

**Centro de Investigación Científica y de Educación
Superior de Ensenada, Baja California**



**Maestría en Ciencias
en Nanociencias**

**Síntesis de nanopartículas de oro anisotrópicas, sus
propiedades ópticas en un medio eutéctico y su anclaje a
nanotubos de carbono**

Tesis
para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Brandon Adolfo Huerta Plaza

Ensenada, Baja California, México
2018

Tesis defendida por
Brandon Adolfo Huerta Plaza

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. José Manuel Romo Herrera
Codirector de tesis

Dr. Josué David Mota Morales
Codirector de tesis

Dr. Sergio Andrés Águila Puentes

Dr. Víctor Ruiz Cortés



Dr. Sergio Fuentes Moyado
Coordinador del Posgrado en Nanociencias

Dra. Rufina Hernández Martínez
Directora de Estudios de Posgrado

Brandon Adolfo Huerta Plaza © 2018

Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.

Resumen de la tesis que presenta **Brandon Adolfo Huerta Plaza** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

Síntesis de nanopartículas de oro anisotrópicas, sus propiedades ópticas en un medio eutéctico y su anclaje a nanotubos de carbono

Resumen aprobado por:

Dr. José Manuel Romo Herrera
Codirector de tesis

Dr. Josué David Mota Morales
Codirector de tesis

El potencial de las nanopartículas de oro en aplicaciones como la catálisis, la detección de moléculas o el diagnóstico por mencionar algunas radica en la capacidad de sintonizar las propiedades ópticas de estos materiales variando el tamaño y morfología. Para lograr esto es necesario tener un control sobre los parámetros termodinámicos y cinéticos al momento de la síntesis. Los métodos de síntesis coloidal nos permiten acceder a un amplio catálogo de morfologías, sin embargo, estos métodos aún pueden ser mejorados cuando se busca aumentar el rendimiento de ciertas morfologías. El método mediado por semillas utiliza nanopartículas como “semillas” para su posterior crecimiento en tamaño y en cierta morfología final; en este sentido, la optimización en la obtención de las semillas dictará su calidad cristalina la cual tiene gran influencia en el crecimiento de las nanopartículas anisotrópicas. En la búsqueda de mejorar el rendimiento de nanopartículas con morfologías de cubos cóncavos se estudió la influencia de parámetros tales como el tiempo de maduración, la temperatura y la oxidación de semillas en el rendimiento final de cubos cóncavos. Subsecuentemente, se evaluó la estabilidad de las nanopartículas de oro en un medio eutéctico y se logró observar la influencia del medio en la respuesta óptica del material. Finalmente, se logró anclar los nanocubos cóncavos en nanotubos de carbono para generar un material híbrido con potencial aplicación en detección de moléculas. La caracterización de los materiales obtenidos se realizó por Espectroscopía de absorción de luz en el rango UV-VIS para las propiedades ópticas y Microscopía Electrónica de Transmisión para la morfología de los materiales.

Palabras clave: Nanopartículas de oro, Solvente eutéctico, Nanotubos de Carbono, Anclaje

Abstract of the thesis presented by **Brandon Adolfo Huerta Plaza** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

Synthesis of anisotropic gold nanoparticles, their optical properties in an eutectic medium and their anchoring in carbon nanotubes.

Abstract approved by:

Dr. José Manuel Romo Herrera
Codirector de tesis

Dr. Josué David Mota Morales
Codirector de tesis

The potential application of gold nanoparticles in fields like catalysis, molecules detection or Diagnostics lies in the ability to tune the optical properties of these materials by varying the size and morphology. To achieve this, it is necessary to have a control over the thermodynamic and kinetic parameters during synthesis. The colloidal synthesis methods allow us to access to a wide catalog of morphologies, however, these methods can be improved when trying to increase the yield of some anisotropic morphologies. The seeds-mediated synthesis method uses small nanoparticles as "seeds" for further growth into anisotropic morphologies; therefore, the seeds synthesis optimization will dictate their crystalline quality which influences the growth of the nanoparticles into anisotropic morphologies. Trying to improve the yield of concave cubes morphology, the influence of parameters such as ripening time, temperature and the oxidation of seeds were studied. Subsequently, the stability of the gold nanoparticles was evaluated in a Deep Eutectic Solvent where it can be seen an influence of the medium on the optical response of the material. Finally, the anchoring of the concave cubes nanoparticles on carbon nanotubes was achieved to generate a hybrid material for potential applications in molecules detection. The characterization of the obtained materials was done by light absorption spectroscopy in the UV-VIS range to evaluate the optical properties and Transmission Electron Microscopy to analyse the morphology of the nanoparticles.

Keywords: Gold Nanoparticles, Deep Eutectic Solvent, Carbon Nanotubes, Anchoring

Dedicatoria

*A mis padres por su incondicional apoyo,
aunque no tuvieran idea de donde estuve metido estos dos años.*

Agradecimientos

Debo empezar por el obvio agradecimiento a las instituciones que me permitieron llegar a este momento, al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología, especialmente al personal académico, administrativo y de mantenimiento que son el principal motor para el funcionamiento de estos centros. A la Universidad Nacional Autónoma de México por el proyecto UNAM DGAPA-PAPIIT IA103117

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca 616163 otorgada para la manutención durante este periodo, así como el proyecto Fordecyt 272894.

Me gustaría agradecer a los técnicos Israel Gradilla, Francisco Ruiz, Eloisa Aparicio, Jaime Mendoza y Eduardo Murillo por su ayuda en la caracterización de las muestras.

A mis maestros Dr. Jesús Antonio Díaz, Dr. Jesús Maytorena y al Dr. Jorge Octavio Mata que además de tener la complicada tarea de enseñarme me ayudaron a comprender y cultivar mi forma de pensar aún mucho tiempo después de haber estado en clase con ellos.

A los miembros de mi comité, al doctor Víctor Ruiz Cortes por su disponibilidad, apoyo y amabilidad sin importarle mis esporádicas visitas y mensajes. Al doctor Sergio Andrés Águila por sus comentarios, siempre ayudándome a mejorar mis presentaciones.

Al doctor Josué David Mota, por ser el primero en brindarme la oportunidad de involucrarme en el ambiente científico y ayudarme cuando necesitaba una orientación vocacional.

Gran parte de este logro se debe al liderazgo por parte de mi director de tesis, al doctor José Manuel Romo Herrera gracias por la paciencia, la comprensión y el apoyo brindado no solo en la realización del este trabajo de tesis, sino también en la confianza otorgada aun cuando en algunos momentos yo la había perdido en mí mismo.

Necesitaría una tesis entera para lograr agradecer todo el apoyo de mis compañeros y amigos en esta etapa, a las increíbles personas que conocí en mi generación, Rodrigo, Ramón, Kalen, Camilo, Cesar, Areli, Litz. A la parte de mi generación que ya conocía pero que no pude haber llegado hasta aquí sin ellos, Oscar, Daniel, Jorge, Brianda. A los que me soportaron dos años más después de ocho años juntos Eduardo y Sergio. A toda esta generación por ser la más chingona y dejarme ser parte de ellas ¡gracias!

Si agradecer a mi generación sin extenderme demasiado es complicado a las siguientes personas agradecerles en una oración me es igual de complicado que escribir esta tesis. A Enrique por sus invaluable consejos, a German por su contagioso optimismo, a Liliana por su admirable determinación y su atracción a las situaciones graciosas, a Jessica y su familia por darme una razón para despertar temprano los domingos, a todos ustedes gracias por haber estado y estar presentes en esta etapa.

Existen personas que influyen tu vida sin darte cuenta, que te hacen conocer nuevas personas, nuevos lugares nuevas formas de pensar. Para mi Juan además de mi amigo es una esas personas, no solo estoy agradecido por su amistad, le agradezco por la familia adoptiva que me brindo y por todos esos momentos de los que me ha dejado se parte.

Por último, quiero agradecer a mi familia por brindarme tanto apoyo, a los sacrificios que han hecho para permitirme estar aquí y porque siempre están pendientes de mi bienestar, a Ramses y Dorcas por que sin ellos ni siquiera podría estar en Ensenada escribiendo esto. A mis hermanos Alejandra y Juan Jesús por, por obligarme a ser el tío que debe de dar el ejemplo, aun no estoy seguro si bueno o malo. A mi padre por cuidar de mi madre y a mi madre por ser mi principal cimiento, por ser mi razón para continuar siempre, por el carácter y personalidad que me forjo, por enseñarme a nunca rendirme, por ser la persona que más admiro, por todo lo que ha tenido que soportar y por todo su amor incondicional.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatorias.....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	ix
Lista de tablas.....	xi
Capítulo 1. Introducción	
1.1 Nanopartículas metálicas	1
1.2 Propiedades ópticas y resonancia de plasmón de superficie localizado.....	1
1.3 Nanopartículas anisotrópicas	2
1.4 Aplicaciones	3
Capítulo 2. Antecedentes	
2.1 Síntesis de nanopartículas mediada por “semillas”	4
2.2 Calidad cristalina de las semillas.....	5
2.3 Propiedades de medio eutéctico en la síntesis de nanopartículas.....	7
2.4 Propiedades ópticas en medios eutécticos.....	8
2.5 Recubrimiento con poli electrólitos.....	8
Capítulo 3. Hipótesis y Objetivos	
3.1 Hipótesis.....	10
3.2 Objetivos.....	10
3.2.1 Objetivo general	10
3.2.2 Objetivos específico.....	10
Capítulo 4. Metodología	
4.1 Síntesis de nanocubos cóncavos de oro mediada por semillas.....	11
4.1.1 Maduración de semillas	11
4.2 Oxidación de semillas.....	12
4.3 Transferencia de los nanocubos cóncavos a medio eutéctico.....	12

4.4 Recubrimiento con polielectrólitos.....	13
4.5 Ensamblaje nanopartículas de oro con nanotubos de carbono.....	13
4.6 Caracterización	14
4.6.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible.....	14
4.6.2 Microscopia electrónica de Transmisión.....	14
4.6.3 Análisis estadístico.....	14
Capítulo 5. Resultados y Discusiones	
5.1 Síntesis de nano cubos cóncavos de oro.....	15
5.1.1 Variación del tamaño	15
5.2 Efecto de la maduración de las semillas de Au en el rendimiento de nanocubos cóncavos de Au.....	17
5.2.1 Tiempo de maduración de las semillas de Au.....	17
5.2.2 Efecto de la temperatura en la nucleación de las semillas y en la síntesis de nanopartículas.....	19
5.3 Oxidación de semillas de Au.....	25
5.4 Propiedades ópticas de nanocubos cóncavos de Au en un medio eutéctico.....	28
5.5 Anclaje de nanocubos cóncavos de Au en Nanotubos de carbono.....	31
5.5.1 Recubrimiento de nanotubos de carbono con poliestirenosulfonato de sodio	31
5.5.2 Recubrimiento de nanocubos cóncavos de Au con polielectrólitos.....	32
5.5.3 Ensamblaje de nanocubos cóncavos de Au sobre Nanotubos de carbono.....	36
Capítulo 6. Conclusiones.....	37
Literatura citada.....	38

Lista de figuras

	Página
1 Esquema mostrando las dos resonancias del plasmón de superficie localizado(LSPR) de nanorrodillos de oro.....	2
2 Vías de reacción que conducen a diferentes morfologías de nanopartículas (Xia <i>et al.</i> 2009).....	4
3 Semillas pentagemeladas y monocristalinas y representación de la simulación del crecimiento a partir de una semillas pentagemelada (Liz-Marzán y Grzelczak 2017).....	6
4 Bipirámides (b-e), nanorrodillos pentagemelados (g-j) y dodecaedros (l-o) sintetizados con semillas con tratamiento térmico (Sánchez-Iglesias <i>et al.</i> 2017).....	6
5 Esquema de la síntesis de nanoplatos hexagonales(Hong <i>et al.</i> , 2011).....	7
6 Micrografías FESEM de nanoestructuras de oro sintetizadas en DES a diferentes temperaturas de reacción, (a-b) 30 °C, (c-d) 60 °C, (e-f) 90 °C y (g-h) 120 °C (Kumar-Krishnan <i>et al.</i> 2015).....	8
7 Micrografías TEM de las nanocubos cóncavos sintetizados variando la dilución de semillas en a) 1/20, b) 1/50, c) 1/80.....	15
8 Espectro de absorción UV-vis de los nanocubos cóncavos.....	16
9 Micrografías TEM de los diferentes tamaños de los nanocubos cóncavos usando la dilución de semillas de a) 1/20, b) 1/50, c) 1/80.....	16
10 Espectro de absorción UV-vis de a) las semillas a diferentes tiempos de maduración y b) los nanocubos cóncavos sintetizados con estas semillas.....	18
11 Micrografías TEM de los nanocubos cóncavos con semillas de diferente tiempo de maduración a) 1 min, b) 2 horas y c) 24 horas.....	18
12 Espectro de absorción UV-vis de las semillas sintetizadas a diferente temperatura a) 5°C, b) 30°C, c) 60°C y d) 90°C.....	21
13 Variación de la absorbancia con respecto a la temperatura de síntesis de semillas.....	22
14 Espectro de absorción UV-vis de los cubos cóncavos con semillas a diferentes tiempos de maduración a) 1 min, b) 2h y c) 24 h y sintetizadas a diferente temperatura.....	22
15 Micrografías TEM de los nanocubos cóncavos sintetizados con semillas con diferente temperatura de síntesis y tiempo de maduración. 5°C a)1 min y b)24 h, 30°C c)1 min y d)24 h, 90°C e)1min y f)24h.....	23
16 Comparación entre los espectros de absorción UV-vis de los primeros segundos de la oxidación de semillas maduras por 2 y 24 horas.....	26
17 Seguimiento por 24 horas de la oxidación semillas maduras por 2 y 24 horas por espectroscopia de absorción UV-vis.....	27

18	Espectro de absorción UV-vis de las semillas oxidadas por 24h. b) Modo campo claro de TEM para semillas oxidadas con maduración de 24h. c) Modo campo oscuro para semillas oxidadas con maduración 24h.....	27
19	Comparación entre espectro de absorción UV-vis de los cubos cóncavos sintetizados con semillas maduras 24 horas con y sin un posterior tratamiento oxidativo. b) Micrografía TEM de los nanocubos cóncavos sintetizados con semillas maduras 24 h y oxidadas por 24 horas.....	28
20	Espectros de absorción UV-vis para la transferencia de cubos cóncavos a un medio eutéctico (DES) con a) CTAC, b) PVP y c) sin ningún estabilizador.....	30
21	Distribución de valores de potencial Z (PZ) de los CNT y CNT con PSS 2% (m/v) 250 mM NaCl.....	32
22	Micrografías TEM a diferentes aumentos de nanotubos de carbono (CNT) recubiertos con PSS 2% (m/v) 250 mM NaCl.....	32
23	Esquema de estructura química del Poli (4-estirenosulfonato de sodio).....	33
24	Esquema estructura química del Poli(clorhidrato de alilamina).....	34
25	Distribución de valores de potencial Z (PZ) de los nanocubos cóncavos recubiertos con PSS a a) 2 b) 1 c) 0.5 mg/ml y PAH a 2mg/ml para las tres muestras.....	34
26	Micrografías TEM a diferentes aumentos de nanocubos cóncavos a) y b) estabilizados con CTAC (2 mM), c) y d) recubiertos con PSS-NaCl (2mg/ml y 6mM, respectivamente), e) y f) recubiertos con PSS-PAH-NaCl (0.5 mg/ml, 2mg/ml y 6 mM, respectivamente).....	36
27	Micrografías TEM a diferentes aumentos de la mezcla de CNT PSS 2% NaCl (250 mM) y Nanocubos recubiertos con PSS-PAH-NaCl (0.5 mg/ml, 2 mg/ml, 3 mM, respectivamente).....	37

Lista de tablas

	Página	
1	Rendimiento de nanocubos cóncavos variando la cantidad de semillas, calculado a partir de micrografías de TEM.....	17
2	Rendimiento de nanocubos cóncavos variando el tiempo de maduración de las semillas.....	19
3	Rendimiento de nanocubos cóncavos variando la temperatura de síntesis de semillas y el tiempo de maduración.....	24
4	Rendimiento de nanocubos cóncavos sintetizados con semillas oxidadas por 24 h.....	29

Capítulo 1. Introducción

Actualmente la influencia de la nanotecnología en muchas áreas de la ciencia y la tecnología es innegable, existe una tendencia a la generación de conocimiento y desarrollo de aplicaciones basados en esta. Muchas de estas aplicaciones involucran materiales con propiedades fascinantes debido al tamaño en el que están estructurados. Nanoestructuras como los nanotubos de carbono, el grafeno y las nanopartículas son solo algunos ejemplos de estos materiales que despiertan interés debido a su potencial en diversas aplicaciones.

