	30

5. Resultados y Discusión	32
5.1. Síntesis de nanotriángulos de oro.....	32
5.1.1. Efecto de la agitación	32
5.2. Efecto de la concentración KI en la síntesis.....	37
5.2.1. Efecto en el rendimiento y en el tamaño de los NTs.....	37
5.3. Efecto de la concentración de AA en la síntesis.....	41
5.3.1. Efecto en el rendimiento y en la morfología.....	41
6. Conclusiones	45
Referencias	46

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Figura 1.1: Contraste de dimensiones entre escala macrométrica y nanométrica. a) distancia en km entre el Centro de Nanociencias (CNyN), B.C. y Ciudad Universitaria, CDMX [2]; b) medidas de una cancha de squash en metros [3]; c) tamaño de distintas monedas mexicanas [4]; d) micrografía por SEM de una estructura orgánica recubierta de metal preparada en CNyN; y e) micrografía por TEM de nanotubos de carbono con semillas de hierro sintetizados por el grupo de nanoestructuras del CNyN.....	11
2. Figura 1.2. Copa de Licurgo [6] iluminada a) desde el exterior y b) desde el interior.	12
3. Figura 1.3. a) Los nanorods cambian sus propiedades de absorción al variar su razón de aspecto; b) las nanoshell, en cambio, requieren de una variación en el espesor de la coraza para alterar sus propiedades de absorción; finalmente, c) las nanojaulas cambian de color de absorción según se modifique su % de oro.....	15
4. Figura 1.4. Esquema de una onda electromagnética sinusoidal con x , posición, como variable; así como λ , longitud de onda, y c , velocidad de la luz, como parámetros. Las ondas que representan a la luz son ondas viajeras, por lo que este esquema debe considerarse como una representación en un instante.....	16
5. Figura 1.5. Espectro electromagnético en escala logarítmica, representada en frecuencias y longitudes de onda.....	17
6. Figura 1.6. Esquema de la interacción entre un campo eléctrico estático y una nanopartícula de plata de 10nm. En este caso se considera que la penetración de la radiación óptica es mayor al tamaño de la NP.....	18
7. Figura 2.1. Nanorods de oro monodispersos, síntesis de Murray y colaboradores [33].	25
8. Figura 4.1: Esquema de la síntesis de NT en un solo recipiente.....	29
9. Figura 4.2: Parámetros de un nanotriángulo.....	31
10. Figura 5.1: a) Solución de la muestra T4 con NTs y b) espectro de la muestra T4.	32
11. Figura 5.2: Espectrografías UV-vis de: a) los primeros productos marcados como T1 y T2, y b) el reportado por Chen y colaboradores (imagen editada de [32]).....	33
12. Figura 5.3: Esquema del ensayo de agitación de reactivos.....	33

13. Figura 5.4: Espectros de absorbanca UV-vis de la prueba de agitaci3n. Las muestras T3 y T4 se agitaron a mano, vertical y circularmente, respectivamente. La muestra T6 se agit3 verticalmente con un v3rtex y la muestra T7 se agit3 circularmente con una barra magn3tica. La muestra T5 no se agit3.	34
14. Figura 5.5: Micrograf3as de transmisi3n de las muestras de: agitaci3n manual a) vertical T3, y b) circular T4.	35
15. Figura 5.6: Fotograf3a de las soluciones de NTs, las muestras var3an en concentraci3n de KI donde tienen: a) 55uM, b) 65uM, c) 75uM, d) 85uM y e) 95uM.	37
16. Figura 5.7: Espectros de absorbanca UV-vis de la prueba de KI. La muestra T14, T15, T16, T17 y T18, con concentraciones de KI de 55uM, 65uM, 75uM, 85uM y 95uM, respectivamente.	38
17. Figura 5.8: Micrograf3as de las muestras a) T14, b) T16 y c) T18. d) Histograma de las mismas muestras.	39
18. Figura 5.9: Relaci3n entre la concentraci3n de KI con el pico de absorci3n LSPR (azul), y con la longitud de arista (rojo).	40
19. Figura 5.10: Fotograf3a de las soluciones de NTs, las muestras var3an en concentraci3n de AA donde tienen: a) 256uM, b) 384uM, c) 512uM y d) 640uM.	41
20. Figura 5.11: Espectro de absorci3n UV-vis de las muestras T19, T20, T21 y T22, que representan las concentraciones 256uM, 384uM, 512uM y 640uM de AA, respectivamente.	42
21. Figura 5.12: Micrograf3as de las muestras a) T19 y b) T22. c) Histograma de las mismas muestras.	43

ÍNDICE DE TABLAS

1. Tabla 4.1: Reactivos que se elaboraron para stock.....	28
2. Tabla 5.1: Dispersión de morfologías de las nanopartículas de oro en relación al método de agitación.....	36
3. Tabla 5.2: Dispersión de morfologías de las nanopartículas de oro en relación con la concentración de KI.....	39
4. Tabla 5.3: Dispersión de morfologías de las nanopartículas de oro en relación con la concentración de AA.....	43

1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la tecnología es una consecuencia del avance de las ciencias naturales. Sin embargo, a pesar de que los conocimientos científicos son vitales para, por ejemplo, el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos, materiales de construcción más resistentes o el diseño de fármacos capaces de enfrentar enfermedades crónico-degenerativas; el objetivo último de las ciencias no es, ni ha sido, el progreso mismo de la tecnología.

Las matemáticas, la física, la química y la biología han sido desde siempre tres paradigmas filosóficos que intentan predecir, explicar y comparar el comportamiento de la naturaleza misma. La física estudia las propiedades de la materia inerte y su relación con la energía; la química, la composición y las transformaciones de los cuerpos; y la biología, el funcionamiento, evolución y relaciones de los seres vivos [1]. Desde sus inicios dichas ciencias han tenido grandes aportaciones, por lo que han clarificado el comportamiento de nuestro entorno y de nosotros mismos.

En los últimos siglos las ciencias se han ramificado para poder descifrar a detalle cada nueva pregunta proveniente de responder una anterior, dichas ramificaciones divergen de su área de origen, pero mantienen sus respectivas metodologías lógicas (método científico). Entre las distintas vertientes existe finalmente el propósito de resolver y atender las necesidades de los seres humanos, con distintos objetivos como hacer nuestra vida más cómoda o asegurar nuestra supervivencia.

En los últimos tiempos las necesidades humanas han adquirido mayor complejidad: asegurar la sostenibilidad de la especie humana, enfrentar las enfermedades crónico-degenerativas, o bien, incrementar nuestra resiliencia hacia desastres naturales; inevitablemente, estos temas no se pueden resolver con solamente un paradigma científico: es aquí donde la nanotecnología obtiene su significado.

1.1 Nanotecnología

Para poder entender el concepto de nanotecnología es necesario hablar de escalas. En la vida diaria utilizamos las unidades del Sistema Internacional para tener referencia de nuestro entorno, por ejemplo, usamos los segundos y las distancias (metros) para ubicar los eventos en el espacio-tiempo. Las distancias que utiliza el humano oscila en metros y kilómetros (km), lo cual es conocida como la macroescala.

Por otro lado, el desarrollo de nuevas tecnologías nos ha permitido explorar el mundo microscópico. Para describir los objetos observados se suelen utilizar los centímetros (cm), milímetros (mm), micrómetros (μm) y nanómetros (nm). Entre cada una de estas escalas existe una relación. Por ejemplo, el nanómetro (nm) es el equivalente a la mil millonésima parte de un metro (m), la millonésima parte de un milímetro, o bien, a la milésima parte de un micrómetro. Con el objetivo de hacer más explícita la diferencia entre el mundo macrométrico y el nanométrico, en la Figura 1.1 se presentan algunos objetos representativos para cada escala.

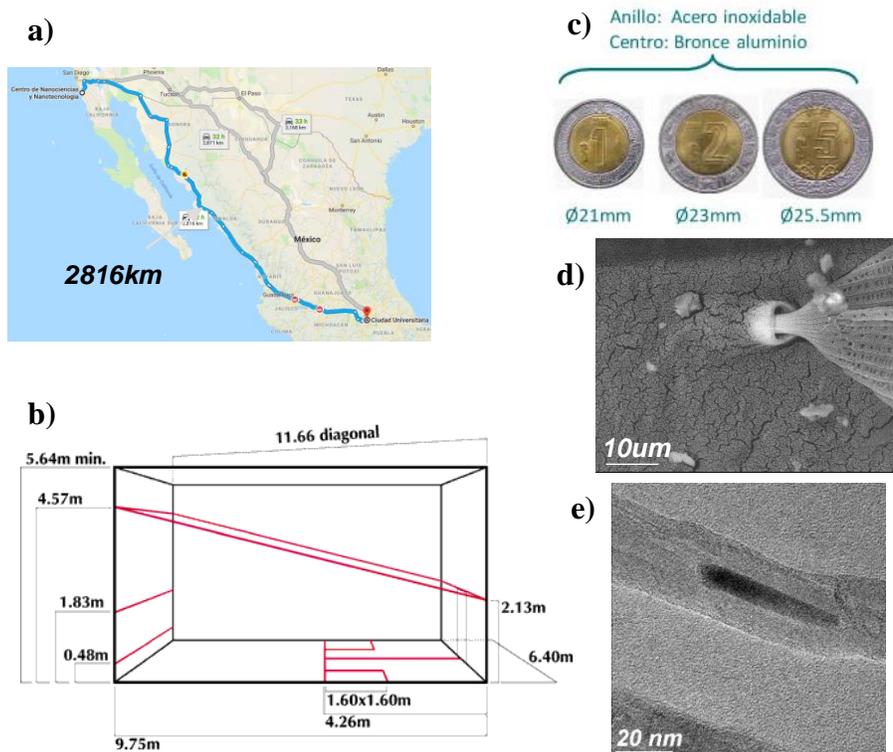


Figura 1.1: Contraste de dimensiones entre escala macrométrica y nanométrica. a) trayectoria en km entre el Centro de Nanociencias (CNyN), B.C. y Ciudad Universitaria, CDMX [2]; b) medidas de una cancha de squash en metros [3]; c) tamaño de distintas monedas mexicanas [4]; d) micrografía por SEM de una estructura orgánica recubierta de metal preparada en CNyN; y e) micrografía por TEM de nanotubos de carbono con semillas de hierro sintetizados por el grupo de nanoestructuras del CNyN.

Actualmente, el ser humano es capaz de observar y manipular objetos de tamaño nanométrico, al campo que estudia el comportamiento de los objetos a esta escala se conoce como nanociencias. La nanotecnología, por su parte, refiere a la ciencia, ingeniería y tecnología que se desarrolla en la nanoescala, la cual comprende el intervalo 1-100nm [5]. En la definición misma de nanotecnología es distinguible su cualidad multidisciplinaria, más aún, es la convergencia de distintos paradigmas científicos.

Sin embargo, más allá de que la nanotecnología sea una multidisciplina intrigante (de carácter curioso), la realidad es que la materia se comporta de manera distinta en la macroescala y en la nanoescala, de hecho, es algo que hemos usado desde la edad media y que hasta hace unas cuantas décadas pudimos corroborar con ensayos empíricos.

Un ejemplo del uso de material nanométrico en la edad media es la copa de Licurgo, la cual posee agregados metálicos de escalas nanométricas y sus propiedades ópticas resultan completamente diferentes a las de los metales en la macroescala. En la Figura 1.2 se muestra dicha copa iluminada desde el exterior y desde el interior; el cambio de color del vidrio de verde mate a rojo translucido es ocasionado por las partículas coloidales¹ de oro y plata presentes en el vidrio [6]. Ambos colores son distintos a los colores brillosos amarillo y gris que caracterizan al oro y la plata en la macroescala.

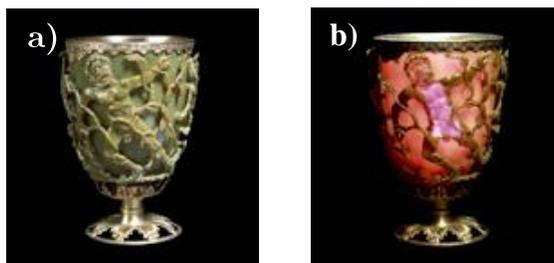


Figura 1.2. Copa de Licurgo [6] iluminada a) desde el exterior y b) desde el interior.

Debido a las interesantes propiedades que muestran los materiales en la nanoescala se han diseñado diferentes métodos para sintetizarlos. Las dos estrategias

¹ Partículas de un sistema coloidal. Dicho sistema se conforma por dos o más fases, normalmente compuesto por una fase sólida en forma de partículas dispersa en una fase líquida.

principales son: *Top-down*, hace referencia a la reducción de tamaño de un material con dimensiones en la macroescala para formar nanomateriales, y *Bottom-up*, la cual consiste en partir de una solución precursora de átomos o moléculas que, al reaccionar, se agrupan y forman un nanomaterial [7]. En la siguiente sección abordaremos, en particular, el nanomaterial que concierne a este trabajo: las nanopartículas.

1.2 Nanopartículas

A pesar de que las nanopartículas son consideradas un descubrimiento del siglo pasado, otras épocas tales como el siglo noveno a.e.c., la época medieval o el renacimiento, registran actividades humanas que involucraban el uso de partículas orgánicas e inorgánicas con tamaño cercano al de las nanopartículas. Sin embargo, Michel Faraday fue el primero en dar una descripción de las propiedades ópticas de las partículas metálicas nanométricas [8].

En 1914 Richard Adolf Zsigmondy fue el primero en realizar observaciones y medir con precisión dichas nanopartículas. Utilizó un ultramicroscopio de campo oscuro, con el cual fue capaz de observar partículas nanoscópicas y fue el primero en aplicar el término “nanopartículas” explícitamente [8].

La definición más general de “nanopartícula” considera solamente su tamaño, es decir, es toda partícula que mide hasta 100 nanómetros en cualquiera de sus dimensiones [8]. Esta definición permite diferenciar el campo de estudio de las nanopartículas de otros como el campo de estudio de las moléculas, a partir de ella es posible hacer una clasificación más exhaustiva.

1.2.1 Formas y tipos

Las nanopartículas pueden clasificarse según los siguientes criterios [8]:

- Origen: Natural o antropogénica.
- Tamaño: 1-10nm (sistemas de ultra-dispersión), 10-100nm (sistemas de alta-dispersión), poco más de 100nm (partículas sedimentables).
- Composición química: Inorgánicas, orgánicas, metálicas, no-metálicas.

Las nanopartículas han tenido especial interés ya que son el puente entre las sustancias en bulto (macroescala) y las estructuras atómicas y moléculas que conforman a la materia. Más allá de su naturaleza, las propiedades físicas más importantes de las nanopartículas son: área superficial, propiedades ópticas, uniformidad, funcionalización y confinamiento cuántico.

Además de las nanopartículas antropogénicas, existen otras que se generan de manera natural y se encuentran esparcidas en nuestro medio ambiente. Los volcanes dispersan al erupcionar, las corrientes de aire levantan polvo fino del desierto y los meteoritos generan polvo interestelar al desintegrarse en la atmosfera [8].

En el reino viviente existen elementos de tamaños nanométricos que son estudiados por la química y la biología tales como el colesterol, la hemoglobina, hemocianina, clorofila, etc., las cuales además pueden ser sintetizados. Las actividades humanas también generan nanopartículas de manera involuntaria, desde la explotación primaria de materiales hasta energía térmica, motores de reacción o fuegos artificiales [8].

En los últimos años, distintas investigaciones han reportado que la forma y el tamaño de las nanopartículas determinan sus propiedades fisicoquímicas. En la Figura 1.3 se presentan ejemplos de nanopartículas de oro (AuNPs) sintetizadas, con diferentes tamaños y morfologías [9]. Se observa que el color de la solución (propiedades ópticas) cambia debido a la variación de la relación de aspecto² de los nanorods³, espesor de la nanoshell⁴ y el porcentaje de concentración de oro. La alteración de cualquier factor previamente mencionado genera un cambio en las propiedades de absorción de las NPs, por lo cual se observan colores de absorción diferentes [9].

Las NPs son estructuras complejas, por lo que se considera que tienen tres capas: a) capa superficial, que puede ser funcionalizada por moléculas, iones metálicos,

² Es una caracterización morfológica de los nanorods, es la razón entre su longitud y su ancho.

³ Nanorod o nanorodillo: nanopartícula con morfología de rodillo, una de sus dimensiones es más grande que las demás; su relación de aspecto oscila entre 3-5.

⁴ Nanoshell o nanocoraza: nanopartícula compuesta principalmente por dos partes, un núcleo y una coraza; generalmente dichos elementos son de distinto material.

surfactantes y polímeros; b) la capa coraza, en general es de distinto material que el resto de las capas; c) y el núcleo, la porción central de la NP que, al ser la parte mayoritaria, determina la clasificación de la NP.

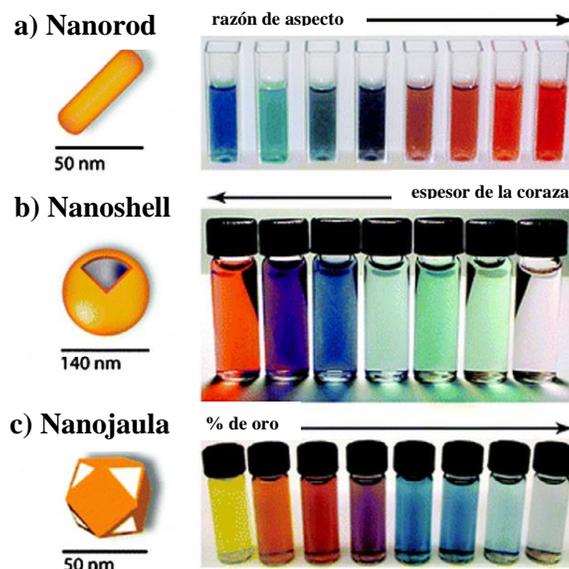


Figura 1.3. La flecha representa incremento de la variable. a) Los nanorods cambian sus propiedades de absorción al variar su razón de aspecto; b) las nanoshell, en cambio, requieren de una variación en el espesor de la coraza para alterar sus propiedades de absorción; finalmente, c) las nanojaulas cambian de color de absorción según se modifique su % de oro.

Además de las clasificaciones previamente descritas, se pueden definir distintas clases de NPs, basadas en sus propiedades fisicoquímicas, tales como: basadas-en-carbón, cerámicas, semiconductoras, poliméricas, lipídicas y, el objeto de estudio de este trabajo, metálicas. En la literatura se han reportado NPs metálicas compuestas por metales nobles, e. g., cobre (Cu), plata (Ag), paladio (Pd), oro (Au), etc. [9].

Las NPs metálicas tienen propiedades optoelectrónicas únicas, por lo que tienen aplicaciones en distintas líneas de investigación como lo son: la cosecha de energía, nanofármacos, terapia fototérmica, entre otros [9]. Una de las propiedades más importantes de esta clase de NPs, es su capacidad para absorber en el intervalo de luz visible del espectro electromagnético. En la siguiente sección se aborda este fenómeno y se introducen los conceptos necesarios para comprender el análisis de los resultados de este trabajo.

1.3 Plasmones

1.3.1 Luz: radiación electromagnética

La interacción de la luz con la materia nos ha permitido observar nuestro alrededor; evolucionamos con ella para analizar nuestro entorno, poder sobrevivir, y más recientemente, estudiar los objetos que nos rodean. Es así como hasta la luz misma ha sido objeto de estudio.

La luz puede describirse como un conjunto de paquetes de energía llamados fotones. Estos fotones pueden ser descritos tanto como ondas o como partículas, en esta explicación se tratarán como ondas electromagnéticas propagantes (viajeras), tal y como lo describió Maxwell en sus ecuaciones. En la Figura 1.4 se encuentra un esquema de una onda electromagnética viajera (en un instante), está compuesta por un campo eléctrico y un campo magnético con valores asociados a cada punto en el espacio, \mathbf{x} [10].

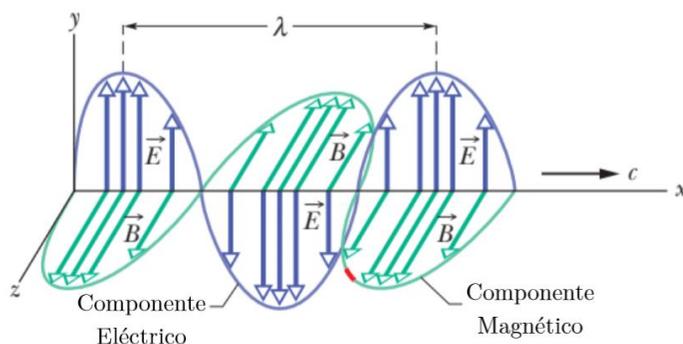


Figura 1.4. Esquema de una onda electromagnética sinusoidal con x , posición, como variable; así como λ , longitud de onda, y c , velocidad de la luz, como parámetros. Las ondas que representan a la luz son ondas viajeras, por lo que este esquema debe considerarse como una representación en un instante.

Del esquema podemos observar dos cosas, que la luz viaja en el vacío a una velocidad, c^5 , y que se define por una longitud de onda, λ^6 . En la época de Maxwell eran conocidas la luz visible, infrarroja y ultravioleta. Por otro lado, Heinrich Hertz descubrió que las ondas de radio viajaban a la misma velocidad que el resto de las ondas [10].

⁵ $3 \times 10^8 m/s$ [10].

⁶ Es la distancia, paralela al viaje de la onda, entre repeticiones de la misma forma de la onda (e.g. pico a pico, valle a valle).

Más allá de la luz visible que nos permite observar a las personas que nos rodean, existen también los rayos gamma que emanan de un isótopo radiactivo, las ondas de radio necesarias para transmitir una estación, entre otras. Como lo demostró Hertz, la única diferencia entre estas representaciones de la luz es su longitud de onda. En la Figura 1.5 se muestra un amplio intervalo (espectro) de ondas electromagnéticas, a las cuales les fuimos asignando distintas etiquetas.

El espectro electromagnético presentado puede escalarse tanto en longitudes de onda (m) como en frecuencias (Hz), la escala en la Figura 1.5 es logarítmica. Note que el espectro visible es sólo una pequeña porción del espectro presentado, entre 700 y 400nm de longitud de onda. Los colores que conocemos están definidos en intervalos de longitud de onda dentro del espectro visible. La escala tiene finales laterales abiertas, ya que inherentemente las ondas no están acotadas.

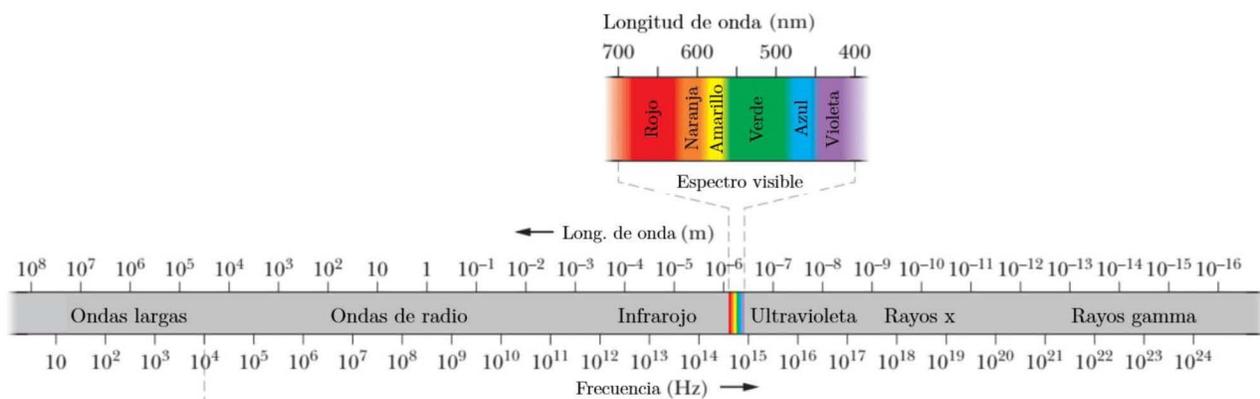


Figura 1.5. Espectro electromagnético en escala logarítmica, representada en frecuencias y longitudes de onda. Tomada y modificada de [10].

Es importante recalcar las distintas interacciones entre la luz y la materia, en particular, la reflexión, la transmisión y la absorción. Un haz de luz dirigido hacia un objeto puede ser reflejado, en cuyo caso cambia de dirección en referencia a la superficie del objeto; transmitido, el cual es el haz de luz resultante de traspasar dicho objeto; y el absorbido, el cual es la diferencia entre el haz incidente y la suma del haz reflejado y el haz transmitido.