1.1 Nanopartículas Metálicas

Las nanopartículas, en especial las nanopartículas metálicas basadas en metales nobles, pueden ser usadas en campos tan diversos como la catálisis, el diagnóstico y la biodetección por mencionar algunos. Este potencial en aplicaciones de las nanopartículas de metales nobles, principalmente Oro y Plata, se debe a sus propiedades ópticas, las cuales están bastante relacionadas con las propiedades plasmónicas de estos materiales.

Existe una gran variedad de métodos de síntesis de nanopartículas metálicas tan amplia como la cantidad de morfologías accesibles. Sin embargo, el crecimiento de nanopartículas con morfologías definidas requiere tener bajo control parámetros termodinámicos y cinéticos. (Scarabelli *et al.* 2015).

1.2 Propiedades ópticas y resonancia de plasmón de superficie localizado

Las propiedades ópticas de las nanopartículas están relacionadas con la resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR, por sus siglas en inglés "Localized Surface Plasmon Resonance"). El LSPR, es la oscilación coherente colectiva de los electrones libres del metal en la superficie de una nanopartícula, en respuesta al campo eléctrico alterno de cierta radiación electromagnética incidente. En el caso particular del Oro y la Plata, esta condición de resonancia se da con radiación electromagnética de longitud de onda en el espectro visible o infrarrojo-cercano despertando un mayor interés. Uno de los aspectos más

interesantes de las nanopartículas metálicas es que sus propiedades ópticas dependen fuertemente del tamaño de partícula y de la forma (Liz-Marzán, 2004).

La forma y el tamaño de las nanopartículas puede ser modificados en la búsqueda de sintonizar las propiedades ópticas para algún tipo de aplicación. Por ejemplo, las partículas como los nanorodillos muestran dos distintas bandas relacionadas con las oscilaciones transversal y longitudinal de los electrones en la estructura (Figura 1). En particular, la oscilación longitudinal es muy sensible a la variación de la razón de aspecto de la nanopartícula (Liz-Marzán, 2004).

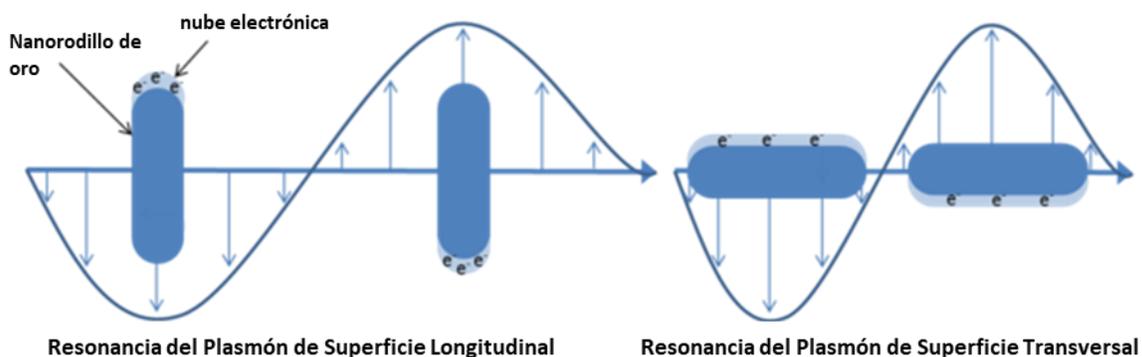


Figura 1 Esquema mostrando las dos resonancias del plasmón de superficie localizado (LSPR) de nanorodillos de oro.

1.3 Nanopartículas anisotrópicas

Queda clara la importancia del control de la morfología de las nanopartículas para la sintonización de sus propiedades ópticas en la búsqueda de generar aplicaciones utilizando los efectos plasmónicos. El control sobre la morfología de las nanopartículas es un importante factor a considerar para generar aplicaciones basados en las propiedades de las nanopartículas metálicas.

Existen muchas morfologías accesibles dependiendo del método de síntesis utilizado, en la búsqueda de las aplicaciones basadas en las propiedades plasmónicas de las nanopartículas destacan las morfologías con puntas agudas, debido a que las partículas con morfologías con aristas o puntas pueden concentrar grandes campos eléctricos alrededor de esas zonas (Romo-Herrera *et al.* 2016).

Existen muchos métodos de síntesis de nanopartículas, sin embargo, los métodos basados en reacciones químicas son los más utilizados, específicamente los métodos coloidales son ampliamente utilizados para

obtener nanopartículas metálicas. La química coloidal ha progresado cada vez más volviéndose capaz de ejercer un gran control sobre la morfología y tamaño de nanopartículas anisotrópicas plasmónicas (Romo-Herrera *et al.* 2016).

El método mediado por semillas ha logrado poner a disposición un extenso catálogo de nanopartículas metálicas anisotrópicas. Sin embargo, la complejidad química de las soluciones de crecimiento, el uso de aditivos orgánicos y la inestabilidad estructural de las semillas son algunos de los limitantes al momento de buscar obtener una alta calidad y rendimiento de los productos (Sánchez-Iglesias *et al.* 2017).

Algunos ejemplos de síntesis de morfologías complejas son los nanocubos cóncavos y las nanoestrellas. En los primeros existe un interés particular en estas morfologías debido a los grandes campos localizados de manera uniforme cerca de las ocho esquinas similares. Se ha reportado que en un amplio rango de tamaño este tipo de partículas muestran un incremento considerable en Espectroscopia Raman aumentada por superficie (SERS, por sus siglas en inglés "Surface-enhanced Raman Spectroscopy), técnica con la cual es posible identificar especies moleculares a baja concentración (Romo-Herrera *et al.* 2016).

1.4 Aplicaciones

Las propiedades plasmónicas de las nanopartículas aplicadas para potenciar técnicas espectroscópicas como SERS, permiten desarrollar herramientas para aplicaciones como la detección molecular, el diagnóstico y la caracterización de biomoléculas que se absorban en la superficie de las nanopartículas. Esto con ayuda principalmente del efecto que produce el fuerte aumento de los campos eléctricos en la superficie de la nanopartícula. El aumento de los campos eléctricos en ciertas regiones de las nanopartículas permite la capacidad de detección de una sola molécula, esto puede ser de gran interés para aplicaciones como en bio-imagen (Alvarez-Puebla y Liz-Marzán, 2010).

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Síntesis de nanopartículas mediada por “semillas”

Los métodos de síntesis de nanopartículas metálicas son tan variados como la cantidad de morfologías posibles, ver Figura 2, en la búsqueda de obtener nanopartículas metálicas anisotrópicas el método mediado por semillas resulta ser uno de los métodos con mejor control sobre la estructura de las nanopartículas.

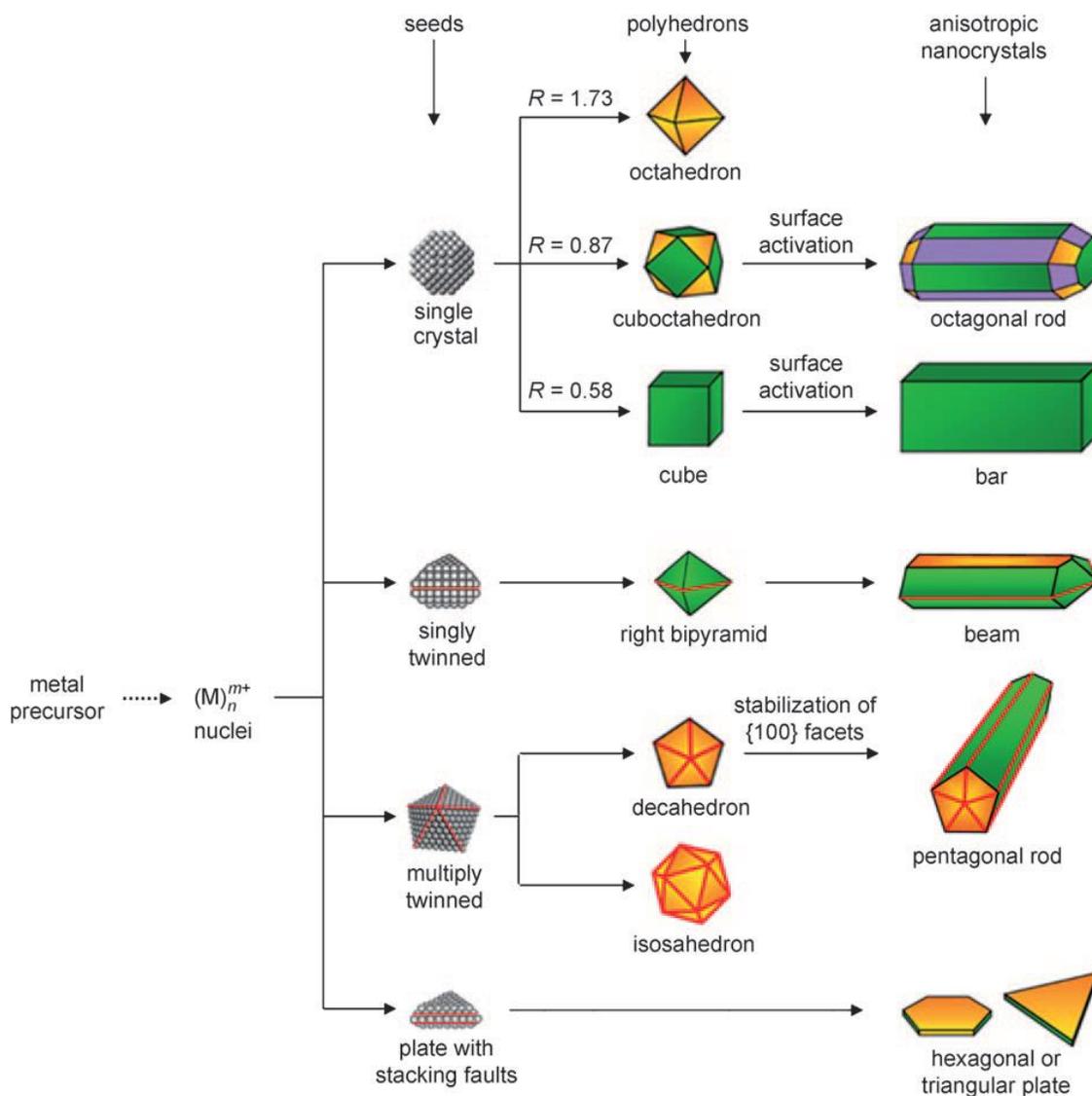


Figura 2 Representación de las vías de reacción que conducen a diferentes morfologías de nanopartículas (Xia *et al*, 2009).

De las diferentes morfologías que se pueden obtener por el método mediado por semillas, existe una morfología reportada por primera vez por Zhang *et al.* (2010) que despierta el interés en sus propiedades plasmónicas y catalíticas: los nanocubos cóncavos. En este trabajo se menciona que las propiedades que presentan este tipo de morfología están asociadas a los planos cristalográficos expuestos por el efecto de la concavidad en la estructura.

Además de los planos cristalográficos expuestos por efecto de la concavidad, en el trabajo de Romo-Herrera *et al.* (2016) se explora la relación entre las propiedades cristalográficas y plasmónicas de las ocho puntas afiladas de los nanocubos cóncavos, específicamente se menciona la importancia de los fuertes campos eléctricos localizados en las puntas y la capacidad de sintonizar la intensidad de estos campos variando el tamaño de las nanopartículas.

La síntesis de nanopartículas por este método consiste en la preparación de semillas mediante la reducción de HAuCl_4 usando una solución de NaBH_4 fría y recién preparada en presencia de un surfactante (CTAC o CTAB). Estas semillas posteriormente son agregadas a una solución de crecimiento preparada con HAuCl_4 como precursor, AgNO_3 y HCl y ácido L-ascórbico el cual es agregado momentos antes de agregar las semillas, todo en presencia de un surfactante.

2.2 Calidad cristalina de las semillas

La estabilidad estructural de las semillas ha sido mencionada como un parámetro para lograr la reproducibilidad de la síntesis de estructuras anisotrópicas (Liu y Guyot-Sionnest, 2005), sin embargo, el papel de la calidad cristalina de las mismas ha sido poco explorado hasta ahora. En la publicación de Liz-Marzán y Grzelczak (2017) se habla acerca de la importancia de considerar la calidad cristalina de las semillas (Figura 3) como un factor determinante en la búsqueda de aumentar el rendimiento de la cantidad de nanopartículas con morfología definida. Además, en este trabajo se reafirman dos reglas que se deben tener en cuenta sobre el crecimiento cristalino de las nanopartículas; la primera nos dice que las semillas monocristalinas crecerán en cristales monocristalinos o con defectos cristalinos, pero las semillas con algún defecto cristalino *a priori* solo podrán crecer en cristales manteniendo los defectos cristalinos de la semilla.