Las interacciones previamente descritas son conocidas por el humano, ya que están presentes en nuestra vida cotidiana. Sin embargo, estas experiencias se limitan a la interacción entre el espectro visible y materiales en la macroescala. A continuación, se describe un fenómeno muy particular que ocurre cuando la luz interactúa con materiales en la nanoescala, en particular, materiales conductores tales como los metales.

1.3.2 Definición

Tal y como se definió anteriormente, una NP metálica tiene como dimensiones entre 1 y 100nm, por otro lado, la luz visible reside entre los 400 y 700nm de longitud de onda, por lo que esta región del espectro electromagnético es sustancialmente más grande que el objeto radiado. En la Figura 1.6 se esquematiza el resultado de la interacción entre la luz visible y una nanopartícula de plata (AgNP) de 10nm [11]. El vector E_0 representa la magnitud del campo eléctrico de la luz en un instante, en este caso particular, con dirección hacia la derecha. Dicho campo actúa como una fuerza que desplaza la nube de electrones (plasma) en sentido contrario, hacia la superficie de la izquierda, dejando atrás una densidad de carga positiva generada por los iones de la red, en la superficie derecha.

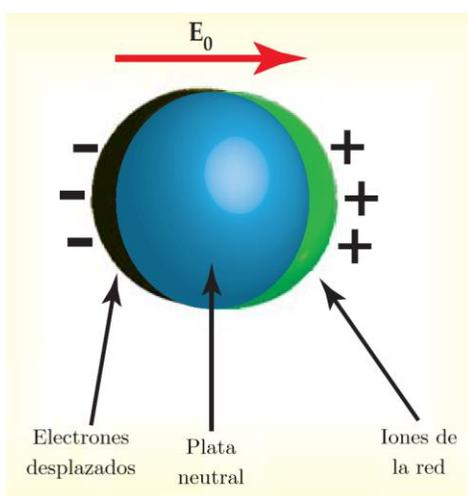


Figura 1.6. Esquema de la interacción entre un campo eléctrico estático y una nanopartícula de plata de 10nm. En este caso se considera que la penetración de la radiación óptica es mayor al tamaño de la NP.

Los electrones libres de la NP crean un nuevo campo eléctrico con sentido contrario al campo eléctrico incidente, con dirección hacia la izquierda. Este campo contrarresta el campo inicial, por lo que se genera un campo eléctrico *efectivo* que,

puesto que actúa como una fuerza, direcciona al plasma hacia la derecha. El plasma inercialmente llegará hasta la superficie izquierda de la NP, colocando a los iones de la red en la superficie derecha. Nuevamente se generará un campo eléctrico restaurador que direccionará al plasma en sentido contrario; este fenómeno de oscilación seguirá hasta que la energía motriz del plasma (la energía que absorbió para moverse) se disipe.

Es posible que este fenómeno continúe por un periodo más extendido, esto debido a que el plasma será desplazado continuamente según la magnitud oscilante del campo eléctrico de la luz (ver Figura 1.4). Análogo a una fuerza aplicada continuamente sobre un columpio, el resultado es un desplazamiento oscilante del plasma hacia las superficies opuestas. Una cantidad discreta (*quantum*) de oscilación de plasma, en las superficies, es definido como plasmón de superficie (SP) [11].

La frecuencia de oscilación del SP se determina por dos factores, la fuerza restauradora y la masa efectiva del electrón. La frecuencia de este oscilador depende indirectamente de distintos parámetros, tales como la composición del metal, el tamaño y la forma de la NP y, no menos importante, el material dieléctrico que rodea a la NP. Por ejemplo, una nanopartícula con forma alargada adquiere distintos modos de SPs, desplazados hacia el rojo y el azul. Los desplazamientos se deben a la diferencia entre las distancias de las cargas en superficies opuestas, variando así la fuerza restauradora [11].

Si el plasma oscilante está confinado en la NP, entonces se conoce como plasmón de superficie localizado (LSP) [12]. Los LSP son excitaciones no propagantes, causadas por la interacción entre un objeto conductor y una onda incidente, cuyas dimensiones del objeto son menores a la longitud de onda incidente; en este caso una NP y ondas del espectro visible.

La fuerza restauradora efectiva que se ejerce sobre el plasma puede generar una oscilación resonante, lo que resulta en una amplificación de campo eléctrico tanto dentro de la nanopartícula, como en una zona cercana fuera de ella. Esta resonancia se da cuando la frecuencia de la onda incidente es igual a la frecuencia del LSP; ésta se denomina resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR) [13, p. 65].

1.3.3 Aplicaciones

Las nanopartículas inorgánicas poseen propiedades físicas y químicas únicas, por lo que se han convertido en un material importante para la creación de novedosos dispositivos de escala nanométrica, los cuales pueden ser utilizados en numerosas aplicaciones: biológicas, biomédicas y farmacéuticas [14]. Las nanopartículas metálicas pueden ser utilizadas para contrastar imágenes biológicas y de células, así como para terapias fototérmicas basadas en su excitación plasmónica [15]. Se ha observado, además, el potencial de su LSPR para el diagnóstico y terapia de cáncer [16].

Las propiedades plasmónicas de las NPs compuestas por metales nobles, en particular, de absorbanza, han sido utilizadas como sensores químicos y como biosensores [17]. Sin embargo, una distribución aleatoria o una agregación de NPs metálicas induce efectos no deseados; por ejemplo, en un sistema de captación de luz se puede dar una absorción de luz ineficiente [18]. Por otro lado, un arreglo racional de NPs incrementa significativamente el rendimiento del dispositivo en cuestión; este hecho ha propiciado su uso para el mejoramiento de distintas tecnologías, tales como la fotocatalisis y la espectroscopía Raman mejorada en la superficie (SERS) [19].

Asimismo, los dispositivos optoelectrónicos que utilizan NPs metálicas coloidales pueden ser divididos en dos grupos: *dispositivos plasmónicos mejorados* y *dispositivos de respuesta plasmónica*. La primera clasificación hace referencia a dispositivos optoelectrónicos con rendimiento mejorado debido a la presencia de NPs metálicas coloidales. En la segunda clasificación se encuentran los dispositivos que tienen como principal componente a las NPs metálicas coloidales, por lo que éstas determinan directamente el rendimiento del dispositivo [18].

El más reciente progreso en investigaciones sobre *dispositivos plasmónicos mejorados* ha sido enfocado en celdas solares y en fotodetectores. Para mejorar las celdas solares con NPs metálicas existen dos requisitos de diseño. Primeramente, determinar las características de las NPs metálicas, e.g., tamaño, forma, composición, arreglo, de modo que los picos plasmónicos se ensanchen hasta maximizar su traslape con el espectro de absorción de luz de la celda solar [18].

En segundo lugar, controlar la locación de las NPs metálicas, ya que si se desea maximizar el efecto plasmónico se deben colocar directamente en la capa activa de la celda [18]. Por otro lado, la mejora de fotodetectores requiere de NPs metálicas formadas con alta precisión y con altos niveles de integración y uniformidad de dispositivos. Para obtener estructuras precisas, muchos estudios usan la aproximación *Top-down*, e.g., litografía por haz de electrones (EBL) o deposición física [20].

En el presente trabajo se pretende estandarizar una metodología de síntesis coloidal para obtener nanoplacas triangulares de oro de distintos tamaños, y así, que permita sintonizar distintas longitudes de onda en los picos de absorción. A continuación, se mostrarán los factores determinantes para la producción de NPs con la morfología deseada; conocer estos factores es esencial para determinar la ruta metodológica a seguir para sintonizar las dimensiones de la NP.

2.1 Síntesis de nanopartículas metálicas

Como se mencionó anteriormente, las nanopartículas metálicas han sido empleadas en diferentes campos, como celdas fotovoltaicas [21], sensores [22], biomedicina [23] entre otros, gracias a las propiedades ópticas, térmicas, químicas y físicas que poseen. Debido a que algunas de estas propiedades dependen de la forma y el tamaño de partícula, se han desarrollado diferentes técnicas de síntesis químicas, físicas y biológicas. Se denomina síntesis biológica cuando se realiza, primero, con química verde amigable con el medio ambiente y, segundo, empleando entidades unicelulares o multicelulares [24].

En general, las nanopartículas metálicas se pueden preparar de forma física o química, siempre y cuando se formen cúmulos de átomos de metales nobles solvatados, para posteriormente agregarse en medios que pueden o no contener agentes protectores tales como polímeros o surfactantes [25]. En el caso del método físico, el principio de toda metodología es la co-condensación del vapor metálico junto con vapores orgánicos en medios acuosos o no-acuosos. Esta aproximación incluye las síntesis por evaporación metálica y por pirólisis láser [25].

En el caso de la química, se distinguen diferentes metodologías de química acuosa que controlan la morfología de las NPs. Una es *preparación dirigida por plantilla*, en el cual iones metálicos o complejos son reducidos y las NPs crecen dentro de una plantilla. La otra es *preparación dirigida al crecimiento*, donde las NPs metálicas son preparadas por métodos de reducción usando adecuados precursores metálicos, agentes estabilizantes y agentes reductores [25].

2.1.1 Síntesis coloidal de nanopartículas

Dada la flexibilidad en seleccionar diferentes precursores, agentes reductores, sistemas reductores y agentes estabilizantes, la síntesis coloidal es muy versátil para producir NPs plasmónicas de distintos tamaños y formas. Por esta razón, el enfoque de síntesis coloidal ha sido el método más prominente para producir NPs plasmónicas con las propiedades fisicoquímicas deseadas. Además, las NPs coloidales pueden ser transportadas y fácilmente modificadas para una posterior aplicación.

Distintos enfoques sobre reducción química han sido desarrollados para En la síntesis de NPs de metales nobles, de modo que los agentes reductores tienen distinta composición como lo son hidrógeno molecular (H_2), borohidruro de sodio ($NaBH_4$), hidracina (N_2H_4), etanol, etilenglicol, ácido cítrico, citrato, ácido ascórbico, entre otros [25, p. 15]. La formación de las NPS es determinada directamente por el balance entre la tasa de nucleación y la tasa de crecimiento de las partículas. Si la tasa de crecimiento es mucho menor a la de nucleación, entonces se formará una gran cantidad de semillas que se distribuirán en el precursor y crecerán a un tamaño pequeño.

El caso de los borohidruros es particular, ya que es un agente reductor muy fuerte que puede reducir la mayoría de las sales metálicas (precursor) a metal elemental⁷. Cuando se utiliza este agente reductor, cualquier surfactante catiónico, aniónico y no-iónico puede ser utilizado para estabilizar una solución acuosa coloidal de metales nobles [25]. Dicho esto, se ha reportado que para la fabricación de NPs de Au, Ag, Pd, rutenio (Ru), rodio (Rh) y platino (Pt) éstas pueden ser estabilizadas por amonio cuaternario, sulfatos y polietilenglicol [26].

Por otra parte, el citrato de sodio fue descubierto a mediados del siglo pasado como agente reductor en la síntesis de NPs metálicas coloidales [25]. Además, se ha señalado que el citrato no sólo es reductor, sino que también es un estabilizador iónico en el proceso de nucleación y crecimiento de las AuNPs [27]. En esta metodología, las AuNPs son preparadas mediante el reflujo de la solución acuosa de la sal precursora (ácido tetra-cloroáurico) junto con ácido cítrico o citrato de sodio (trisódico).

La metodología de Turkevich [27] produce AuNPs estabilizadas en una solución acuosa, las cuales son bastante monodispersas con una desviación estándar del 10% en presencia del citrato de sodio. Las NPs utilizan las interacciones iónicas de su superficie para obtener solubilidad. Los agentes estabilizadores provienen de los productos de oxidación del citrato y del citrato remanente. En caso de removerse el solvente, las NPs se aglomerarán irreversiblemente [25].

⁷ Estado de oxidación cero.

El tamaño de las AuNPs ronda los 12 nm de diámetro, pero puede incrementar su tamaño a 20 nm o hasta 100 nm, lo que ligeramente la distribución de tamaño (<20% desviación estándar relativa) [25]. Para dicho fin, es necesario combinar las AuNPs iniciales con ácido ascórbico y la sal de oro precursora [28]. Las AuNPs iniciales son utilizadas como semillas, mientras que la sal metálica se reduce en la superficie de la NP, produciendo una AuNP de mayor tamaño. Este método se conoce como *mediada por semilla* y se puede iterar más de una vez; asimismo, ha sido la base para diseñar otras síntesis de NPs con morfologías distintas a las esféricas.