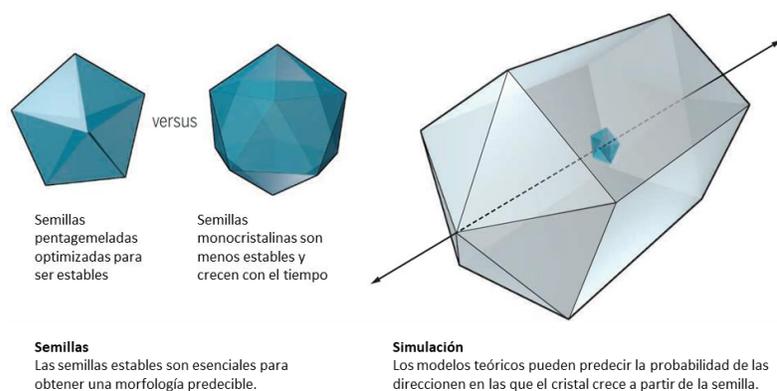


Figura 3 Semillas pentagemeladas y monocristalinas y representación de la simulación del crecimiento a partir de una semillas pentagemelada (Liz-Marzán y Grzelczak 2017).

La importancia de la calidad cristalina es tal que en el trabajo de Sánchez-Iglesias *et al.* (2017) se logra un aumento en el rendimiento de la morfología deseada hasta alcanzar porcentajes mayores al 85% de nanopartículas con forma de bipirámides cuando el máximo reportado era de 60%. La clave de este considerable aumento en el rendimiento es el tratamiento térmico aplicado a las semillas que se utilizaron para crecer las nanopartículas. Con ayuda de este tratamiento se logró aumentar la población de semillas con defectos cristalinos necesarios para lograr el crecimiento de morfologías como las bipirámides, nanorrodillos pentagemelados y dodecaedros como se aprecia en la Figura 4.

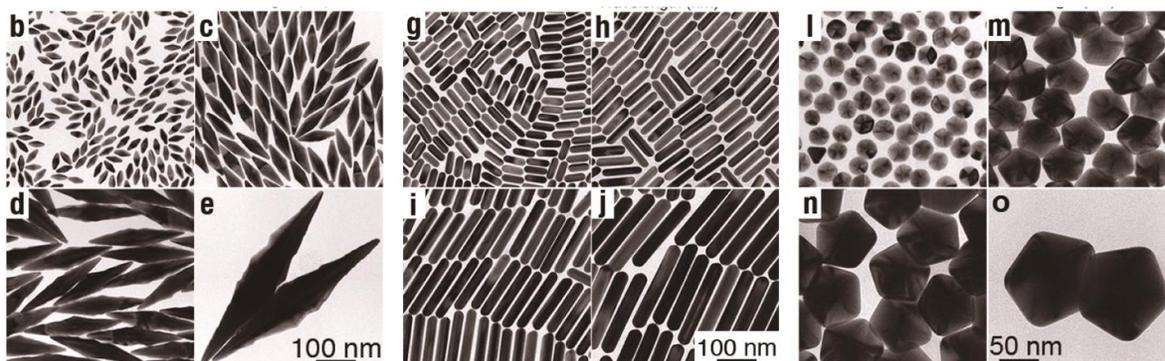


Figura 4 Micrografías que muestran diferentes geometrías. Bipirámides (b-e), nanorrodillos pentagemelados (g-j) y dodecaedros (l-o) sintetizados con semillas con tratamiento térmico (Sánchez-Iglesias *et al.* 2017).

Siguiendo el enfoque de la calidad de las semillas, en esta Tesis se exploró la posibilidad de reducir la población de las semillas con defectos cristalinos mediante la oxidación de éstas, basados en el trabajo de Rodríguez-Fernández *et al.* (2005), donde se utiliza ácido cloroáurico como agente oxidante de nanopartículas de oro esféricas y se menciona la importancia del uso de surfactantes catiónicos con la

presencia de aniones Cl^- y Br^- para lograr la oxidación de estas nanopartículas, especialmente sobre nanopartículas con morfologías irregulares.

Hong, Shuford, y Park (2011) lograron sintetizar nanoplatos hexagonales de oro a partir de nanoplatos triangulares oxidados en presencia de ácido cloroáurico (Figura 5). La oxidación de los nanoplatos triangulares se da inicialmente sobre los vértices y las puntas, gradualmente se van redondeando hasta que los planos expuestos son los menos reactivos. En este trabajo se reporta un método de síntesis que permite tener un mejor control sobre el tamaño y la morfología de las nanopartículas sintetizadas.

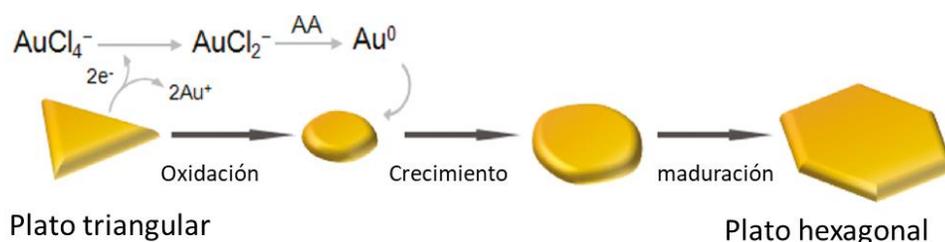


Figura 5 Esquema de la síntesis de nanoplatos hexagonales (Hong *et al.*, 2011).

2.3 Propiedades de medio eutéctico en la síntesis de nanopartículas

Un líquido eutéctico es una sustancia formada por un complejo conjugado de una sal de amonio y un donador de enlaces de hidrógeno. Este tipo de solventes han sido explorados como una alternativa a los líquidos iónicos además de poseer un amplio rango de aplicaciones en áreas como la ciencia de polímeros, extracción de compuestos naturales o síntesis de nanopartículas metálicas.

En el trabajo de Kumar-Krishnan *et al.* (2015) se explora una alternativa para la síntesis de nanopartículas de oro mediante el uso de líquidos eutécticos (DES) como medio de reacción, el cual permite controlar la estructura de las nanopartículas modificando la temperatura de reacción. Este tipo de síntesis permite la obtención de nanoestrellas de oro con potencial en aplicaciones como la detección de moléculas, la electrocatálisis, SERS y terapia fototermal con alta eficiencia entre otras.

Las nanoestrellas sintetizadas tienen un enorme potencial en las aplicaciones mencionadas, sin embargo, la dispersión en la estructura (ver Figura 6), así como el desconocimiento sobre los mecanismos de

crecimiento de estas nanopartículas dificultan la optimización de la síntesis en la búsqueda de aplicaciones.

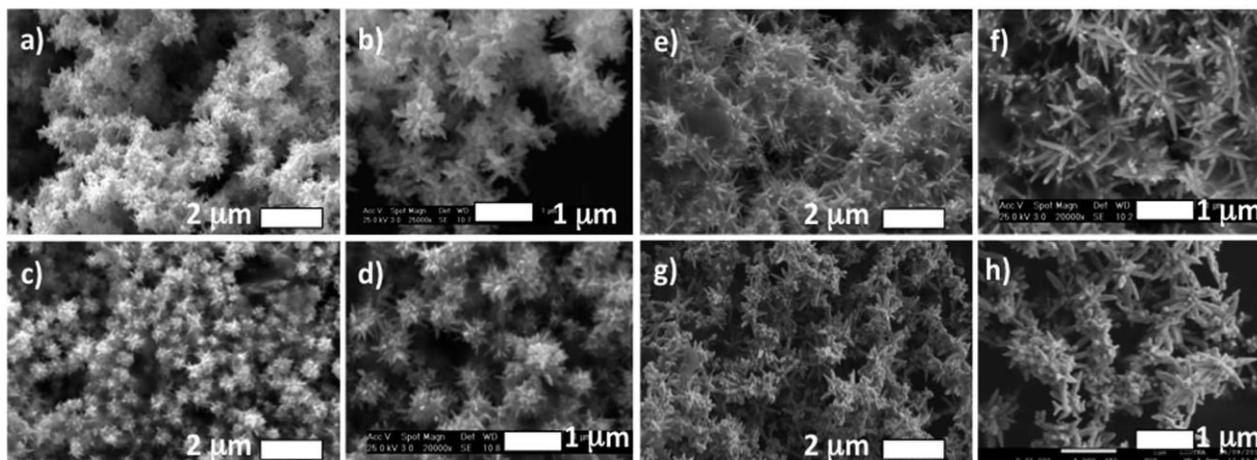


Figura 6 Micrografías FESEM de nanoestructuras de oro sintetizadas en DES a diferentes temperaturas de reacción, (a-b) 30 °C, (c-d) 60 °C, (e-f) 90 °C y (g-h) 120 °C (Kumar-Krishnan *et al.* 2015).

2.4 Propiedades ópticas en medios eutécticos

Algo que caracteriza a las nanopartículas metálicas son las propiedades ópticas asociadas a los efectos plasmónicos. Sin embargo, estos efectos son muy variables al cambiar la morfología y el tamaño de las nanopartículas. La variación debida a las propiedades estructurales ha sido bastante detallada en la literatura sobre nanopartículas, sin embargo, existe otra condición necesaria para lograr la aparición del LSPR en las nanopartículas, el índice de refracción del medio que las rodea.

En el trabajo de Chen *et al* (2008) se estudia la respuesta del plasmón a la variación del índice de refracción debido a la mezcla de agua-glicerol en diferentes concentraciones. Además de variar el índice de refracción del medio, en este trabajo se abordan las diferencias en la sensibilidad que tienen diferentes morfologías de nanopartículas de oro a la variación del índice de refracción del medio.

El índice de refracción, como varias propiedades de los líquidos eutécticos, se puede diseñar y variar según la naturaleza de sus componentes y la proporción entre ellos. Por ejemplo, Shah y Mjalli (2014) examinan los efectos de agregar agua a la mezcla eutéctica de urea y cloruro de colina sobre las propiedades físicas como el índice de refracción, la viscosidad y el cambio en la conductividad.

La variación del índice de refracción en el DES puede permitir medir la sensibilidad que tiene el plasmón de una nanopartícula a esta variación y así evaluar el cambio en las propiedades ópticas de las nanopartículas entre un medio eutéctico y una mezcla acuosa.

2.5 Recubrimiento con poli electrólitos

La estabilidad de las nanopartículas en un medio dado está influenciada en gran medida por moléculas como los surfactantes catiónicos, los cuales rodean la superficie de la nanopartícula y evitan aglomeraciones y precipitados. Sin embargo, en algunas ocasiones estas moléculas pueden interferir en el proceso de generar aplicaciones con las nanopartículas. Existen alternativas para lograr la estabilidad de las nanopartículas sin la necesidad del uso de este tipo surfactantes.

Pastoriza-Santos *et al.*(2006) nos presentan una alternativa a la estabilidad utilizando surfactantes, el uso de un recubrimiento de sílice sobre nanorrodillos de oro. En la búsqueda del recubrimiento de sílice los autores hacen uso de polielectrólitos como primer recubrimiento para ayudar a la sílice a depositarse en la superficie de los nanorrodillos de manera uniforme. El uso de polielectrólitos como recubrimiento de los nanorrodillos permite dotar de cargas superficiales a las nanopartículas sin modificar su estructura y con ello explorar la posibilidad de aplicaciones que involucren la interacción de estas cargas superficiales.

Capítulo 3. Hipótesis y objetivos

3.1 Hipótesis

Es posible obtener nanopartículas de oro anisotrópicas con una baja dispersión de tamaño y morfología, las cuales sean estables durante su transferencia a un medio eutéctico y que presenten propiedades para poder anclarlas a nanotubos de carbono.

3.2 Objetivo General

- Sintetizar nanocubos cóncavos de oro, evaluar su estabilidad y propiedades ópticas en un medio eutéctico y anclar los nanocubos a nanotubos de carbono.

3.2.1 Objetivos Particulares

- Sintetizar nanocubos cóncavos de oro
- Evaluar la influencia de las semillas en el rendimiento y morfología de los cubos cóncavos obtenidos.
- Caracterizar la morfología de las nanopartículas sintetizadas
- Transferir de agua a un medio eutéctico los nanocubos cóncavos sintetizados y evaluar su estabilidad.
- Medir las propiedades ópticas de los nanocubos cóncavos en un medio eutéctico.
- Ensamblar nanopartículas obtenidas a nanotubos de carbono usando polielectrolitos

Capítulo 4. Metodología

4.1 Síntesis de nanocubos cóncavos de oro mediada por semillas

La síntesis de nanocubos cóncavos fue realizada por el método mediado por semillas, empezando por la síntesis de semillas, las cuales consisten en nanopartículas de oro de ~2nm de diámetro. La síntesis de semillas se llevó a cabo añadiendo de manera abrupta 0.6 mL de NaBH_4 (10 mM) a una solución de 10 mL de Cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC, 0.1M) con 0.25 mL de HAuCl_4 (10 mM) bajo agitación vigorosa por 1 minuto a temperatura ambiente.

El crecimiento de los nanocubos cóncavos se realizó agregando a una solución de 10 mL de CTAC (0.1 M) con agitación las siguientes soluciones: 0.5 mL HAuCl_4 (10 mM), 0.1 mL AgNO_3 (10 mM), 0.2 mL HCl (1 M), 0.1 mL de una solución de ácido L-ascórbico (0.1 M). Todas las soluciones se agregaron en el orden descrito. Al momento de agregar el ácido ascórbico la solución de crecimiento de color amarillo se tornó transparente, en este momento se agregó 0.1 mL de una solución de semillas previamente diluidas en una solución de CTAC (0.1 M), v/v (1/20, 1/50, 1/80) con la finalidad de modificar el tamaño de los nanocubos cóncavos sintetizados.

4.1.1 Maduración de las semillas.

- ***Efecto del tiempo de maduración de las semillas en la síntesis de nanopartículas.***

Las semillas sintetizadas presentan un crecimiento (maduración) con el tiempo. Con la finalidad de analizar el efecto de la maduración de las semillas en el crecimiento de los nanocubos cóncavos se realizó la síntesis descrita anteriormente usando una solución de semillas diluidas, con una relación 1/50 inmediatamente después de ser sintetizadas, después de 2 y 24 horas, (0 h, 2 h, 24 h).

- ***Efecto de la temperatura en la maduración de semillas y en la síntesis de nanopartículas.***

Se probó el efecto que tiene la temperatura en el crecimiento de las semillas, por lo que se realizó la síntesis de nanopartículas de oro siguiendo los pasos previamente descritos mientras se mantenía la temperatura de la solución de CTAC en baño maría a 5°C, 30°C, 60°C y 90°C bajo una agitación vigorosa por 1 minuto después de agregar la solución NaBH₄. Posteriormente la solución se retiró del baño y se dejó templar a temperatura ambiente.

4.2 Oxidación de semillas

Con la finalidad de reducir los defectos cristalinos de las semillas, se sintetizaron 20 mL de semillas por el método previamente descrito a temperatura ambiente, de los 20 mL se tomaron dos muestras de 5 mL las cuales se dejaron madurar por 2 h y 24 h respectivamente. Al momento de cumplir con el tiempo de maduración se les agregó 5 µL de una solución de HAuCl₄ (10 mM) y se mantuvieron bajo agitación suave por 24 h.

Se realizó la síntesis de nanocubos cóncavos con el método previamente descrito, en el caso de las semillas se utilizó una dilución 1/50 con de semillas maduras por 24h y su posterior tratamiento

4.3 Transferencia a un medio Eutéctico

La síntesis del medio eutéctico (DES, por sus siglas en inglés “Deep Eutectic Solvent”), se obtuvo a partir de la mezcla entre cloruro de colina previamente deshidratado en un horno de secado y Urea en una relación molar 2:1, después la mezcla el medio se mantuvo a 50°C por 24 h hasta formación de un líquido viscoso y transparente.

Para la transferencia de las nanopartículas al medio eutéctico se prepararon dos soluciones, una solución de CTAC (10 mM) en DES y otra solución de Polivinilpirrolidona (PVP, 20 mg/ml) en DES. Ambas soluciones se mantuvieron con agitación moderada por 12 h. Una vez que el CTAC y el PVP se encontraron disueltos en el DES se preparó una tercera muestra con DES puro.

Una vez que se prepararon las soluciones con el DES, por triplicado, se centrifugó 1.5 ml de nanocubos cóncavos en agua a 6000 rpm y se retiró el sobrenadante hasta concentrarlos en un volumen de 50 μ l.

De las soluciones preparadas con DES y el DES puro se tomaron 1.5 mL los cuales se mezclaron con los 50 μ l de nanocubos cóncavos concentrados, bajo agitación vigorosa. La estabilidad de las nanopartículas en los medios se evaluó por Espectroscopía de absorción UV-vis.

4.4 Recubrimiento con polielectrólitos

Recubrimiento de nanocubos cóncavos con polielectrólitos

Se sintetizaron 55 mL de nanocubos cóncavos con el método previamente reportado con una dilución de semillas 1/50. La solución de nanocubos se centrifugó a 6000 rpm por 30 min., para llevar a 1 mM de oro y 2 mM de CTAC. La solución de nanocubos concentrada se separó en 3 muestras de 7 mL. Cada una de estas muestras se agregó gota a gota a 7 mL de una solución de Poliestirenosulfonato (PSS) de diferente concentración 2 mg/ml, 1 mg/ml, 0.5 mg/ml y se mantuvo bajo agitación fuerte durante 3 h. Las nuevas soluciones se centrifugaron a 5500 rpm durante 30 min, se retiró el sobrenadante y se agregaron 7 mL de agua desionizada. Este procedimiento se repitió 2 veces para remover el exceso de PSS. De las muestras obtenidas se tomaron 5.5 mL y se agregaron gota a gota a 5.5 mL de una solución de Policlorhidrato de alilamina (PAH, 2 mg/mL) y se mantuvo bajo agitación vigorosa durante 3 h. La solución obtenida se centrifugó a 4500 rpm durante 40 min, se retiró el sobrenadante y se dispersó en 5.5 mL de agua desionizada para eliminar el exceso de PAH.

Recubrimiento de nanotubos de carbono con polielectrólito

Se dispersaron 50 mg de nanotubos de carbono (CNT por sus siglas en inglés "Carbon Nanotubes") en 500 mL de agua desionizada con tratamiento hidrotérmico. La solución obtenida se concentró en 100 mL de agua desionizada. La solución con nanotubos dispersos (0.5 mg/mL) se agregó gota a gota a una solución de PSS 4% con NaCl (500mM) y se dejó en agitación vigorosa por 12 h.

4.5 Ensamblaje nanopartículas de oro con nanotubos de carbono

El ensamblaje de las nanopartículas de oro se realizó mezclando 1 ml de CNT recubiertos con PSS 2mg/ml con 1 mL de las nanocubos cóncavos ($[Au^0] = 1mM$) recubiertos con polielectrólitos (PSS 0.5 mg/mL , PAH 2 mg/mL), se mantuvo en agitación constante durante 12 h.

4.6 Caracterización

4.6.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visible

Las muestras obtenidas se caracterizaron por espectroscopía de absorción de luz en un rango de 300 -1000 nm utilizando el espectrofotómetro Agilent Cary 60 UV-Vis.

4.6.2 Microscopía electrónica de Transmisión

La caracterización de la morfología de las muestras obtenidas fue realizada por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés "Transmission Electron Microscopy) en el equipo JEOL JEM-2010 de la Unidad de Nanocaracterización del CNYN.

4.6.3 Análisis estadístico

A partir de las micrografías de cada muestra obtenida por TEM se hizo un conteo del total de las nanopartículas, así como la medición y caracterización de la morfología hasta obtener una muestra representativa de al menos cien nanopartículas. Con estos datos se construyeron las gráficas de distribución de tamaño, así como el cálculo de la desviación estándar muestral.

4.6.4 Potencial Z

La carga superficial de las muestras recubiertas con polielectrólitos se determinó por medición de potencial Z con el equipo Zetasizer Nano (Malvern-Panalytical).

Capítulo 5. Resultados y discusiones

5.1 Síntesis de nanocubos cóncavos de oro

La síntesis de nanocubos cóncavos de oro (Figura 7) se realizó por el método reportado por Romo-Herrera *et al.* (2016) modificando la dilución de semillas reportadas en las siguientes proporciones: 1/20, 1/50 y 1/80 (v/v) [volumen de semillas/ volumen final de la dilución].

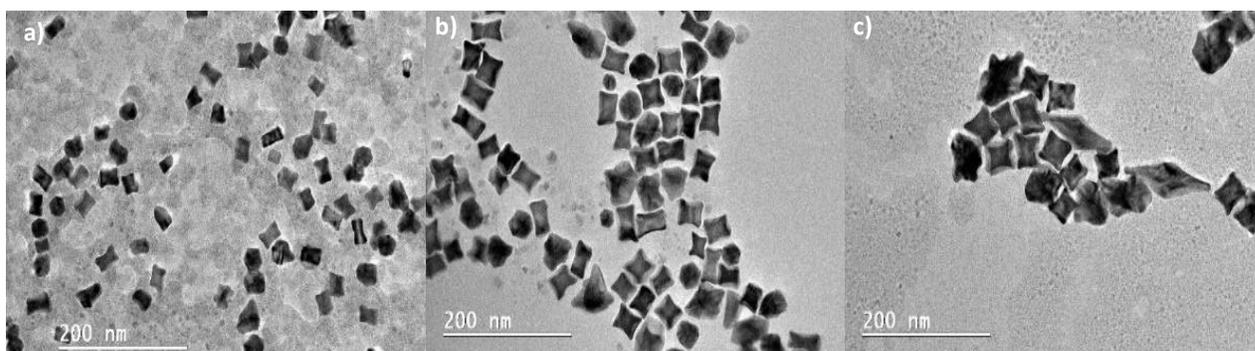


Figura 7 Micrografías TEM de las nanocubos cóncavos sintetizados variando la dilución de semillas en a) 1/20, b) 1/50, c) 1/80.

5.1.1 Variación del tamaño

En los espectros de absorción UV-vis (ver Figura 8) se puede apreciar la presencia de regiones con picos de absorción, ya que estos picos están asociados al LSPR de las nanopartículas. Puede observarse un corrimiento del pico LSPR a mayores longitudes de onda conforme se utilizan menos cantidad de semillas. Para la muestra en la que se utilizó una dilución de semillas 1/20 el punto máximo en el espectro se encuentra en 580 nm; mientras que para las muestras con menor cantidad de semillas (1/50 y 1/80) el punto máximo se recorre a longitudes de onda mayores (620 y 625 nm).

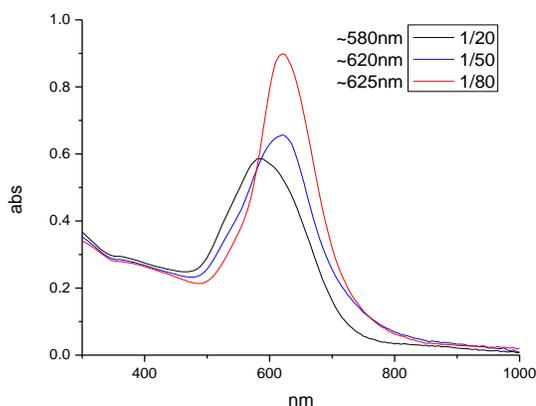


Figura 8 Espectro de absorción UV-vis de los nanocubos cóncavos

En la Figura 9 se puede apreciar la variación del tamaño de los nanocubos cóncavos sintetizados, al variar la cantidad de semillas utilizadas. Al utilizar una mayor dilución se puede apreciar un mayor tamaño (~34 nm) respecto a los cubos cóncavos (~25 nm) sintetizados con soluciones menos diluidas. Esto se relaciona con la cantidad de semillas disponibles, ya que entre menor cantidad de semillas estén disponibles como centros de nucleación para el crecimiento de las nanopartículas, el tamaño promedio de las nanopartículas será mayor, a una concentración de precursor de oro fija (0.5 mL HAuCl_4 , 10 mM).

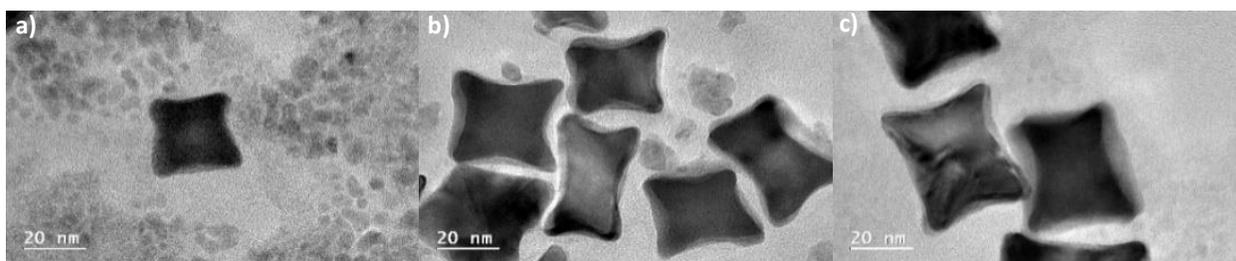


Figura 9 Micrografías TEM de los diferentes tamaños de los nanocubos cóncavos usando la dilución de semillas de a) 1/20, b) 1/50, c) 1/80.

Realizando un análisis estadístico de las muestras se puede apreciar que para la muestra 1/20 el porcentaje de nanocubos con relación a la cantidad de nanopartículas totales es aproximadamente de 45%. Para la muestra 1/50 se obtuvo un del 68% de cubos cóncavos con respecto a la cantidad de nanopartículas totales. En el caso de la muestra 1/80 se puede apreciar una proporción de 65% de cubos respecto a la cantidad de nanopartículas totales.

Tabla 1. Rendimiento de nanocubos cóncavos variando la cantidad de semillas, calculado a partir de micrografías de TEM.

Dilución de semillas (v/v)	Porcentaje de cubos	Tamaño promedio (nm)	Desv. Estándar M (nm)
1/20	~45	25.36	4.6
1/50	~68	29.06	5.2
1/80	~65	34.06	4.7

En las muestras que presentan una mayor población de nanocubos y una baja dispersión en tamaño el espectro de absorción muestra un pico más estrecho, como puede apreciarse en el espectro de UV-Vis correspondiente a la muestra 1/80 (Figura 8). Por su parte, el espectro de la muestra 1/20 muestra una amplitud, presumiblemente debido a una mayor dispersión en morfologías presentes.

5.2 Efecto de la maduración de las semillas de Au en el rendimiento de nanocubos cóncavos de Au

La calidad de las semillas utilizadas es un factor crítico en la síntesis de nanocubos cóncavos. Como ha sido notado previamente Scarabelli *et al.* (2015), las semillas preparadas en presencia de surfactantes catiónicos (por ejemplo, el CTAC) tienen un tamaño promedio de 2 nm, por lo que no presentan LSPR, sin embargo, con el paso del tiempo las semillas alcanzan el tamaño necesario para que aparezca la respuesta óptica característica asociada al LSPR de las nanopartículas.

5.2.1 Tiempo de maduración de las semillas de Au

Se evaluó la influencia de la maduración de las semillas utilizadas en la síntesis de nanocubos cóncavos cambiando el tiempo de maduración. Se utilizaron semillas diluidas 1/50 con 1 minuto, 2 hrs y 24 hrs de maduración.

La Figura 10 muestra el espectro UV-Vis de las semillas a distintos tiempos de maduración. Puede observarse que el espectro de absorción de las nanopartículas con 1 min de maduración no muestra un

pico asociado, debido a su diminuto tamaño ($< 2\text{nm}$) (Scarabelli *et al.* 2015). Conforme pasa el tiempo de maduración (2h y 24h), comienza aparecer un pico en la señal de UV-Vis asociado al LSPR de las nanopartículas (Figura 10a), esto significa que los agregados de átomos de oro iniciales ($< 2\text{nm}$) han crecido a partículas con el tamaño suficiente para presentar LSPR.

Vale la pena mencionar que el precursor de oro disponible siempre es el mismo, por lo que este crecimiento puede deberse a que la reacción aún necesita tiempo para terminarse o debido a mecanismos más complejos como la desintegración de partículas más pequeñas para su re-deposito en partículas más grandes (Ostwald Ripening) del cual se tiene evidencia en trabajos del grupo de investigación.

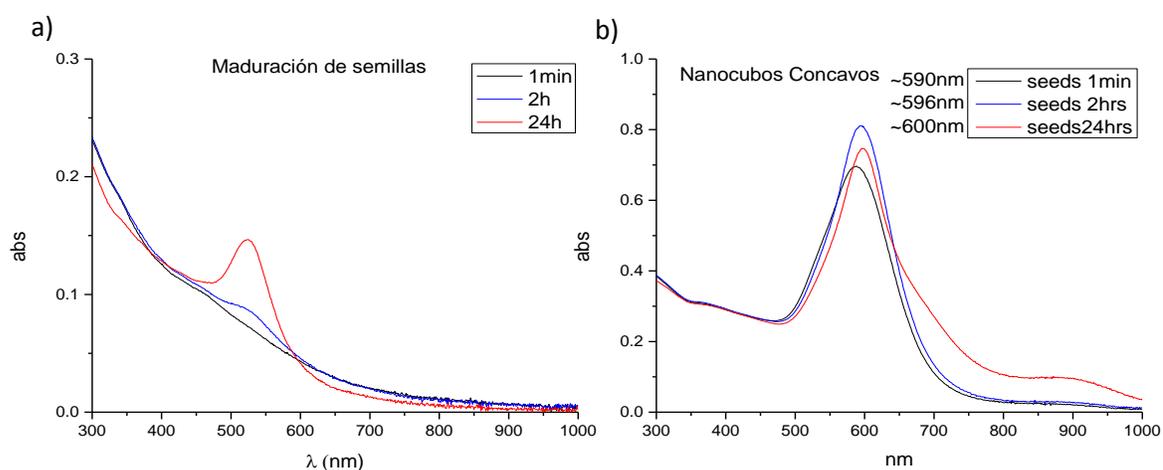


Figura 10 Espectro de absorción UV-vis de a) las semillas a diferentes tiempos de maduración y b) los nanocubos cóncavos sintetizados con estas semillas.