2.1.2 Síntesis de nanopartículas triangulares

Como se explicó con anterioridad, el proceso de preparación coloidal puede dividirse en dos pasos: 1) los iones metálicos se reducen hasta formar pequeñas semillas/núcleos; y 2) las pequeñas semillas/núcleos crecen en NPs grandes. Se ha reportado que la morfología del producto final es determinada principalmente por la estructura de la semilla, el surfactante y la cinética de la reacción [18]. Para asegurar que el producto de la síntesis sea una NP anisotrópica se debe tener especial atención a la estructura de la semilla, a pesar de la dificultad de asegurar su control durante el proceso de nucleación.

El mecanismo de crecimiento ha sido investigado a profundidad, culminando en la preparación de nanoestructuras más complejas y con mayor uniformidad. Por ejemplo, se ha descubierto que el peróxido de hidrogeno H_2O_2 , un agente oxidante, es un componente esencial para inducir la formación de semillas planares gemeladas, remover partículas inestables y con ello elevar la producción de NPs de plata [29]. Se ha demostrado que con ayuda de los agentes oxidantes es posible sintetizar nanoestructuras no-isotrópicas de paladio [30]; también, su inhibición disminuye la estructura gemelada de las semillas y por lo tanto el rendimiento de la síntesis [31].

Se ha encontrado que la presencia de otro surfactante con carga negativa puede incrementar significativamente tanto la producción como la uniformidad de nanoestructuras no-isotrópicas, en particular, nanorodillos de oro [32]. En la Figura 2.1 se muestra el tamaño y forma de las NP previamente descrita, se observa una alta uniformidad y producción de nanorodillos. Se reporta también que dichos nanorodillos pueden ser obtenidos a gran escala con dimensiones sintonizables [32].

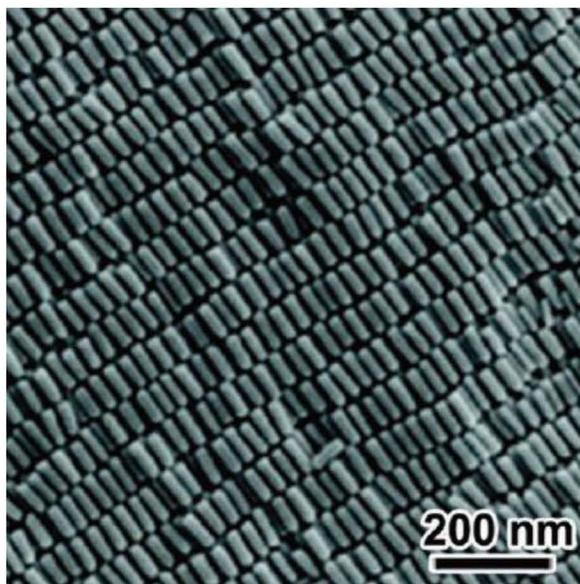


Figura 2.1. Nanorods de oro monodispersos, síntesis de Murray y colaboradores [32].

Se ha propuesto que el segundo surfactante de carga negativa tiene dos funciones: i) mejora la interacción entre el surfactante catiónico (CTAB) y la superficie del oro; ii) estos aditivos son reductores débiles por lo que reducen el oro a, por ejemplo, Au^+ y puede modificar la cinética de la reacción [33]. Asimismo, la estructura de la semilla es un factor importante que determina la estructura del producto final, por ejemplo, si se utilizan nanorodillos como semillas, estructuras más complejas pueden ser sintetizadas, como nano-octaedros de oro [34].

Así, es posible sintetizar nanopartículas de oro con morfología no simétrica mediante una síntesis coloidal, en el cual se requerirá un agente oxidante para romper dicha simetría durante el proceso de formación de la NP. Como se dijo anteriormente, será necesario modificar las condiciones del entorno de la NP para promover una alta producción de la morfología deseada.

En la síntesis de nanoplacas de oro generalmente se tiene baja producción y baja uniformidad. Esto se debe a que el oro tiene una mayor estabilidad química que la plata y el paladio, por lo que es difícil diseñar una síntesis de NPs no-isotrópicas guiada por un proceso de agente oxidante [18, p. 10509]. En la literatura se reporta una metodología para sintetizar nanoplacas de oro triangulares [35], pero es necesario estudiar a fondo el efecto de las variables del sistema tales como la concentración de los reactivos y el método de agitación.

3.1 Descripción del proyecto

A pesar de que en los recientes años se ha logrado sintetizar nanotriángulos de oro, los rendimientos⁸ de las síntesis son bajos y en consecuencia requieren de un paso extra que filtre la mayor cantidad de nanotriángulos (NTs). En este trabajo se intenta reproducir lo hecho por Chen et al [35], la cual es una *síntesis rápida sin semilla* de nanotriángulos de oro, que cuenta con un rendimiento adecuado que evita un paso de purificación.

Se denomina *síntesis rápida* ya que todo el proceso consiste en adicionar los reactivos en un solo recipiente, lo que representa una disminución de pasos extras y este a su vez una reducción en el tiempo total de síntesis. El término *sin semilla* refiere a la ausencia de una serie de pasos en el que se sintetice, primero, una solución de semillas de oro (NPs de 3-4 nm de diámetro) y después se añadan a una solución de crecimiento.

Primeramente, se reproducirán las condiciones de síntesis reportadas por Chen y sus colegas; después se analizará la variación del rendimiento de la síntesis al variar la concentración de dos reactivos clave: el yoduro de potasio (KI) y el ácido ascórbico (AA). Se eligió el KI porque es el reactivo clave en la formación de nanoestructuras no-isotrópicas [36]; por su parte, la elección del reactivo AA se debe a su función como agente reductor, el cual cambia el estado de oxidación del oro (III) del precursor HAuCl_4 .

3.2 Hipótesis

En una síntesis de nanotriángulos de oro por método químico *sin semilla*, la variación de los reactivos tendrá un efecto en la cantidad de nanotriángulos dentro de la solución, por lo que se modificará la resonancia de plasmón de superficie localizado del coloide obtenido.

⁸ Un alto rendimiento es equivalente a una tasa alta de población de nanotriángulos de oro con respecto a otras morfologías.

3.3 Objetivos

3.3.1 Objetivo general

Modificar el tamaño y la cantidad de Au NTs empleando un método acuoso sin semillas. Del mismo modo, se conocerá la versatilidad del efecto plasmónico de la nanoestructura y la viabilidad del método.

3.3.2 Objetivos particulares

El objetivo general de este trabajo supone la consecución de distintos objetivos particulares, los cuales se presentan a continuación en orden temporal:

1. Sintetizar Au NTs por un método de química acuosa *sin semilla* en un solo recipiente.
2. Optimizar la síntesis al variar la concentración de los reactivos.
3. Caracterizar los perfiles de absorbancia de los NTs en el espectro electromagnético UV-visible.
4. Caracterizar el tamaño, la morfología y la cantidad de NTs formados en los distintos coloides obtenidos.

4 METODOLOGÍA

Antes de realizar la síntesis, se prepararon soluciones en agua con los reactivos precursores, los valores de las concentraciones son los reportados en la literatura [35]. En la Tabla 4.1 se resumen las concentraciones, junto con el nombre de los reactivos; estas soluciones⁹ se elaboraron en viales de 20 mL.

Tabla 4.1: Soluciones preparadas como stock.

<i>Reactivo</i>	<i>Abreviación</i>	<i>Volumen [mL]</i>	<i>Concentración [mmol/L]</i>
Cloruro de Cetil-Trimetil-Amonio	CTAC	10	100
Yoduro de potasio	KI	10	10
Ácido tetra-cloroáurico	HAuCl ₄	10	25.4
Hidróxido de sodio	NaOH	10	100
Ácido ascórbico	AA	5	64

4.1 Síntesis de nanotriángulos de oro

La síntesis contempla que todos los pasos que llevan a la formación de los NTs de oro se lleven a cabo en un solo recipiente, por lo que se debe adecuar el ambiente para promover su formación y crecimiento. A continuación, se describe la concentración de los reactivos, el orden de su adición y una breve descripción de su funcionamiento.

En un vial de 20mL se añadieron los reactivos precursores, previamente preparados en solución stock (Tabla 4.1), con los siguientes volúmenes: 8mL de H₂O desionizada; 1.6mL de CTAC (C₁₉H₄₂ClN); 75uL de KI y una mezcla de 80uL de HAuCl₄ con 20uL de NaOH, estos últimos quedan en proporción molar 1:1, formando

⁹ Las soluciones precursoras de ácido ascórbico y de hidróxido de potasio se deben renovar cada que se prepara un lote de síntesis.

así tetracloroaurato de sodio (NaAuCl_4) [35]. La mezcla de estos reactivos supuso un cambio de color en la solución, de transparente a un color blanco amarillento.

La solución fue mezclada por una barra magnética que rotaba dentro del vial a una velocidad moderada. Se eligió dicho volumen de agua para que la solución final tuviese un volumen de $\sim 10\text{mL}$, cantidad suficiente para sustraer por lo menos 5 muestras con volúmenes entre 1 y 2mL .

El CTAC funge como surfactante, es decir, evita que las nanopartículas se agreguen. El KI es añadido por su conocido efecto para propiciar la formación de nanoestructuras no-isotrópicas [36]. Es importante recalcar que la sal precursora de oro debe añadirse antes del NaOH, esto para que el ion de sodio sustituya al hidrógeno del ácido HAuCl_4 , formando el NaAuCl_4 ; se ha demostrado que este paso es fundamental para que las NPs de oro obtengan una morfología triangular [35].

Finalmente, se añadieron $80\mu\text{L}$ de AA ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) y $10\mu\text{L}$ de NaOH. El ácido ascórbico se añade para reducir el Au^{+3} a Au^{+1} , el tono de la solución regresa a uno transparente; en la literatura se reporta que tiene un efecto en el tamaño de los NTs [35]. El reactivo NaOH, también, ajusta el pH de la solución a un nivel básico, ambiente propicio para la formación de NTs, i.e., se promueve la reducción de Au^{+1} a Au^0 para comenzar así la nucleación de las nanopartículas. En la Figura 4.1 se resume el orden y la adición de los reactivos, se muestra la evolución del color de la solución.

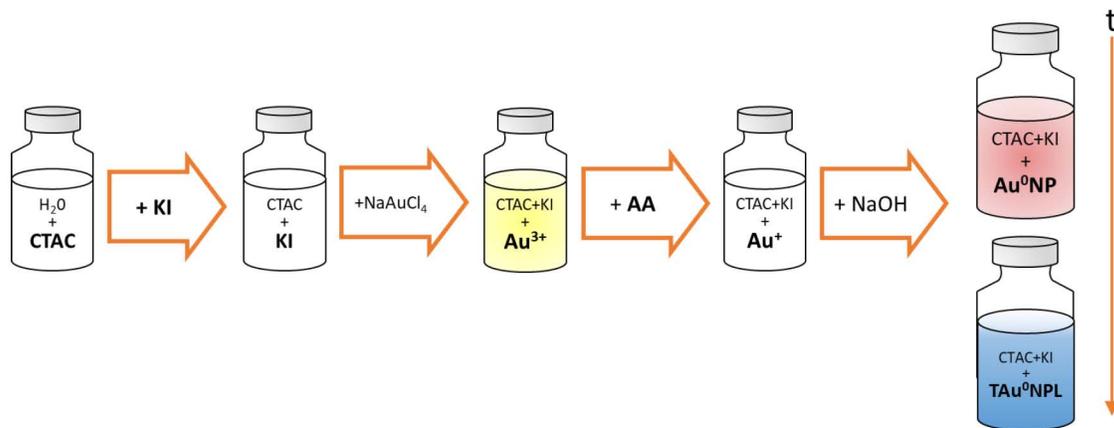


Figura 4.1: Esquema de la síntesis de NT en un solo recipiente

La mezcla del último reactivo se promueve con una agitación vigorosa, la cual es tema de discusión en la sección 5.1.1. Una vez añadido el NaOH, la muestra se tornó color rojizo cambiando en pocos minutos a violeta, para finalmente terminar en color azul marino. La síntesis tiene una duración entre 6 y 8 minutos.