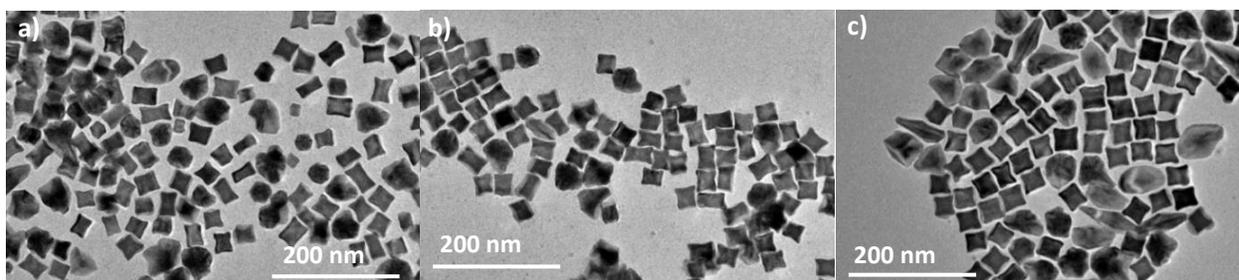


Figura 11 Micrografías TEM de los nanocubos cóncavos con semillas de diferente tiempo de maduración a) 1 min, b) 2 horas y c) 24 horas.

Tabla 2. Rendimiento de nanocubos cóncavos variando el tiempo de maduración de las semillas.

Tiempo de maduración de las semillas	Porcentaje de cubos	Tamaño Promedio (nm)	Desv. Estándar M (nm)
1min	~ 54	~28.8	3.25
2h	~67	~29.4	3.1
24h	~ 54	~31.4	2.41

Otra evidencia que respalda el crecimiento de las semillas con respecto al tiempo es el tamaño de los nanocubos cóncavos sintetizados con estas semillas. Se probó en la sección anterior la influencia de la cantidad de semillas en el tamaño de los nanocubos. En el análisis estadístico (Tabla 2) podemos observar que el tamaño promedio de los nanocubos cóncavos cambia con el uso de semillas (1/50). Acorde a esto, puede relacionarse al tiempo de maduración con un cambio (disminución) de la cantidad de semillas que servirán como centros de nucleación para el crecimiento de los cubos cóncavos.

Además del tamaño y cantidad de semillas afectando el tamaño final de los nanocubos cóncavos, otro parámetro crítico es la calidad cristalina de las semillas, la cual influenciara la dispersión en morfologías obtenidas en el coloide (ver Figura 11).

Haciendo un análisis detallado del espectro de los nanocubos cóncavos sintetizados con semillas de 2 horas se puede ver que la influencia del porcentaje de nanocubos (67% con respecto a 54%; Tabla 2) se ve traducido en un pico de absorción con mayor intensidad y estrechez comparado con las muestras correspondientes a la síntesis con semillas de 1 min y 24 h.

En el caso de la muestra correspondiente a la síntesis con semillas maduras por 24 horas el porcentaje de nanocubos cóncavos obtenido vuelve a ser 54%. Además, la aparición de señales de absorción en el espectro a longitudes de onda más grandes (cercas a 900 nm) puede asociarse a la aparición de una población considerable (~10%) de nanopartículas con forma bipiramidal. La aparición de este tipo de morfologías está estrechamente ligado a la presencia de defectos cristalinos en las semillas utilizadas (González-Rubio *et al.* 2017).

5.2.2 Efecto de la temperatura en la nucleación de las semillas y en la síntesis de nanopartículas.

La temperatura juega un papel importante en la nucleación de las semillas, debido a que puede dotar de energía térmica acelerando su nucleación. Esto puede además repercutir directamente en el posterior crecimiento de los nanocubos cóncavos, al verse modificada la calidad de las semillas utilizadas. Además, se evaluó la maduración de las semillas para observar su evolución en el tiempo.

Puede observarse en los espectros de UV-Vis de la Figura 12, que las semillas sintetizadas a temperaturas de 60°C y 90°C presentan una aparición rápida de nanopartículas con tamaño suficiente para presentar un LSPR desde el primer minuto posterior a su síntesis. En las muestras de 5°C y 30°C la nucleación de las semillas es menor y en agregados de Au de menor tamaño (aun no presentan un pico asociado a un LSPR). La aparición de agregados de oro metálico puede asumirse debido a la absorbancia presente a 400 nm, la cual se asocia a las transiciones entre bandas en el oro metálico. Su posterior maduración ocurre también de manera más lenta.

Para la muestra de 30 °C la maduración de ocurre de manera similar a temperatura ambiente (~25°C) debido al cambio mínimo de temperatura.

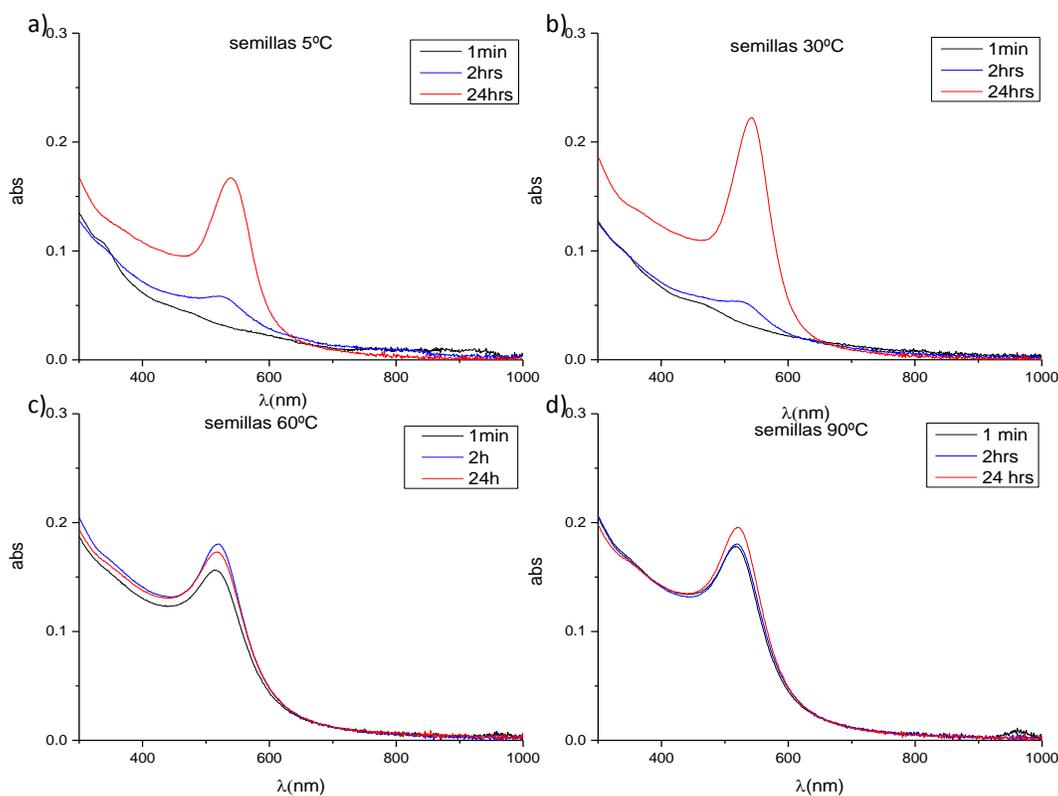


Figura 12 Espectro de absorción UV-vis de las semillas sintetizadas a diferente temperatura a) 5°C, b) 30°C, c) 60°C y d) 90°C.

En la Figura 12a, se puede apreciar que después de 2h de maduración a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) empieza a aparecer un pico en el espectro de absorción asociado al LSPR debido al crecimiento de las semillas sintetizadas a 5°C. Después de 24h de maduración el pico asociado al LSPR ha crecido considerablemente.

Otro aspecto importante a evaluar es la conversión del precursor de oro (HAuCl_4) a oro metálico $[\text{Au}^0]$. En el trabajo de Scarabelli *et al.* (2015) se menciona que la absorbancia a 400 nm nos puede ayudar a encontrar la equivalencia de $[\text{Au}^0]$ en la muestra. Para una absorbancia de 0.24 se espera una concentración de $[\text{Au}^0] = 0.5 \text{ mM}$, en una celda de cuarzo con paso óptico de 2mm.

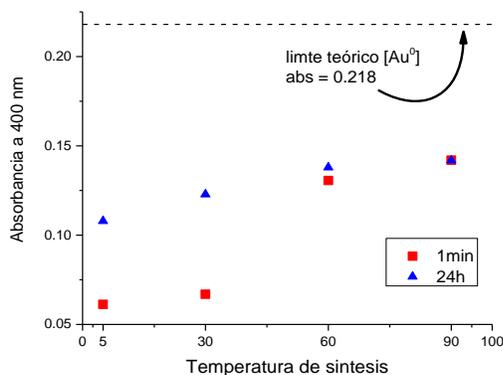


Figura 13 Variación de la absorbancia con respecto a la temperatura de síntesis de semillas

Puede observarse en la Figura 13 que la muestra de semillas sintetizadas a 5°C presenta la menor absorbancia a 400 nm, indicándonos que la cantidad de precursor convertido a oro metálico es la menor existiendo aun una cantidad considerable de precursor en el medio. Para la muestra sintetizada a 60°C podemos observar que a las 2 horas la reacción ha alcanzado su valor máximo de $[Au^0]$. En la muestra de 90°C se puede observar que el valor de la absorbancia a 400 nm alcanza un valor máximo desde el primer minuto, esto nos indica que con esta temperatura la conversión del precursor de oro a oro metálico se lleva a cabo en su totalidad a mucho mayor velocidad.

Para evaluar la influencia de la temperatura en la calidad cristalina de las semillas se procedió a realizar crecimientos de nanocubos cóncavos con ellas en los mismos tiempos de maduración que la sección anterior (1 min, 2 h y 24 h) y caracterizar su espectro de absorción (Figura 14).

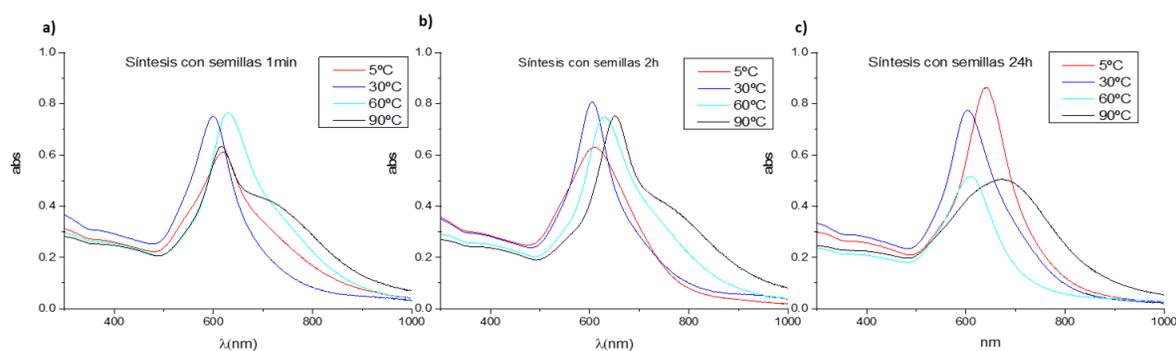


Figura 14 Espectro de absorción UV-vis de los cubos cóncavos con semillas a diferentes tiempos de maduración a) 1 min, b) 2 h y c) 24 h y sintetizadas a diferente temperatura.

La respuesta óptica de las semillas sintetizadas a 60 y 90°C, donde la solución se torna roja casi al instante de síntesis nos indica la presencia de nanopartículas con un tamaño aproximado entre 6-7nm, según lo reportado por Sánchez-Iglesias *et al.* (2017). Haciendo una comparación de estas semillas con las sintetizadas a 5 y 30°C, las cuales presentan una solución con una coloración café claro al momento de sintetizarlas y que se tornan rojas con el paso del tiempo, podemos decir que las semillas tienen diferente tamaño al minuto de haber sido sintetizadas dependiendo de la temperatura de síntesis utilizada. Más importante aún, las distintas velocidades de reacción (nucleación) observadas pueden afectar la calidad cristalina de las semillas obtenidas. Este parámetro es crítico para la morfología final (ver Figura 15) obtenida al momento del crecimiento de nanopartículas mediado por semillas.

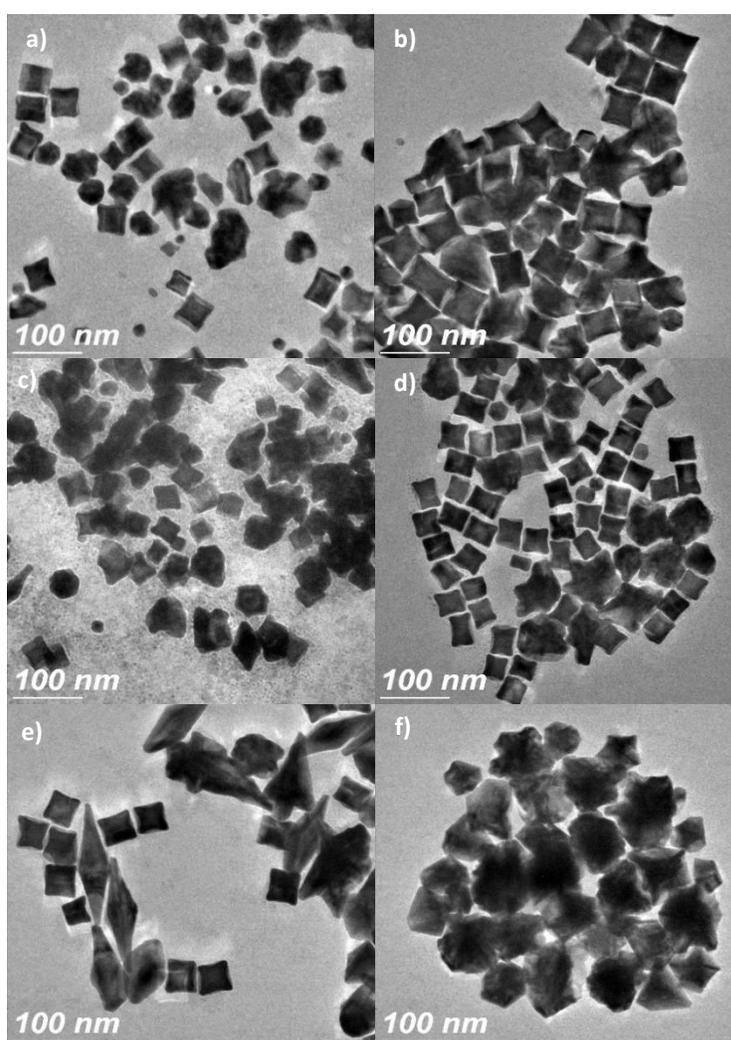


Figura 15 Micrografías TEM de los nanocubos cóncavos sintetizados con semillas con diferente temperatura de síntesis y tiempo de maduración. 5°C a)1 min y b)24 h, 30°C c)1 min y d)24 h, 90°C e)1min y f)24h.