Los materiales para almacenar, medir y manipular los reactivos fueron lavados con una solución de *agua regia* y enjuagados con agua destilada. La solución de *agua regia* es una mezcla de ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO₃), en una proporción volumétrica 3:1; se procuró que la vejez de la solución no superara los dos días.

4.2 Optimización de la síntesis

Se variaron distintos parámetros con el fin de obtener una síntesis con un alto rendimiento, entre ellos: el método de agitación, la concentración de KI y la concentración de AA; más adelante se analizan los efectos de cada uno. Se espera que las soluciones coloidales de cada ensayo, más allá de los distintos rendimientos, contengan nanopartículas de distintos tamaños, lo que dará lugar a la presencia de efectos plasmónicos que pueden ser sintonizados.

4.3 Caracterización de nanotriángulos de oro

En una celda de polimetilmetacrilato (PMMA) se colocaron 2mL de la síntesis a caracterizar. Se observaron los perfiles de absorción de las soluciones con ayuda del espectroscopio *Cary 60 Agilent Technologies* en modo *medium*; la absorbancia de las soluciones coloidales se midió en el intervalo de longitud de onda de 400-1000nm.

Una vez realizada la caracterización de los productos mediante la espectroscopia de absorción UV-vis, se procedió a analizar las soluciones mediante el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Las micrografías obtenidas nos permitieron observar la morfología, el tamaño y la cantidad de nanopartículas formadas.

Las muestras se colocaron mediante goteo en rejillas de cobre, con malla de carbón amorfo; se dejaron frente a un foco hasta que se secase la gota. Es importante mencionar que para evitar que el surfactante, en este caso el CTAC, impida observar las NPs de oro en las imágenes de TEM es necesario disminuir su concentración.

Se utilizó el microscopio electrónico *JEOL JEM-2010*, operado a 200kV; las ampliaciones de observación variaron entre 10k y 200k aumentos. Se tomaron entre 8 y 16 imágenes por muestra con la finalidad de agrupar la mayor cantidad de nanopartículas posibles y poder medir cada una con precisión.

Una vez obtenidas las imágenes de TEM, las micrografías se analizaron con el software *Image J 1.51k*. Para la medición de los nanotriángulos se intentaron encontrar por lo menos 100 NPs. Se consideró que los nanotriángulos eran equiláteros, por lo que se midió manualmente el perímetro de cada nanotriángulo, para después dividirlo entre tres y así obtener la longitud de arista¹⁰, véase la Figura 4.2.

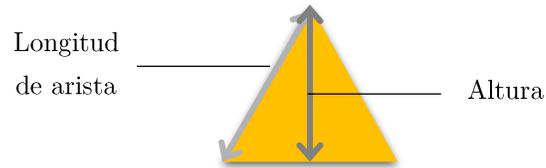


Figura 4.2: Parámetros de un nanotriángulo.

¹⁰ Este parámetro es el que se suele reportar en la literatura [35].

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis de nanotriángulos de oro

En la Figura 5.1a) se observa una fotografía de una muestra típica con NTs sintetizados (T4). La solución tiene un color azul marino, es decir, no absorbe dicho color; muestra el intervalo del espectro visible con longitudes de onda entre 450 y 500nm, puesto que absorbe el resto de los colores (longitudes de onda mayores a 500nm). Esto se comprueba en el espectro de absorción de la solución, presente en la Figura 5.1b).

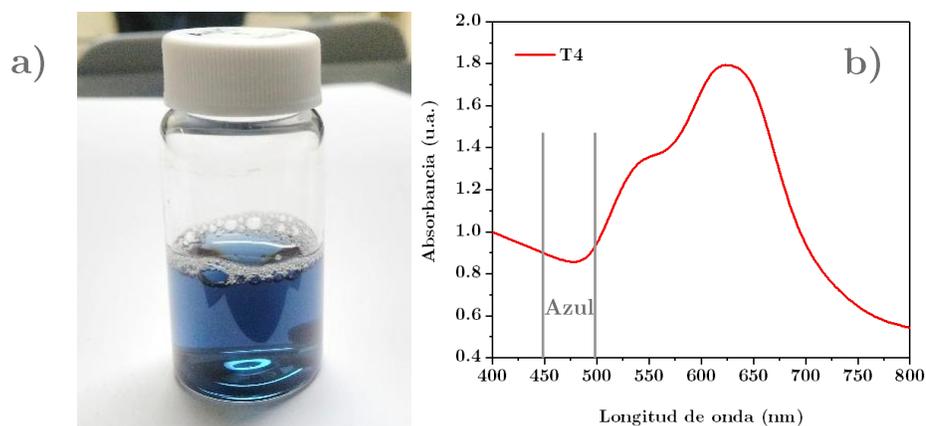


Figura 5.1: a) Solución de la muestra T4 con NTs y b) espectro de la muestra T4.

5.1.1 Efecto de la agitación

A pesar de que el procedimiento se realizó siguiendo las concentraciones reportadas por Chen y sus colaboradores [35], los primeros resultados mostraron perfiles de absorbancia atípicos, esto se puede contrastar en la Figura 5.2 entre a) y b), donde los ensayos no tienen un pico de LSPR ni una banda secundaria distinguibles. Estos productos contrastan del resto por su método de agitación, esto es, los reactivos se agitaron dentro de un mismo vial manualmente de manera moderada.

Con relación a lo anterior, se probaron distintos métodos de agitación, de modo que se pudiera conocer la manera óptima de mezclar los reactivos. Se debe aclarar que para este ensayo se estandarizó lo pertinente a la limpieza del material, de forma que se pudieran usar siempre los mismos recipientes.

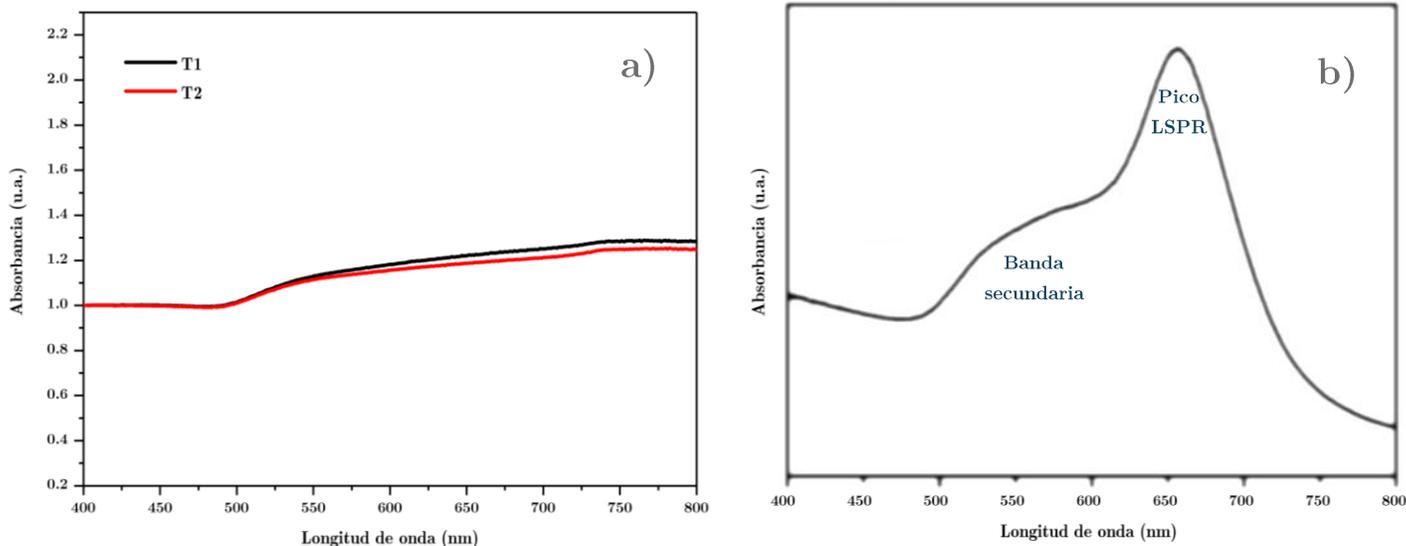


Figura 5.2: Espectrometría de absorción UV-vis de: **a)** los primeros productos marcados como T1 y T2, y **b)** el reportado por Chen y colaboradores (imagen editada de [35]).

Durante el ensayo se dejó una muestra control (T5), es decir, una mezcla de reactivos sin agitación asistida. A partir de ella se puede dividir en dos bloques el ensayo: un bloque con agitación manual y otro con agitación asistida. Dichos bloques se subdividen en dos, agitación vertical (T3 y T6) y agitación circular (T4 y T7). Las muestras resultantes se resumen en la Figura 5.3. En la Figura 5.4 se observan los perfiles de absorbancia del ensayo, de los cuales, es evidente la fuerte influencia que ejerce la agitación en la reacción de la síntesis.

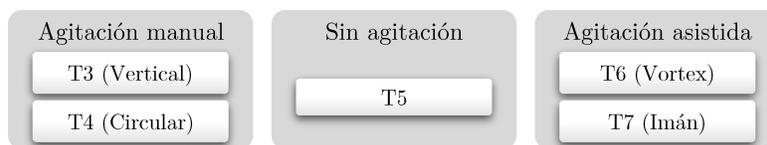


Figura 5.3: Esquema del ensayo de agitación de reactivos.

La agitación circular mediada por la rotación de un imán (T7) presenta un perfil de absorbancia similar al reportado en la bibliografía (Figura 5.2b). En 2005 Mirkin y colaboradores observaron que los NTs cuentan con un modo plasmónico cuadrupolar que se puede observar en el espectro de absorción UV-vis-NIR [37]; es por esto que

podemos asociar el pico principal de LSPR, en 641nm de longitud de onda, al dipolo de resonancia en el plano, mientras que la banda secundaria, en 548nm, con el modo de resonancia fuera del plano.

Las muestras T3 y T6 se agitaron verticalmente, la primera de manera manual y la segunda con ayuda de un vórtex. Es importante aclarar que ambas presentaron muchas burbujas después de la agitación, esto debido a que el CTAC es un surfactante. Ambas muestras presentan perfiles de absorbancia muy distintos a los reportados (véase la Figura 5.2b). La síntesis T3 es la única que presenta un pico de LSPR antes de la banda secundaria, concretamente en las longitudes de onda 563nm y 661nm, respectivamente.

Asimismo, aunque la síntesis T6 tiene su pico de absorbancia (649nm) después de la banda secundaria (551nm) los valores de absorbancia difieren menos en intensidad. Por su parte, el resto de las muestras, T4, T5 y T7, sí presentan un espectro de absorción similar a lo reportado por Chen [35] (ver Figura 5.4.b).

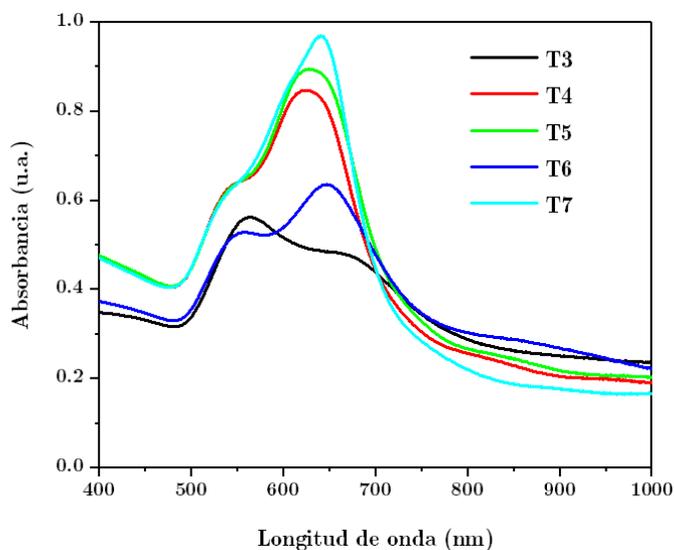


Figura 5.4: Espectros de absorbancia UV-vis de la prueba de agitación. Las muestras T3 y T4 se agitaron a mano, vertical y circularmente, respectivamente. La muestra T6 se agitó verticalmente con un vórtex y la muestra T7 se agitó circularmente con una barra magnética. La muestra T5 no se agitó.

Se realizó entonces la caracterización por TEM de dos muestras representativas, un producto de agitación vertical (T3) y uno de agitación circular (T4), esto debido a que ambas se agitaron mediante el mismo mecanismo. Las micrografías se muestran en la Figura 5.5 a escala de 200nm. Se marcaron con naranja los nanotriángulos producidos, puesto que así se puede percibir la formación de otros tipos de nanopartículas.

La caracterización por TEM de la muestra T3, demuestra que hay una mayor cantidad de NPs con morfología irregular que de NTs, por lo que se puede suponer que su pico de absorción de mayor intensidad (563nm) está relacionado con la LSPR de las NPs distintas a los NTs. Por su parte, en el conteo se demuestra que en la síntesis T4 predominan los NTs sobre otras morfologías, esto también está relacionado con el perfil de absorbancia, puesto que su pico LSPR está más cercano al rojo, en 649nm. Este razonamiento se corrobora en la literatura [38].

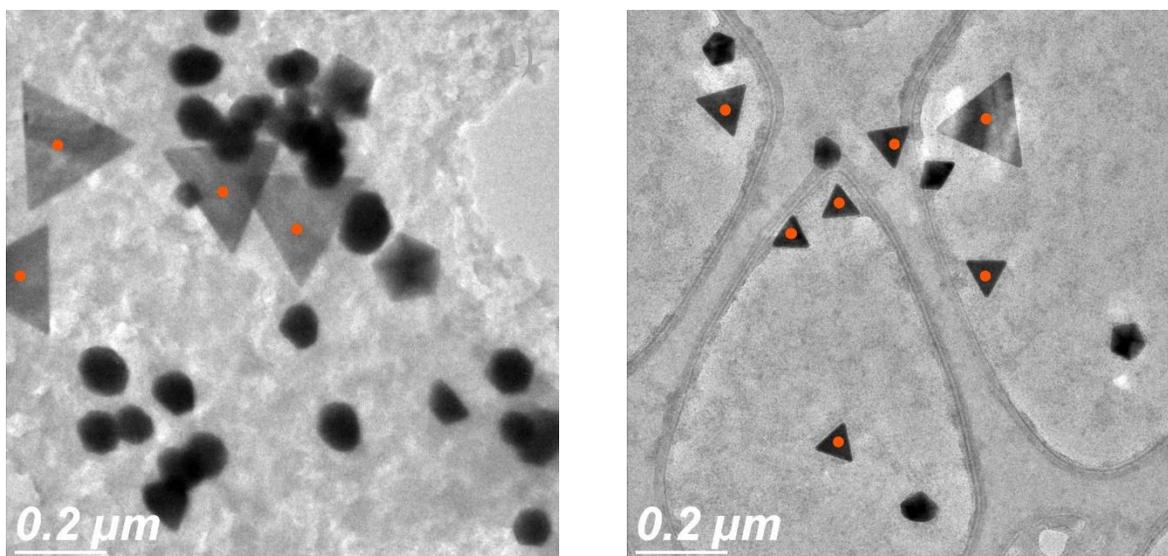


Figura 5.5: Micrografías de transmisión de las muestras de: agitación manual a) vertical T3, y b) circular T4.

La cantidad de nanotriángulos presentes en la muestra T3 fue muy bajo, se encuentran sólo 8 NTs de 98 nanopartículas, lo que equivale a un rendimiento del 8%. Por otro lado, la síntesis T4 mostró un aumento en la tasa de rendimiento, de 84 NTs de 181, equivalente a 46%. En promedio, la longitud de arista de la muestra T3 es de 250nm, mientras que en la muestra T4 es de 113nm.

En la Tabla 5.1 se observa la longitud de arista y la cantidad de nanopartículas de ambas muestras, junto con la tasa de rendimiento, dicha tasa es la proporción de nanotriángulos con respecto al total de nanopartículas. Es evidente el contraste en la tasa de rendimiento entre las muestras T3 y T4 a pesar de que ambas síntesis se agitaron manualmente. Por lo tanto, la agitación agresiva vertical que recibió la muestra T3 impacta de manera negativa en el rendimiento de la síntesis, debido a que la muestra T4 recibió una agitación circular considerablemente más suave.

Tabla 5.1: *Dispersión de morfologías de las nanopartículas de oro en relación con el método de agitación*

<i>Muestra</i>	<i>Longitud de arista</i>	<i># NTs</i>	<i># Otros</i>	<i># NPs</i>	<i>Tasa de rendimiento</i>
T3	250nm	8	90	98	8%
T4	113nm	84	97	181	46%

Como se mencionó anteriormente, la solución T3 presentó una cantidad considerable de burbujas después de la agitación, en esta condición es difícil asegurar una mezcla homogénea de los reactivos puesto que parte de ellos se encontrarán suspendidos en la superficie de las burbujas. Es probable que entre los reactivos se encuentre parte de la concentración de KI, lo cual es fundamental para que las semillas de las síntesis promuevan un crecimiento anisotrópico [36].

El ensayo demostró que la agitación agresiva perjudica drásticamente el proceso de síntesis de NTs, utilizando el método aquí estudiado. Acorde a los espectros UV-vis, se decidió proceder con la agitación asistida por agitador magnético. Esta agitación muestra un espectro de absorción similar al reportado en la literatura y con mayor reproducibilidad. Los experimentos subsecuentes se realizaron con la agitación circular asistida por agitador magnético.

5.2 Efecto de la concentración KI en la síntesis

Una vez conseguida la reproducibilidad en la agitación de reactivos, se procedió a variar la concentración de estos. En este apartado se analiza el efecto de variar la concentración de KI en la síntesis. Se mantuvieron el resto de las concentraciones constantes, con los valores previamente escritos en la sección 4.1.

5.2.1 Efecto en el rendimiento y en el tamaño de los NTs

Se sintetizaron 5 muestras, las concentraciones de yoduro de potasio finales en la solución de crecimiento fueron las siguientes: 55uM (T14), 65uM (T15), 75uM (T16), 85uM (T17) y 95uM (T18). En la Figura 5.6 se muestra la fotografía de las 5 muestras obtenidas, donde se resaltan las distintas tonalidades en cada una ellas.

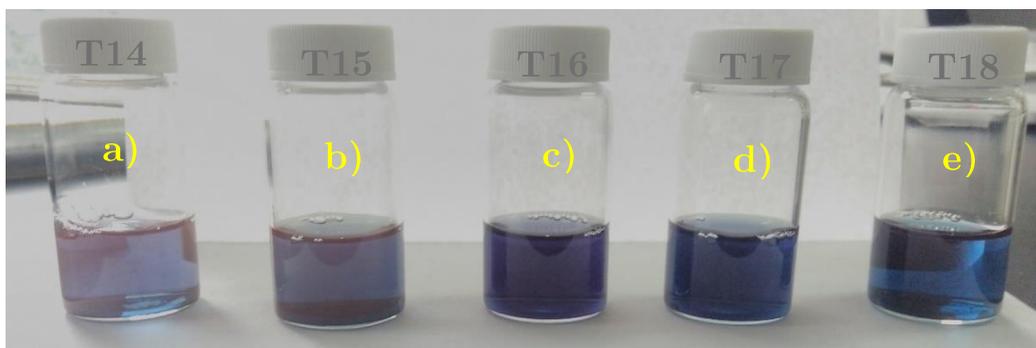


Figura 5.6: Fotografía de las soluciones de NTs, las muestras varían en concentración de KI donde tienen: **a)** 55uM, **b)** 65uM, **c)** 75uM, **d)** 85uM y **e)** 95uM.

En la Figura 5.7 se observan los espectros de absorción de las muestras T14-18, con algunas variaciones entre ellos, lo que refleja que la concentración tiene un efecto en la síntesis de NTs. Además, en las distintas soluciones se puede observar el LSPR característico de los nanotriángulos, es decir, es posible trabajar en este intervalo de concentraciones para sintetizar una suficiente cantidad de NTs, más adelante se discutirán los efectos en el rendimiento y el tamaño de los NTs obtenidos.

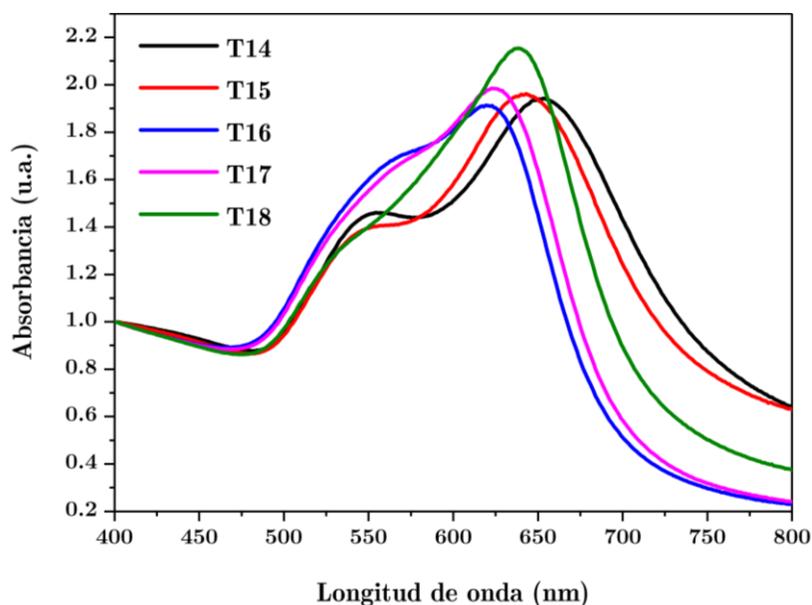


Figura 5.7: Espectros de absorción UV-vis de la prueba de KI. La muestra T14, T15, T16, T17 y T18, con concentraciones de KI de 55uM, 65uM, 75uM, 85uM y 95uM, respectivamente.

La muestra T14, solución con menor concentración de KI, tiene su pico principal de LSPR en los 651nm de longitud de onda, mientras que la banda secundaria está en los 550nm, la cual es la más pronunciada del resto de las muestras. La muestra T15 tiene su pico de LSPR en la longitud de onda 640nm y su banda secundaria en 549nm; mientras que la muestra T16 tiene su pico en 619nm y su banda secundaria en 566nm. En estas muestras se observa un claro desplazamiento del pico principal y de la banda secundaria hacia el azul, conforme se aumenta la concentración del yoduro de potasio.

Por otro lado, las muestras T17 y T18, a pesar de mantener la tendencia de incremento de concentración de KI se desplazan en dirección contraria, hacia el rojo. Puntualmente, el pico de LSPR de las muestras T17 y T18 son 626nm y 637nm, respectivamente; mientras que la banda secundaria de las mismas son 565nm y 549nm de longitud de onda.

Para el análisis por TEM se eligieron tres muestras representativas: las muestras de valores extremos T14, T18 y la mediana de las concentraciones, T16. En la Figura 5.8 se encuentra una de las micrografías representativa por cada muestra, marcándose con naranja las nanopartículas que son NTs. La Figura 5.8d) presenta los histogramas correspondientes a la longitud de arista de las tres muestras analizadas.

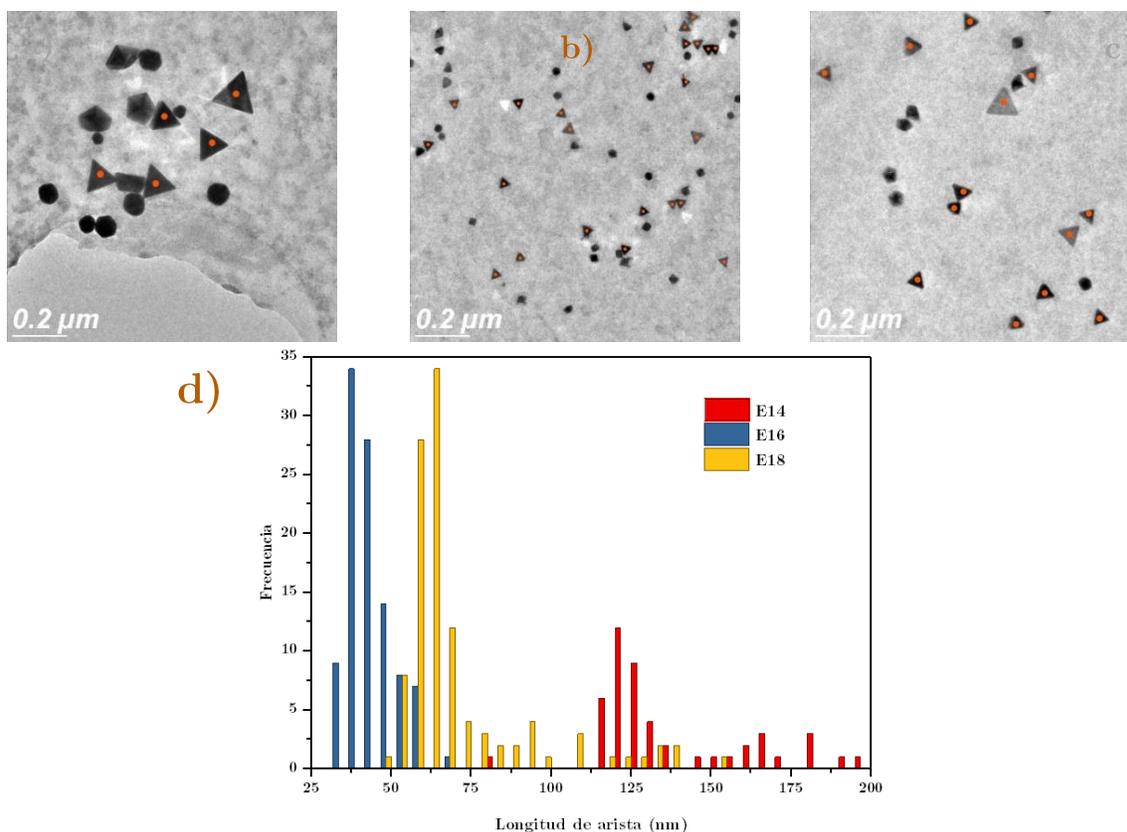


Figura 5.8: Micrografías de las muestras a) T14 (55uM), b) T16 (75uM) y c) T18(9%uM). d) Histograma de las mismas muestras.