Tabla 3. Rendimiento de nanocubos cóncavos variando la temperatura de síntesis de semillas y el tiempo de maduración.

Tiempo de maduración de las Semillas/Temperatura	5°C		30°C		90°C	
	Tamaño (nm)	%	Tamaño (nm)	%	Tamaño (nm)	%
1min	~35	23.5	~34	19.6	~42.2	40.8
24h	~50	46.3	~37	68.	--	0

En el trabajo de Sánchez-Iglesias et al. (2017) nos hablan de una característica hasta ahora poco explorada, la calidad cristalina de las semillas. En ese trabajo demuestran la influencia de la calidad cristalina de las semillas de oro en la morfología y el rendimiento de la cantidad de nanopartículas con una morfología definida. Además, en ese trabajo demuestran que la temperatura tiene un papel importante en la generación de defectos cristalinos en las semillas.

Comparando los rendimientos de nanocubos cóncavos mostrados en la Tabla 3 utilizando semillas después de 1min de haber sido sintetizadas, pueden observarse rendimientos muy bajos para las semillas sintetizadas a 5° y 30°. Esto puede ser argumentado debido al tamaño tan pequeño esperado (ver Figura 12) haciéndolas muy reactivas y poco estables con lo cual resultan más vulnerables para la aparición de defectos cristalinos.

Por su parte, comparando los rendimientos de nanocubos cóncavos obtenidos utilizando las semillas después de 24h de maduración, reflejan que posibles cambios abruptos de temperatura durante la etapa de maduración podrían alterar drásticamente la calidad cristalina de las semillas. Este pudiera ser el caso con las semillas sintetizadas a 90°C, donde después de 24h no se ve un cambio considerable en tamaños (Figura 12d), sin embargo, el rendimiento de cubos cóncavos bajo drásticamente, habiendo sido el único cambio la exposición del coloide a un fuerte gradiente de temperatura de 90°C a temperatura ambiente. Consistente con ellos, las semillas sintetizadas a 30°C fueron las que presentaron un mayor rendimiento después de haber sido maduras, las cuales fueron expuestas a cambios de temperatura mínimos.

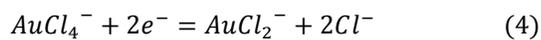
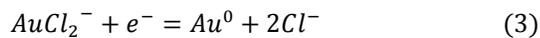
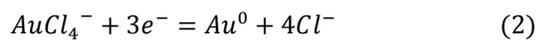
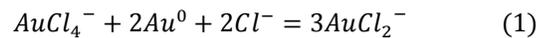
En trabajos recientes como el de Sánchez-Iglesias *et al.* (2017) y el de Liz-Marzán y Grzelczak, (2017), se recalca la importancia de la calidad cristalina de las semillas para obtener una baja dispersión en morfologías y con ello altos rendimientos. Liz-Marzán y Grzelczak, (2017) indican que es necesario una población significativa de semillas con una calidad cristalina similar a la cristalinidad de la nanopartícula

deseada para obtener altos rendimientos. Derivado de ellos y acorde a los resultados obtenidos, podemos decir que la temperatura afecta la calidad cristalina de las semillas y esta calidad cristalina afecta a su vez de manera significativa la morfología y el rendimiento de nanocubos cóncavos.

5.3 Oxidación de semillas de Au

Buscando obtener una mayor población de semillas sin defectos cristalinos (monocristalinas) y demostrar su influencia en el rendimiento de nanocubos, se realizó una serie de experimentos para desarrollar un método sencillo que repare los defectos cristalinos en las semillas.

Siguiendo lo propuesto en el trabajo de Rodríguez-Fernández *et al.* (2005) en donde se menciona la importancia del complejo AuX_2^- , formado entre el catión del surfactante (Cl⁻ o Br⁻) y los iones de oro en la oxidación de nanopartículas de oro, se evaluó la oxidación de semillas con HAuCl₄ como agente oxidante. En la reacción 1 se puede apreciar el mecanismo de la oxidación, donde se puede apreciar que entre los reactantes el Au tiene dos estados de oxidación Au(III) y Au⁰ a este tipo de reacciones se le conoce como reacción por comproporción.



La oxidación de estas semillas se monitoreo por espectroscopía de absorbancia UV-vis desde los primeros segundos de adición del agente oxidante hasta 24 horas después de la adición. Se probó esta oxidación en dos muestras de semillas de distintos tamaños según el tiempo de maduración previa. Para las semillas maduras por 24 horas se espera un tamaño mayor de nanopartículas en comparación con las semillas maduras por 2 horas.

Los resultados en los espectros de absorción de la Figura 16 muestran una disminución de la señal al añadirse el agente oxidante. Para la muestra con semillas maduras por 2 horas (Figura 16a) se puede apreciar una disminución de las señales relacionadas al contenido de $[Au^0]$ (absorbancia a 400 nm) y al pico correspondiente al LSPR en el espectro en los primeros 120 segundos (curvas rojas), seguido de esto, estas señales comienzan a tener un aumento durante las 24 horas en las que se dio seguimiento a la reacción (curvas azules en la Figura 16a y Figura 17a). La disminución en la absorbancia a 400 nm de las muestras nos indican la oxidación de $[Au^0]$ a iones $[Au^I]$. Al momento de que la oxidación parece haber terminado (120 s) la absorbancia a 400 nm empieza a ir en aumento, lo cual nos indica la reducción de los iones $[Au^I]$ a $[Au^0]$. Dando seguimiento a estos resultados y al pico que aparece en el espectro de absorción se hace evidente el crecimiento de las semillas después de haber sufrido una oxidación en los primeros segundos de reacción, con lo cual puede asumirse el paso de $[Au^I]$ a $[Au^0]$ es mediante re-deposito del Au sobre las nanopartículas.

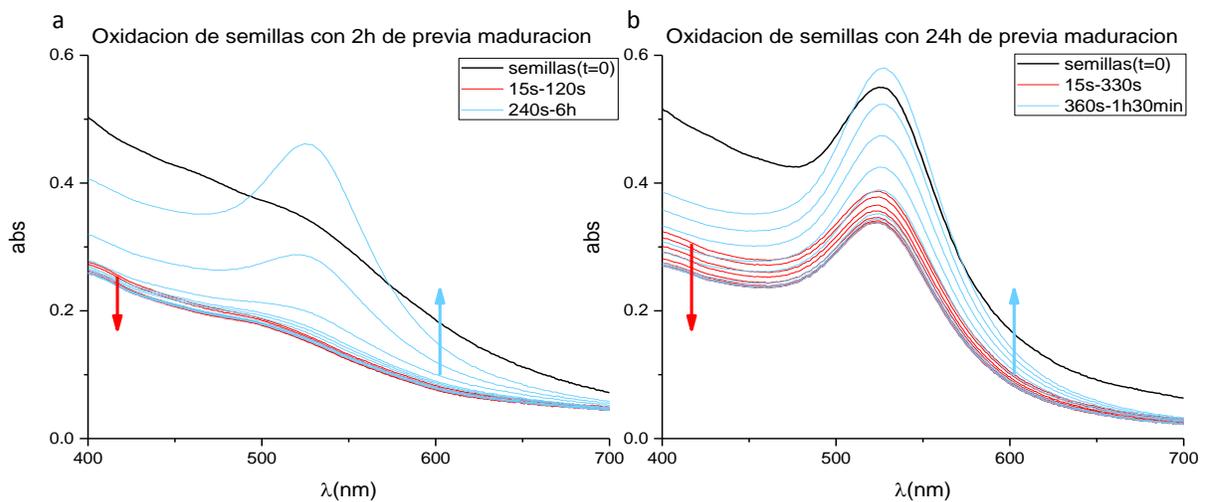


Figura 16 Comparación entre los espectros de absorción UV-vis de los primeros segundos de la oxidación de semillas maduras por 2 y 24 horas.

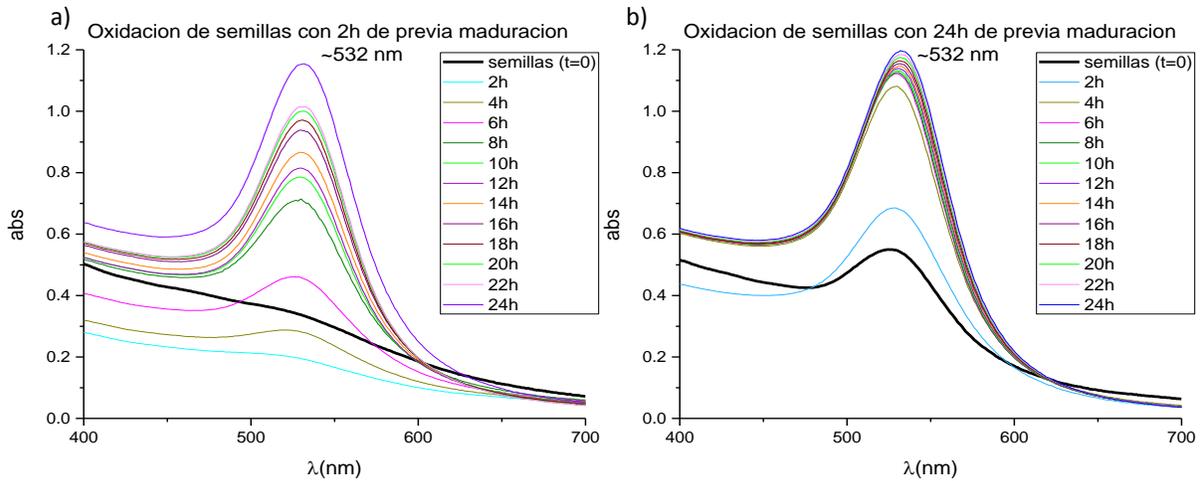


Figura 17 Seguimiento por 24 horas de la oxidación semillas maduras por 2 y 24 horas por espectroscopia de absorción UV-vis.

Para las semillas maduras por 24 horas la oxidación ocurre de manera menos abrupta, pero siguiendo tendencias similares (Figura 16b y 17b). En los primeros segundos de reacción se puede apreciar la disminución de la señal de las semillas, con un periodo más prolongado (330 segundos) para que la oxidación cese y se vea el aumento de la señal asociado al re-deposito del Au y el crecimiento de las nanopartículas.

La diferencia en la velocidad de oxidación entre ambas muestras puede ser relacionado con el tamaño de partícula, para la muestra con 2 horas de maduración se espera una reactividad favoreciendo la oxidación debido al menor tamaño de las nanopartículas, en cambio para la muestra de 24 horas de maduración se puede apreciar una tendencia menor a la oxidación asociada al mayor tamaño de las nanopartículas.

Los experimentos realizados muestran una oxidación la cual después de alcanzar límite para dar paso a la reducción de los iones $[Au^+]$ y re-deposito para el crecimiento de las nanopartículas.

Se repitió el experimento con semillas previamente maduras por 24h para analizar la calidad cristalina de las nanopartículas después de la oxidación y utilizarlas como semillas para evaluar su rendimiento en la síntesis de nanocubos cóncavos.

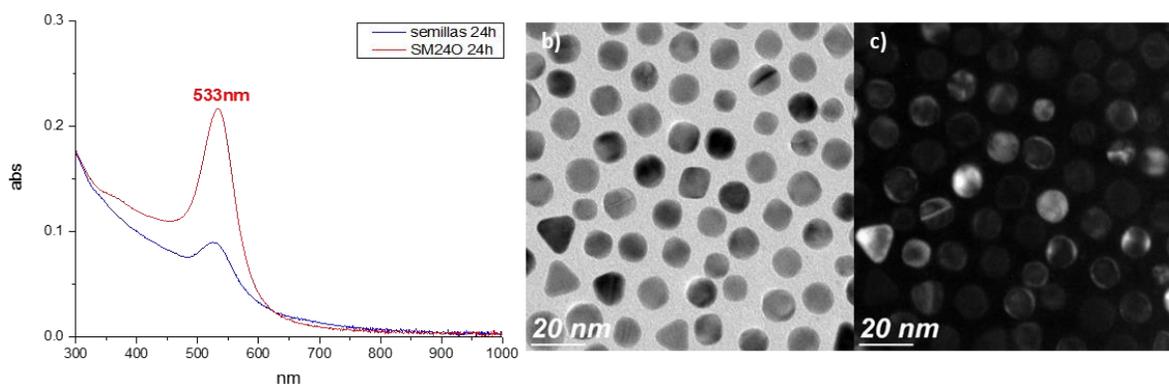


Figura 18 a) Espectro de absorción UV-vis de las semillas oxidadas por 24h. b) Modo campo claro de TEM para semillas oxidadas con maduración de 24h. c) Modo campo oscuro para semillas oxidadas con maduración 24h.

Los resultados de la espectroscopia en el UV-vis de la Figura 18a nos muestran una considerable entre las semillas antes y después de haber sido expuestas a las 24h de tratamiento oxidativo.

Las micrografías de TEM con las técnicas de campo claro y oscuro permiten visualizar los defectos cristalinos en las nanopartículas. Se encontró que la cantidad de partículas con defectos cristalinos en proporción a las nanopartículas sin defectos es muy baja, por lo que podemos considerar que la muestra tiene una alta población de semillas monocristalinas.

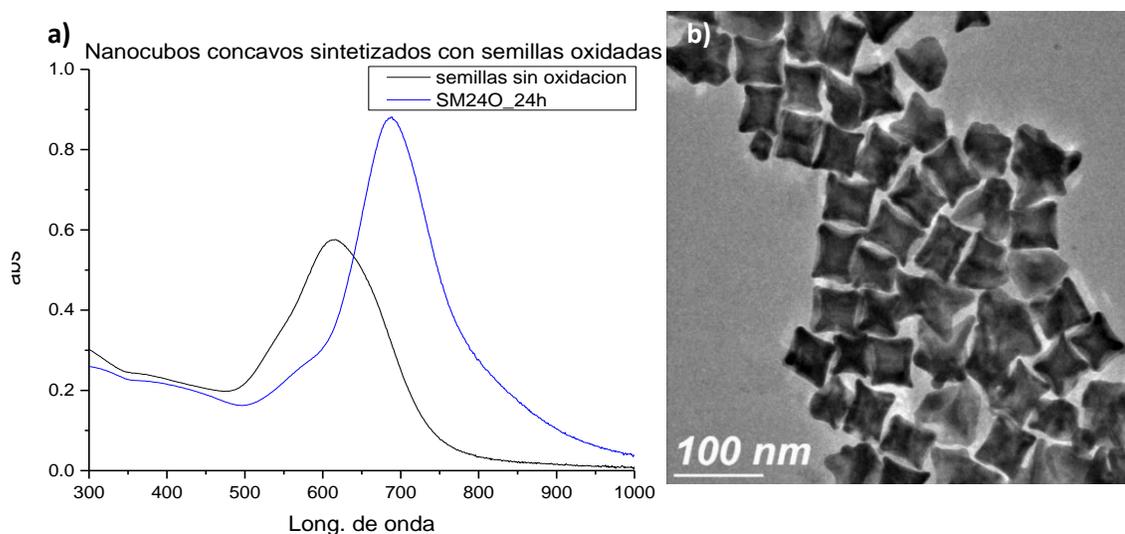


Figura19 a) Comparación entre espectro de absorción UV-vis de los cubos cóncavos sintetizados con semillas maduras 24 horas con y sin un posterior tratamiento oxidativo. b) Micrografía TEM de los nanocubos cóncavos sintetizados con semillas maduras 24 h y oxidadas por 24 horas.

Tabla 4. Rendimiento de nanocubos cóncavos sintetizados con semillas oxidadas por 24 h.

Tiempo de maduración de las semillas	Porcentaje de cubos	Tamaño Promedio (nm)	Razón de aspecto
24h Oxidación 24 h	~57	~53.4	1.131

Se puede apreciar que el pico del espectro de los cubos cóncavos sintetizados con semillas maduras 24 horas y oxidadas (SM24O_24h) es bastante estrecho, consistente con la población de nanocubos, además podemos ver que la contribución de otra población de nanopartículas al espectro es muy poca.

5.4 Propiedades ópticas de nanocubos cóncavos de Au en un medio eutéctico

La estabilidad de los nanocubos cóncavos en la solución de síntesis se debe principalmente al surfactante CTAC utilizado en la solución, sin embargo, en un medio eutéctico el comportamiento de este estabilizador y en general de los surfactantes catiónicos resulta ser diferente al del medio acuoso como lo reportan Sanchez-fernandez *et al.* (2016). Por ello, resulta un reto importante lograr transferir los nanocubos cóncavos del medio acuoso al medio eutéctico manteniendo su estabilidad coloidal. Este paso clave nos permitiría poder medir las propiedades ópticas de los nanocubos cóncavos inmersos en DES. Inclusive abriría las puertas a futuros trabajos de síntesis de nanopartículas en DES mediada por semillas utilizando los nanocubos cóncavos u otro tipo de nanopartícula como semillas.

Para lograr la transferencia del medio acuoso al medio eutéctico se evaluaron tres alternativas. La primera fue utilizando el mismo surfactante utilizado en la síntesis de los nanocubos cóncavos, (CTAC, 10 mM) disuelto previamente en el DES. La molaridad utilizada busca superar la concentración micelar crítica (cmc), que en el caso del medio eutéctico compuesto de Cloruro de colina y Urea no existe una cmc reportada, sin embargo para medios similares compuestos de Cloruro de colina y glicerol Sanchez-fernandez *et al.* (2016) reportan una cmc de 0.9 ± 0.1 mM. A partir de este dato y asumiendo que en estos medios eutécticos los surfactantes catiónicos tienen un comportamiento similar podemos decir que la concentración de CTAC en el DES es aproximadamente diez veces mayor de la cmc.

La segunda alternativa correspondió al uso de polivinilpirrolidona (PVP). En trabajos previos del grupo de investigación se logró la dispersión de polivinilpirrolidona (PVP) en el DES para después realizar la síntesis

de nanopartículas de oro y evaluar la estabilidad brindada por el PVP en el DES previo a la transferencia. En esta ocasión se dispersó una cantidad de 20 mg/ml de PVP, la cual no interfiere con las propiedades ópticas del medio y permite evaluar la estabilidad de los nanocubos cóncavos por espectroscopia de absorción UV-vis.

Con el fin de estudiar la influencia de ambos estabilizadores en la transferencia de los cubos cóncavos del medio acuoso al DES, se evaluó una tercera alternativa como experimento control, con el mismo procedimiento de transferencia al DES sin ningún tipo de estabilizador.

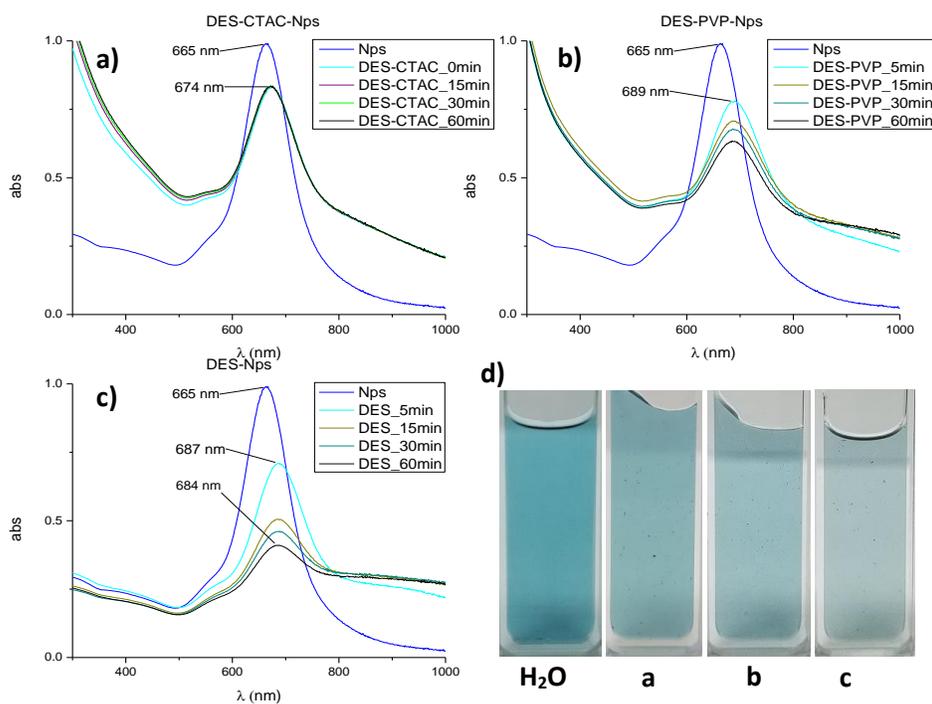


Figura 20 Espectros de absorción UV-vis para la transferencia de cubos cóncavos a un medio eutéctico (DES) con a) CTAC, b) PVP y c) sin ningún estabilizador, d) Comparación entre cubos cóncavos en agua y en DES.

Los resultados de la Figura 20a nos permiten decir que el CTAC funciona como estabilizador en el DES, además se puede ver que la estabilidad se mantiene al menos los primeros 60 minutos después de la transferencia. En cambio, para las muestras estabilizadas con PVP y sin estabilizador se puede ver la disminución del pico de absorbancia asociado con los nanocubos cóncavos y el aumento en la absorción en longitudes de onda arriba de los 800 nm característico de agregaciones. Con base en los espectros de absorción b y c de la Figura 20 podemos decir que el PVP, así como el DES puro no logran estabilizar de

manear adecuada los nanocubos cóncavos. Para la muestra estabilizada con PVP (Figura 20b) podemos ver una disminución gradual del pico de absorción con el paso del tiempo, indicándonos que la estabilidad empieza a perderse al paso de los minutos. Por último, la transferencia al DES sin ningún estabilizador confirma la influencia del CTAC estabilizando los nanocubos y del PVP haciendo más lenta la agregación de los nanocubos en el medio eutéctico, lo cual se puede apreciar en la Figura 20c como una drástica disminución del pico de absorbancia del espectro en pocos minutos y la tendencia que sigue indica una agregación de los nanocubos cóncavos en la muestra.

El paso viable más a seguir para asegurar la estabilidad de las nanopartículas en el medio eutéctico es el uso del CTAC. Sin embargo, también se puede apreciar el ensanchamiento del espectro de absorción asociado a los nanocubos de oro aun en la muestra estabilizada con CTAC. Existe poca información acerca del comportamiento de los surfactantes en este tipo de medio y muy pocos trabajos que hablen de las propiedades ópticas de nanopartículas de oro en DES.

5.5 Anclaje de nanocubos cóncavos de Au en Nanotubos de carbono

Finalmente se procedió a realizar una serie de experimentos que tuvieron para desarrollar una estructura híbrida entre nanopartículas de oro y nanotubos de carbono. La finalidad de esta estructura híbrida es mezclar las propiedades ópticas relacionadas con el plasmón de las nanopartículas de oro con las propiedades estructurales de los nanotubos de carbono.

Para lograr la interacción entre estos elementos sin alterar sus propiedades se evitó modificar la estructura con alguna funcionalización química, por lo que se optó por modificar la carga superficial con el uso de polielectrólitos con cargas contrarias y lograr el ensamblaje por interacción electrostática.

5.5.1 Recubrimiento de nanotubos de carbono con poliestirenosulfonato de sodio (PSS)

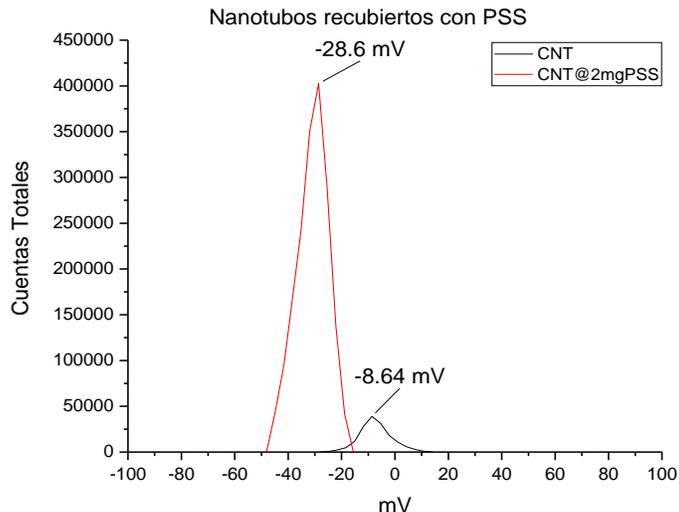


Figura 21 Distribución de valores de potencial Z (PZ) de los CNT y CNT con PSS 2% (m/v) 250 mM NaCl.

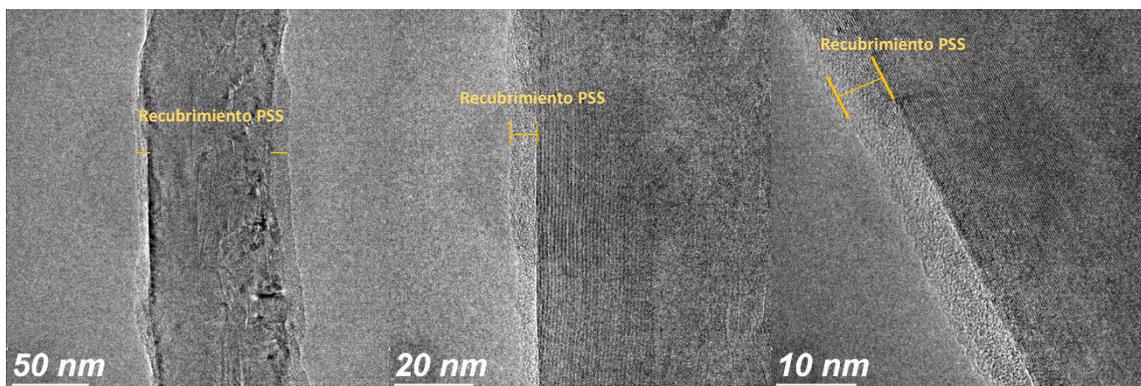


Figura 22 Micrografías TEM a diferentes aumentos de nanotubos de carbono (CNT) recubiertos con PSS 2% (m/v) 250 mM NaCl

Como se puede apreciar en las curvas de distribución de los valores para potencial Z de las muestras de CNT y CNT-PSS en la Figura 21 hay un aumento evidente en la carga superficial de los nanotubos de carbono, esto nos indica que se ha logrado dotar a los CNT con una carga superficial negativa debido al enrollamiento con PSS (ver Figura 23) La carga conferida superficialmente a los CNT mejora su capacidad de dispersión en agua permitiendo manipular los CNT en solución de manera más sencilla.

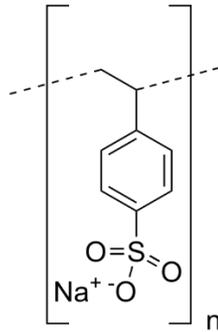


Figura 23 Esquema de estructura química del Poli (4-estirenosulfonato de sodio).

Las micrografías de TEM en la Figura 23 Muestran el recubrimiento amorfo alrededor de los CNT debido al enrollamiento con el polielectrolito.

5.5.2 Recubrimiento de nanocubos cóncavos de Au con polielectrólitos

La Figura 25 muestra las gráficas de dispersión de los valores de potencial Z para los nanocubos cóncavos recién sintetizados, estabilizados en presencia de CTAC (2 mM). Se puede ver que las micelas de CTAC le confieren inicialmente una carga superficial positiva a las nanopartículas. Sin embargo, corresponde a una carga baja y la cual sería apantallada por el exceso de CTAC presente en el coloide al momento de intentar anclar las nanopartículas sobre los CNT. De intentarse disminuir el exceso de CTAC se desestabilizaría el coloide ocasionando agregación de las nanopartículas. Es por ello la necesidad de recubrir las nanopartículas con polielectrólitos. En este caso, al partirse de nanopartículas con carga superficial positiva es necesario realizar dos pasos: primero recubrir con una capa de polielectrolito negativo y posteriormente una última capa con el polielectrolito positivo.

Para lograr que la carga superficial final de los nanocubos cóncavos fuera positiva con ayuda de polielectrólitos (ver Figura 24), se utilizó el método reportado por Pastoriza-Santos *et al.* (2006) en donde recubren nanorrodillos de oro primero con PSS, para lograr una interacción correcta con el PAH.

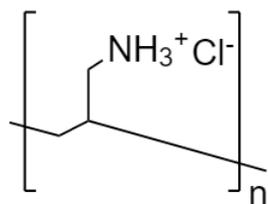


Figura 24 Esquema estructura química del Poli(clorhidrato de alilamina)

Se partió sintonizando la concentración adecuada de PSS añadido para lograr un eficiente recubrimiento.

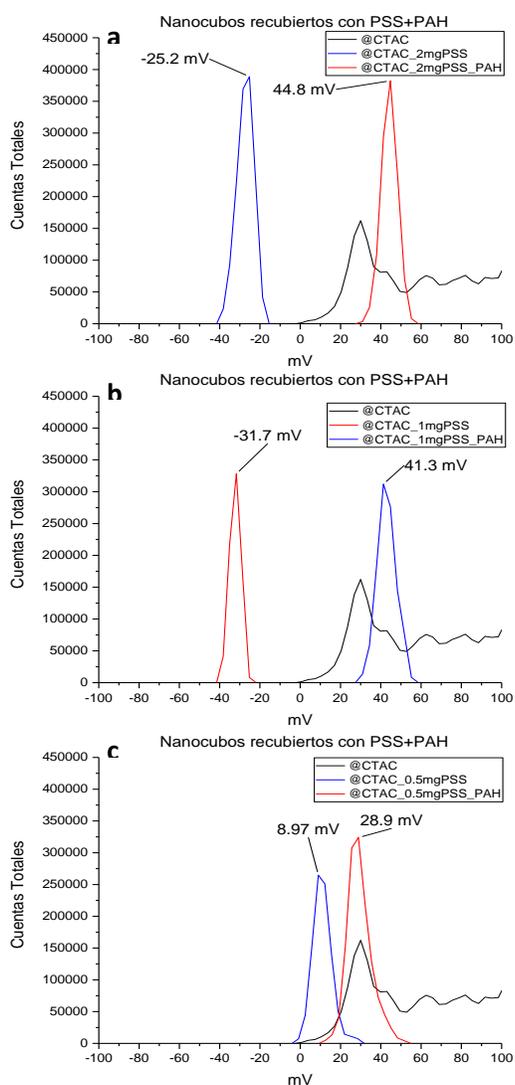


Figura 25 Distribución de valores de potencial Z (PZ) de los nanocubos cóncavos recubiertos con PSS a a) 2 b) 1 c) 0.5 mg/ml y PAH a 2mg/ml para las tres muestras.