En la micrografía de la muestra T14 se observa que las dimensiones de las nanopartículas son mayores que en el resto de las muestras. La micrografía de la solución T16, Figura 5.8b), presenta los NTs de menor tamaño, mientras que la muestra T18 tiene NTs de tamaño intermedio; los valores de longitud promedio de arista se observan en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Dispersión de morfologías de las nanopartículas de oro en relación con la concentración de KI.

Muestra	Longitud de arista	Pico LSPR	# NTs	# Otros	# NPs	Tasa de rendimiento
T14 (55uM)	138nm	651nm	48	142	190	25%
T16 (75uM)	43nm	620nm	101	125	226	45%
T18 (95uM)	70nm	637nm	110	82	192	57%

Se puede observar que incrementar la concentración de KI aumenta el rendimiento de la síntesis. Además, se observa un efecto parabólico en el tamaño de arista y la posición del pico LSPR, esto es, los valores de ambas variables decrecen conforme aumenta la concentración de KI, pero después del punto medio, los valores comienzan a incrementar. Ambos comportamientos, el desplazamiento del pico de LSPR y la longitud de arista de los NTs, se pueden resumir en la Figura 5.9.

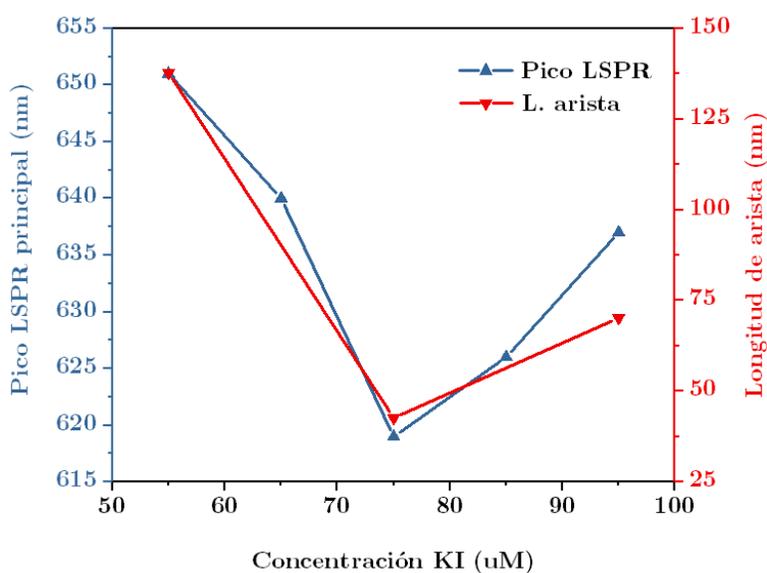


Figura 5.9: Relación entre la concentración de KI con el pico de absorción LSPR (azul), y con la longitud de arista (rojo).

Este comportamiento es consistente con lo reportado en [39] donde se menciona que el corrimiento del pico LSPR, hacia el rojo, está relacionado con el aumento en el tamaño del NT. Por otro lado, en la Tabla 5.2 se observa que el incremento de la concentración promueve un incremento en el rendimiento, de un inicial 25% a un 57% final. Esto puede deberse al doble efecto del KI en la síntesis, ya que promueve la formación de partículas anisotrópicas al fijarse en las caras {111} [36] y también funge como degradador de NPs menos estables [35], como lo son los nanooctaedros, nanodecaedros y cuasi-nanoesferas de pequeña dimensión.

5.3 Efecto de la concentración de AA en la síntesis

Después de analizar los efectos de la agitación de reactivos y la concentración de KI, resta analizar el efecto que tendrá en la síntesis la variación de la concentración de ácido ascórbico. Para este experimento se mantuvieron las condiciones de agitación descritas al final de la sección 5.1.1, así como la concentración media del experimento anterior, 75uM de KI.

5.3.1 Efecto en el rendimiento y en la morfología

Se sintetizaron cuatro muestras, la primera a una concentración final de la solución de crecimiento de 256uM (T19) de AA, la segunda con 384uM (T20), la tercera con 512uM (T21) y la cuarta con 640uM (T22). El primer resultado, solución T19 de la Figura 5.10a), tiene un color rosado pero que a ciertos ángulos tiene cierta tonalidad azul; es muy posible que la solución tenga una mayor cantidad de NPs con morfologías diferentes a los NTs. El resto de muestras, T20-22 tiene un tono muy similar al visto en la muestra T17 de la sección 5.2.1.

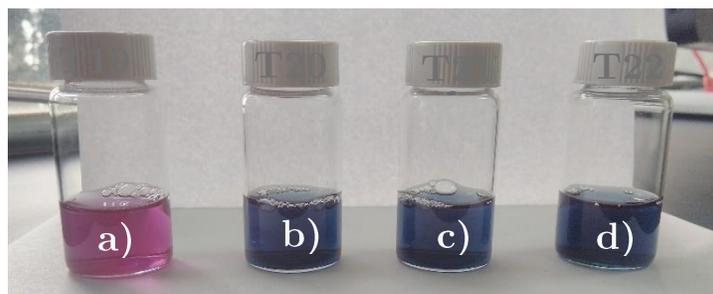


Figura 5.10: Fotografía de las soluciones de NTs, las muestras varían en concentración de AA donde tienen: a) 256uM, b) 384uM, c) 512uM y d) 640uM.

En la Figura 5.11 se observan los espectros de absorción de las muestras T20-22. El espectro de absorción de la solución T19 confirma que no está absorbiendo el intervalo de longitud de onda del rojo, lo que da lugar al color característico de la solución. Además, es evidente que su pico de LSPR, 568nm de longitud de onda, está localizado antes de la banda secundaria a 668nm.

A pesar de que se está aumentando la concentración de AA, los picos de LSPR del resto de muestras presentan un cambio muy discreto entre sí, con longitudes de onda 642nm, 643nm y 639nm, para las muestras T20, T21 T22, respectivamente.

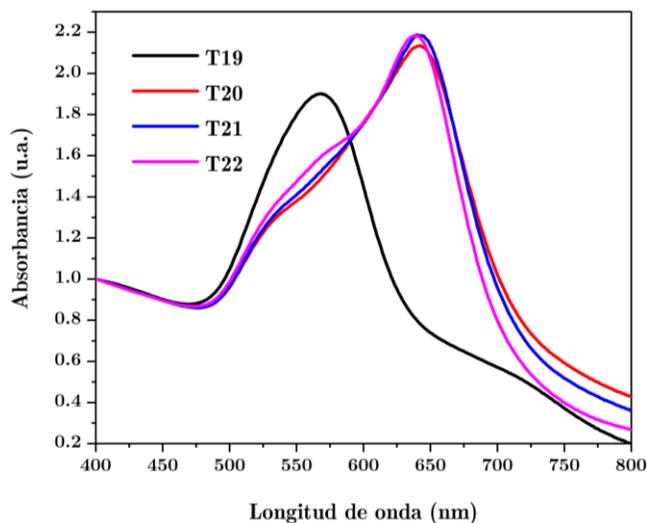


Figura 5.11: Espectro de absorción UV-vis de las muestras T19, T20, T21 y T22, que representan las concentraciones 256uM, 384uM, 512uM y 640uM de AA, respectivamente.

Para el análisis por TEM, se eligió la muestra T19 por poseer un espectro de absorción distinto al resto de las muestras y la T22 como representativa de las muestras con espectros similares. En la Figura 5.12 se observan las micrografías representativas de ambas muestras, así como los histogramas de la longitud de arista de los NTs.

La muestra T19, Figura 5.12a), contiene distintos tipos de nanopartículas, entre ellas NTs con puntas truncadas. De acuerdo con la investigación de Mirkin [39], las puntas de los NTs desplazan el pico LSPR de la solución, donde la ausencia de puntas genera un desplazamiento hacia el azul. En la Figura 5.12b) se encuentra la micrografía de la síntesis T22, se observan NTs en mayor proporción y con puntas completas. El histograma de este ensayo demuestra que los NTs obtenidos en la solución T19 son más pequeños que en la solución T22.

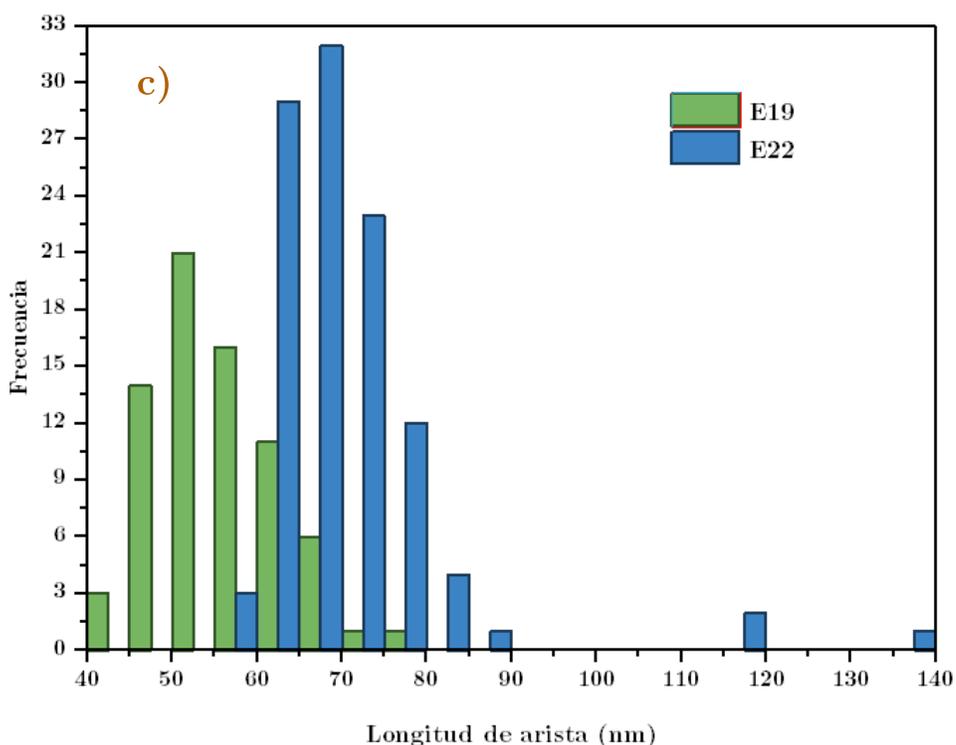
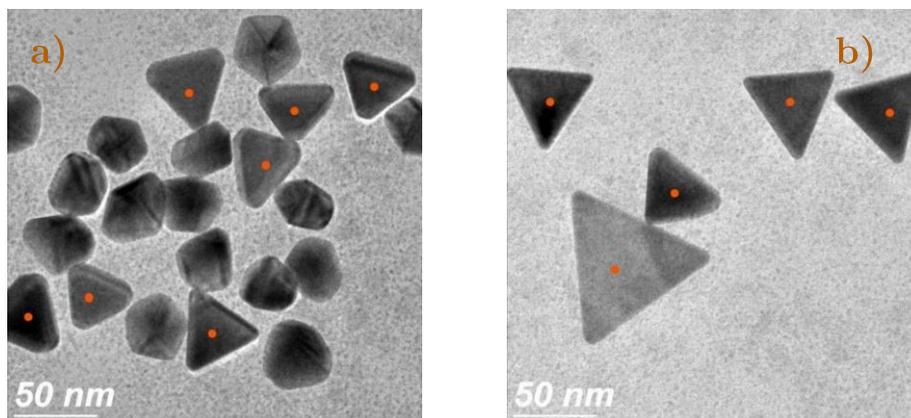


Figura 5.12: Micrografías de las muestras a) T19 y b) T22. c) Histograma de las mismas muestras.

En la Tabla 5.3 se encuentran los valores de longitudes de arista de las soluciones, así como la localización del pico de LSPR y la información referente a la tasa de rendimiento de las NTs.

Tabla 5.3: Dispersión de morfologías de las nanopartículas de oro en relación con la concentración de AA.

Muestra	Longitud de arista	Pico LSPR	# NTs	# Partículas	Total	Tasa de rendimiento
T19	56nm	568nm	73	221	294	25%
T22	70nm	639nm	107	68	175	61%

Las síntesis de NTs de este ensayo comprobaron el tamaño menor de las partículas, en promedio, con 56nm de longitud de arista para la síntesis T19 y 70nm para la síntesis T22. Además, se recupera la información de que una concentración mínima de 256uM de AA, coloca al LSPR de las NTs en una longitud de onda muy por debajo del resto, los 568nm; en cambio, una vez superada dicha concentración, por lo menos a 384uM de AA, se recupera la posición original del pico de LSPR.

Se puede observar también que el incremento de la concentración de AA tiene una severa implicación en la tasa de rendimiento de NTs, logrando así, con la concentración de 640uM de AA, la mejor tasa de rendimiento de todas las síntesis.

6 CONCLUSIONES

1. Esta metodología es adecuada para producir NTs de oro en un solo vial, sin la necesidad de una síntesis previa de semillas de oro, y en un tiempo medio de 7 minutos.
2. Una solución con NTs absorbe dentro del espectro visible, a longitudes de onda mayores a 500nm, por lo que tiene una coloración azul. Por lo tanto, es posible especular el resultado de la síntesis al observar el color de la solución.
3. Un importante factor por considerar es la agitación de los reactivos; la agitación circular produce un mayor rendimiento y asegura un tamaño nanométrico.
4. Con relación a lo anterior, se debe tener cuidado con las burbujas producidas por el surfactante, pues atrapan parte de la concentración de los reactivos.
5. El aumento de la concentración de KI tiene un efecto parabólico en la longitud de arista de los NTs y por tanto en el pico LSPR de la solución.
6. Pudo demostrarse que la variación de la concentración de KI modifica el tamaño de los NTs, y con ello sintonizar el LSPR de la dispersión coloidal.
7. El aumento de la [KI] aumenta el rendimiento de los NTs.
8. La concentración mínima de AA sintetiza NT con puntas truncadas, lo que se refleja en un corrimiento sustancial del LSPR hacia el violeta.
9. Las muestras representativas del ensayo 3 reflejan que el aumento en la concentración de AA aumenta a su vez el tamaño de las NPs y la tasa de rendimiento.

REFERENCIAS

- [1] Real Academia Española, «Diccionario de la lengua española,» [En línea]. Available: <http://dle.rae.es>. [Último acceso: 17 Junio 2018].
- [2] Google, «Distancia entre CNyN y CU, México,» s.f. [En línea]. Available: <https://www.google.com/maps/dir/Centro+de+Nanociencias+y+Nanotecnolog%C3%ADa,+Playitas,+C.I.C.E.S.E.,+Ensenada,+B.C./Universidad+Nacional+Aut%C3%B3noma+de+M%C3%A9xico,+Ciudad+Universitaria,+Av+Universidad+3000,+Cd.+Universitaria,+Coyoac%C3%A1n,+04510+Ciud>. [Último acceso: 11 julio 2018].
- [3] Squash México, «Medidas de la cancha para individuales,» 31 julio 2014. [En línea]. Available: <http://www.squashmexico.com/2014/07/medidas-de-la-cancha-de-squash.html>. [Último acceso: 11 julio 2018].
- [4] Banco de México, «Características de los billetes y monedas,» s.f. [En línea]. Available: <http://www.anterior.banxico.org.mx/divulgacion/billetes-y-monedas/caracteristicas-billetes-mone.html#Caracteristicasdelasmonedas>. [Último acceso: 11 julio 2018].
- [5] United States National Nanotechnology Initiative, «What is Nanotechnology?,» United States National Nanotechnology Initiative, s.f. [En línea]. Available: <https://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>. [Último acceso: 11 julio 2018].
- [6] United States National Nanotechnology Initiative, «Nanotechnology Timeline,» United States National Nanotechnology Initiative, s.f. [En línea]. Available: <https://www.nano.gov/timeline>. [Último acceso: 11 julio 2018].
- [7] R. Tantra, Nanomaterial Characterization: An Introduction, Nueva Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016, p. 25.

- [8] N. Strambeanu, L. Demetrovici, D. Dragos y M. Lungu, «Nanoparticles: Definition, Classification and General Physical Properties,» de Nanoparticles' Promises and Risks, Springer, Name, 2015, pp. 2-5.
- [9] I. Khan, K. Saeed y I. Khan, «Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,» Arabian Journal of Chemistry, pp. 1-4, 18 Mayo 2017.
- [10] J. Walker, D. Halliday y R. Resnick, Fundamentals of physics, 10 ed., John Wiley & Sons, Inc., 2014, pp. 447, 973-976, A-3.
- [11] M. I. Stockman, «Nanoplasmonics: The physics behind the applications,» Physics Today, vol. 64, n^o 2, p. 39, 01 Febrero 2011.
- [12] E. Hutter y J. H. Fendler, «Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance,» Advanced Materials, n^o 19, p. 16, 2004.
- [13] S. A. Maier, Plasmonics: Fundamentals and applications, Springer, 2007.
- [14] A. Loureiro, N. G. Azoia, A. C. Gomes y A. Cavaco-Paulo, «Albumin-Based Nanodevices as Drug Carriers,» Current Pharmaceutical Design, vol. 22, n^o 10, 2016.
- [15] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed y M. A. El-Sayed, «Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine,» Journal of Physical Chemistry, vol. 110, n^o 14, p. 7238, 2006.
- [16] P. K. Jain, I. H. El-Sayed y M. A. El-Sayed, «Au nanoparticles target cancer,» Nano Today, vol. 2, n^o 1, p. 18, 2007.
- [17] S. Unser, I. Bruzas, J. He y L. Sagle, «Localized Surface Plasmon Resonance Biosensing: Current Challenges and Approaches,» Sensors, vol. 15, n^o 7, pp. 15684-15716, 2015.

- [18] P. Yang, J. Zheng, Y. Xu, Q. Zhang y L. Jiang, «Colloidal Synthesis and Applications of Plasmonic Metal Nanoparticles,» *Advanced Materials*, vol. 28, n^o 47, pp. 10508-10517, 2016.
- [19] R. A. Alvarez-Puebla y L. M. Liz-Marzán, «SERS-Based Diagnosis and Biodetection,» *Small*, vol. 6, n^o 5, pp. 604-610, 2010.
- [20] A. Sobhani, A. Lauchner, S. Najmaei, C. Ayala-Orozco, F. Wen, J. Lou y N. J. Halas, «Enhancing the photocurrent and photoluminescence of single crystal monolayer MoS₂ with resonant plasmonic nanoshells,» *Applied Physics Letters*, vol. 104, n^o 3, p. 031112, 2014.
- [21] H. Atwater y A. Polman, «Plasmonics for improved photovoltaic devices,» *Nature Materials*, vol. 9, n^o 3, pp. 205-213, 2010.
- [22] J. Homola, *Surface plasmon resonance based sensors*, Berlin: Springer, 2006.
- [23] M. Garcia, «Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications,» *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, n^o 28, p. 283001, 2011.
- [24] M. Shah, D. Fawcett, S. Sharma, S. Tripathy y G. Pinern, «Green Synthesis of Metallic Nanoparticles via Biological Entities,» *Materials*, vol. 8, n^o 11, pp. 7278-7308, 2015.
- [25] Y. Tan, Y. Li y D. Zhu, «Noble Metal Nanoparticles,» de *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*, vol. 8, Stevenson Ranch, CA, American Scientific Publishers, 2004, pp. 9-10, 15-18.
- [26] «Preparation of noble metal sols in the presence of surfactants and their properties,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 110, n^o 1, pp. 82-87, 1986.

- [27] J. Turkevich, P. C. Stevenson y J. Hillier, «A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold,» *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, pp. 55-75, 1951.
- [28] N. R. Jana, L. Gearheart y C. J. Murphy, «Evidence for Seed-Mediated Nucleation in the Chemical Reduction of Gold Salts to Gold Nanoparticles,» *Chemistry of Materials*, vol. 13, n^o 7, pp. 2313-2322, 2001.
- [29] Q. Zhang, N. Li, J. Goebi, Z. Lu y Y. Yin, «A systematic study of the synthesis of silver nanoplates: is citrate a "magic" reagent?,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n^o 46, pp. 18931-18939, 2011.
- [30] Y. Xia , Y. Xiong, H. Cai, B. J. Wiley, J. Wang y M. J. Kim, «Synthesis and mechanistic study of palladium nanobars and nanorods.,» *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, n^o 12, pp. 3665-3675, 2007.
- [31] Y. Xiong, J. Mclellan, Y. Yin y Y. Xia, «Synthesis of Palladium Icosahedra with Twinned Structure by Blocking Oxidative Etching with Citric Acid or Citrate Ions,» *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, n^o 5, pp. 790-794, 2007.
- [32] X. Ye, L. Jin, H. Caglayan, J. Chen, G. Xing, C. Zheng, V. Doan-Nguyen, Y. Kang, N. Engheta, C. R. Kagan y C. B. Murray, «Improved size-tunable synthesis of monodisperse gold nanorods through the use of aromatic additives.,» *American Chemical Society Nano*, vol. 6, n^o 3, pp. 2804-2817, 2012.
- [33] X. Ye, C. Zheng, J. Chen, Y. Gao y C. B. Murray, «Using binary surfactant mixtures to simultaneously improve the dimensional tunability and monodispersity in the seeded growth of gold nanorods.,» *Nano Letters*, vol. 13, n^o 2, pp. 765-771, 2013.
- [34] S. Gómez-Graña, C. Fernández-López, L. Polavarapu, J.-B. Salmon, J. Leng, I. Pastoriza-Santos y J. Pérez-Juste, «Gold Nanooctahedra with Tunable Size

and Microfluidic-Induced 3D Assembly for Highly Uniform SERS-Active Supercrystals,» *Chemistry of Materials*, vol. 27, n^o 24, p. 8310–8317, 2015.

- [35] L. Chen, Y. Xu, L. He, Y. Mi, F. Bao, B. Sun, X. Zhang y Q. Zhang, «High-Yield Seedless Synthesis of Triangular Gold Nanoplates through Oxidative Etching,» *Nano Letters*, vol. 14, n^o 12, pp. 7201-7206, 2014.
- [36] J. E. Millstone, W. Wei, M. R. Jones, H. Yoo y C. A. Mirkin, «Iodide Ions Control Seed-Mediated Growth of Anisotropic Gold Nanoparticles,» *Nano Letters*, vol. 8, n^o 8, pp. 2526-2529, 2006.
- [37] J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, G. C. Schatz y C. A. Mirkin, «Observation of a Quadrupole Plasmon Mode for a Colloidal Solution of Gold Nanoprimisms,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n^o 15, pp. 5312-5313, 2005.
- [38] G. González-Rubio, T. M. De Oliveira, T. Altantzis, A. La Porta, A. Guerrero-Martínez, S. Bals, L. Scarabelli y L. M. Liz-Marzán, «Disentangling the effect of seed size and crystal habit on gold nanoparticle seeded growth,» *Chemical Communications*, vol. 53, n^o 82, pp. 11360-11363, 2017.
- [39] J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Métraux, J. I. Cutler y C. A. Mirkin, «Colloidal gold and silver triangular nanoprisms.,» *Small*, vol. 5, n^o 6, pp. 646-664, 2009.