Como se puede observar en las gráficas de dispersión del potencial Z para las nanopartículas se puede apreciar el cambio de carga superficial asociado a los polielectrólitos. Para la muestra de 0.5 mg/ml de PSS se midió un valor de $\sim +9V$ mV indicándonos un ineficiente recubrimiento de las nanopartículas las cuales de estar bien recubiertas con PSS deberían presentar carga superficial negativa.

Por su parte, tanto los resultados en la Figura 25a y 25b correspondientes a utilizar 2.0 mg/ml y 1.0 mg/ml respectivamente de PSS, muestran un recubrimiento eficiente de las nanopartículas con una carga superficial negativa bien definida después de recubrir con PAH, con valores por encima de los +40 mV.

Como análisis complementario a los valores de potencial Z se realizaron una serie de micrografías de TEM en las que se puede apreciar las diferentes etapas de una de las muestras preparadas. En la Figura 26b logramos observar una nanopartícula con una ligera capa alrededor que puede ser asociada al CTAC utilizado para estabilizar la muestra. En la Figura 26d se puede apreciar una capa de mayor grosor alrededor de la nanopartícula, asociada al PSS utilizado como recubrimiento. Por último, la Figura 26f nos muestra una capa alrededor de la nanopartícula de un grosor mayor, esto es congruente pues recordemos que esta muestra es el resultado de utilizar PSS y posterior a eso utilizar PAH como recubrimiento de la nanopartícula para lograr una carga superficial final positiva.

Se puede apreciar en la Figura 26c y 26e una matriz en la cual las nanopartículas están inmersas, esta matriz se puede asociar a un exceso de polímero.

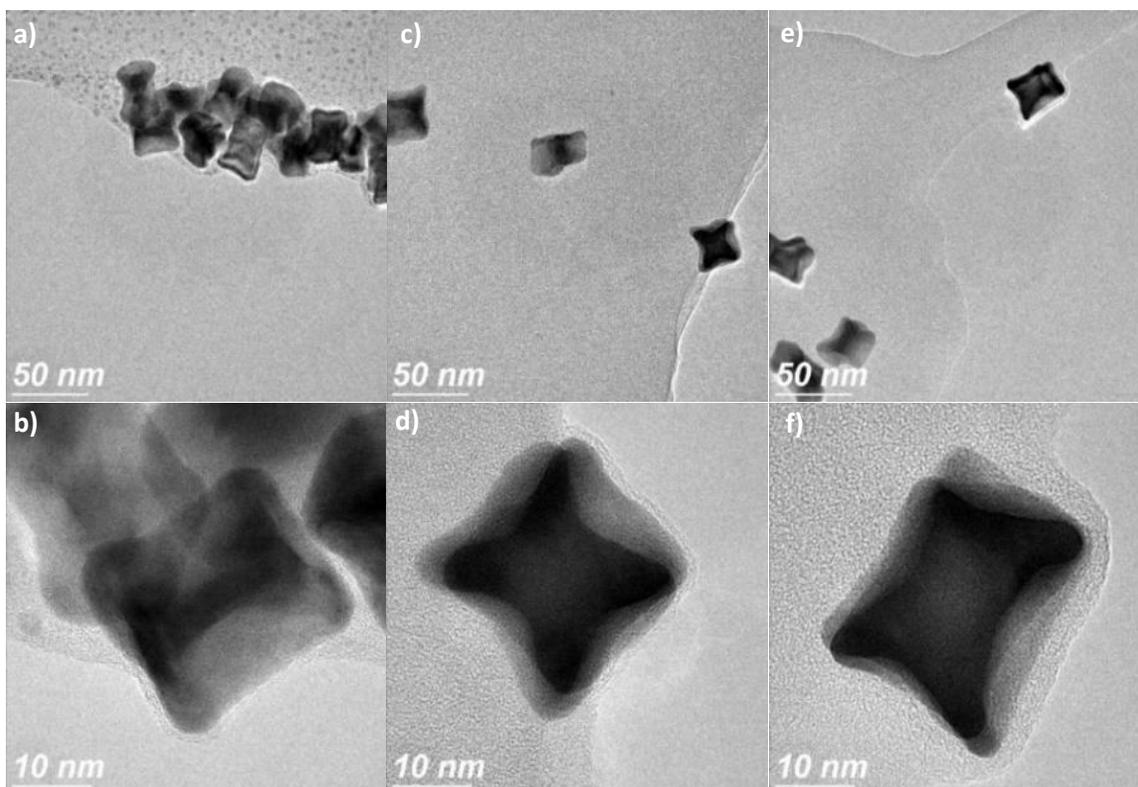


Figura 26 Micrografías TEM a diferentes aumentos de nanocubos cóncavos a) y b) estabilizados con CTAC (2 mM), c) y d) recubiertos con PSS-NaCl (2mg/ml y 6mM, respectivamente), e) y f) recubiertos con PSS-PAH-NaCl (0.5 mg/ml, 2mg/ml y 6 mM, respectivamente)

5.5.3 Ensamblaje de nanocubos cóncavos de Au sobre Nanotubos de carbono

Una vez obtenidos los CNT con carga superficial negativa y los nanocubos cóncavos con carga superficial positiva, se procedió a mezclar ambas muestras para buscar las nanopartículas sobre los CNTs por interacciones electrostáticas.

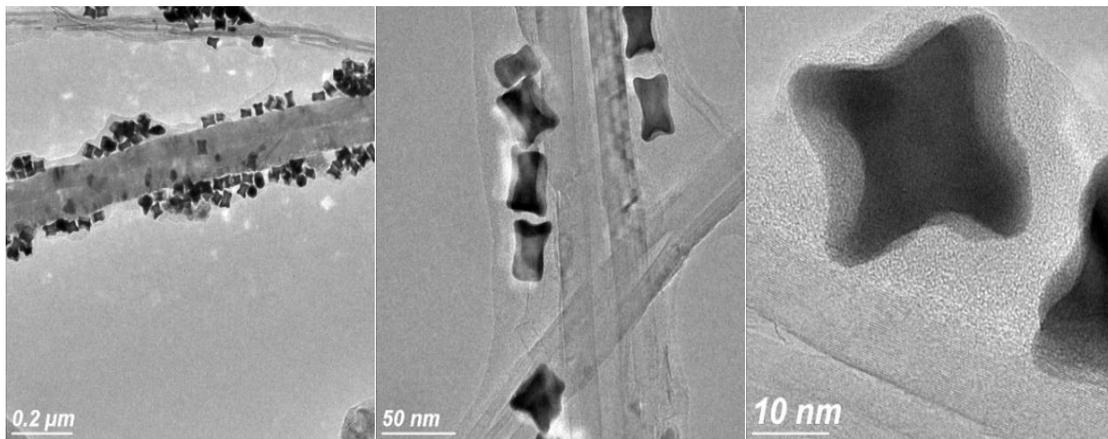


Figura 27 Micrografías TEM a diferentes aumentos de la mezcla de CNT PSS 2% NaCl (250 mM) y Nanocubos recubiertos con PSS-PAH-NaCl (0.5 mg/ml, 2 mg/ml, 3 mM, respectivamente)

La Figura 27 muestra la estructura del CNT rodeada de los nanocubos cóncavos. En las micrografías con mayor aumento se puede apreciar la cercanía entre nanopartículas, pero sin llegar a coalescer debido a la capa de polielectrólitos que las rodea.

El uso de polielectrólitos para dotar de carga superficial a los CNT y a los nanocubos cóncavos resulta ser adecuado para su posterior anclaje debido a la interacción electrostática entre las cargas conferidas. No obstante, se debe tener cuidado con la cantidad de polímero utilizada ya que puede complicar el procedimiento de recubrimiento y también en ensamblaje entre las muestras.

Capítulo 6. Conclusiones

Se puede optimizar el rendimiento de la cantidad de nanocubos cóncavos obtenidos por síntesis mediada por semillas, modificando la cantidad y calidad cristalina de las semillas utilizadas.

La calidad cristalina de las semillas es afectada por factores tales como la temperatura (modificando la cinética de reacción de reducción) y el tiempo de maduración de las semillas.

Basados en estudios de TEM, existe evidencia de que el uso de HAuCl_4 como agente oxidante puede utilizarse para reparar defectos cristalinos en semillas mediante una oxidación selectiva sobre nanopartículas con defectos cristalinos.

Se logró transferir nanocubos cóncavos de un medio acuoso a un medio eutéctico.

La transferencia de nanopartículas a DES puede ser monitoreada por Espectroscopia de absorción en el UV-vis, sin embargo, es necesario el uso de alguna molécula estabilizadora como el CTAC para evitar agregaciones de las nanopartículas en el DES.

Se logró medir la respuesta óptica (LSPR) de nanocubos cóncavos en un medio eutéctico.

Se logró dotar de carga superficial negativas a los nanotubos de carbono resultó ser adecuado ya que confiere a estos elementos con la carga superficial requerida para la interacción y acoplamiento.

Se debe de tomar en cuenta la cantidad de polielectrólito a utilizar para el recubrimiento de nanoestructuras ya que un exceso o déficit del material puede afectar la estabilidad de la dispersión o dificultar el ensamblaje de las nanoestructuras.

Se logró formar una estructura híbrida de nanotubos de carbono decorados con nanopartículas de oro, mediante métodos físicos que no afectan la estructura o propiedades químicas de los materiales. Se espera que este material no solo conserve las propiedades características de las nanopartículas de oro y de los nanotubos de carbono, sino que, actuando en sinergia, pueda ofrecer nuevas propiedades para su futuro uso en sensores.

Literatura citada

- Alvarez-Puebla, R. A., and Liz-Marzán, L. M. (2010). SERS-based diagnosis and biodetection. *Small*, 6(5), 604–610. <https://doi.org/10.1002/smll.200901820>
- Chen, H., Kou, X., Yang, Z., Ni, W., and Wang, J. (2008). Shape-and Size-Dependent Refractive Index Sensitivity of Gold Nanoparticles. *Langmuir*, (24), 5233–5237. <https://doi.org/10.1021/la800305j>
- González-Rubio, G., De Oliveira, T. M., Altantzis, T., La Porta, A., Guerrero-Martínez, A., Bals, S., Liz-Marzán, L. M. (2017). Disentangling the effect of seed size and crystal habit on gold nanoparticle seeded growth. *Chemical Communications*, 53(82), 11360–11363. <https://doi.org/10.1039/c7cc06854a>
- Hong, S., Shuford, K. L., and Park, S. (2011). Shape transformation of gold nanoplates and their surface plasmon characterization: Triangular to hexagonal nanoplates. *Chemistry of Materials*, 23(8), 2011–2013. <https://doi.org/10.1021/cm103273c>
- Kumar-Krishnan, S., Prokhorov, E., Arias De Fuentes, O., Ramírez, M., Bogdanchikova, N., Sanchez, I. C., Luna-Bárceñas, G. (2015). Temperature-induced Au nanostructure synthesis in a nonaqueous deep-eutectic solvent for high performance electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(31), 15869–15875. <https://doi.org/10.1039/c5ta02606g>
- Liu, M., and Guyot-Sionnest, P. (2005). Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(47), 22192–22200. <https://doi.org/10.1021/jp054808n>
- Liz-Marzán, L. M. (2004). Nanometals: Formation and color. *Materials Today*, 7(2), 26–31. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00080-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00080-X)
- Liz-Marzán, L. M., and Grzelczak, M. (2017). Growing anisotropic crystals at the nanoscale. *Science*, 356(6343), 1120–1121. <https://doi.org/10.1126/science.aam8774>
- Pastoriza-Santos, I., Pérez-Juste, J., and Liz-Marzán, L. M. (2006a). Silica-coating and hydrophobation of CTAB-stabilized gold nanorods. *Chemistry of Materials*, 18(10), 2465–2467. <https://doi.org/10.1021/cm060293g>
- Rodríguez-Fernández, J., Pérez-Juste, J., Mulvaney, P., and Liz-Marzán, L. M. (2005). Spatially-directed oxidation of gold nanoparticles by Au(III)-CTAB complexes. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(30), 14257–14261. <https://doi.org/10.1021/jp052516g>
- Romo-Herrera, J. M., González, A. L., Guerrini, L., Castiello, F. R., Alonso-Nuñez, G., Contreras, O. E., and Alvarez-Puebla, R. A. (2016). A study of the depth and size of concave cube Au nanoparticles as highly sensitive SERS probes. *Nanoscale*, 8(13), 7326–7333. <https://doi.org/10.1039/C6NR01155A>
- Sanchez-fernandez, A., Arnold, T., Jackson, A. J., Fussell, S. L., Heenan, R. K., Campbell, A., and Edler, K. J. (2016). Micellization of alkyltrimethylammonium bromide surfactants in choline chloride : glycerol deep eutectic solvent †. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 33240–33249. <https://doi.org/10.1039/C6CP06053F>

- Sánchez-Iglesias, A., Winckelmans, N., Altantzis, T., Bals, S., Grzelczak, M., Liz-Marzán, L. M. (2017). High Yield Seeded Growth of Monodisperse Pentatwinned Nanoparticles Through Thermally-Induced Seed Twinning. *Gold. Journal of the American Chemical Society*, 139(1), 107–110. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12143>
- Scarabelli, L., Sánchez-Iglesias, A., Pérez-Juste, J., and Liz-Marzán, L. M. (2015). A “Tips and Tricks” Practical Guide to the Synthesis of Gold Nanorods. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(21), 4270–4279. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02123>
- Shah, D., and Mjalli, F. S. (2014). Effect of water on the thermo-physical properties of Reline: An experimental and molecular simulation based approach. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(43), 23900–23907. <https://doi.org/10.1039/c4cp02600d>
- Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B., and Skrabalak, S. E. (2009). Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angewandte Chemie - International Edition*, 48(1), 60–103. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>
- Zhang, J., Langille, M. R., Personick, M. L., Zhang, K., Li, S., and Mirkin, C. A. (2010). Concave Cubic Gold Nanocrystals with High- Index Facets. *Journal of the American Chemical Society Communications*, 14012–14014. <https://doi.org/10.1021/ja106394k>