

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología



Trabajo Fin de Grado
Grado en Química

Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro.

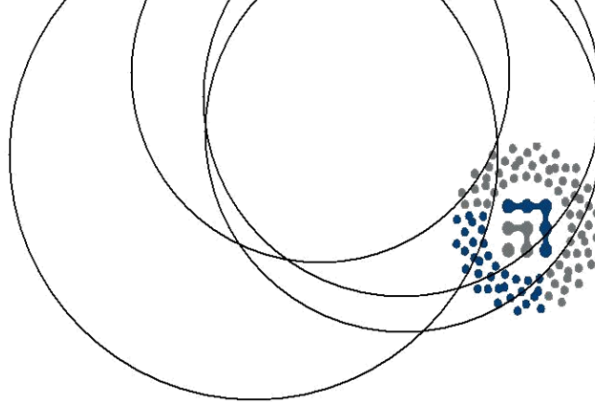
Autor:

Nahima Echevarria Garcia

Directores:

Dr. Fernando López Arbeloa

Dra. Maite Insausti Peña



TRABAJO DE FIN DE GRADO

GRADO EN QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

MEMORIA PRESENTADA POR
NAHIMA ECHEVARRIA GARCIA

FECHA DE MATRICULACIÓN Y DEFENSA: Junio/Julio de 2015

DIRECTORES: DR. FERNANDO LÓPEZ ARBELOA
DRA. MAITE INSAUSTI PEÑA

DEPARTAMENTOS: QUÍMICA FÍSICA
QUÍMICA INORGÁNICA

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
2. MÉTODO EXPERIMENTAL	8
2.1 REACTIVOS	8
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	9
2.2.1 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	10
2.2.2 Difusión dinámica de luz (DLS).....	11
2.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA).....	13
2.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR).....	13
2.2.5 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR). 14	
2.3 SÍNTESIS	15
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	19
3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	19
3.2 DIFUSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)	26
3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	28
3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR-ATR).....	29
3.5 ESPECTROSCOPIA DE UV-Vis-NIR (UV-Vis-NIR).....	31
4. CONCLUSIONES	38
5. BIBLIOGRAFÍA	40

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La nanociencia es el área científica que se dedica a la creación y estudio de materiales a escala nanométrica. Se ha necesitado el desarrollo de innovadoras técnicas de diseño y manipulación de estos sistemas, lo que hoy en día se conoce como nanotecnología, para conocer y explorar todas las posibilidades que “*el mundo nano*” puede brindar a la sociedad científica. El interés en esta ciencia radica en las nuevas posibilidades que ofrece la miniaturización de los sistemas y en las novedosas propiedades que presentan éstos frente a los materiales en estado masivo.^{1,2}

El origen de la nanociencia se podría situar en 1959, cuando el estadounidense Richard Feynman, premio Nobel de Física en 1965, impartió en la American Physical Society la conferencia “*There’s plenty of room at the bottom*”. En esta conferencia, Feynman planteó lo beneficioso que sería para la sociedad la capacidad de trabajar con átomos y moléculas y fabricar dispositivos con una precisión de unos pocos nanómetros, aunque la falta de microscopios electrónicos de mayor resolución en ese momento obstaculizó poder trabajar a dicha escala. Y efectivamente, fue a lo largo de los años 80, una vez desarrolladas las técnicas experimentales que permiten caracterizar y manipular la materia a escala nanométrica, cuando se popularizó la investigación de estos materiales e irrumpieron definitivamente en la comunidad científica.³

Actualmente, los sistemas nanométricos más estudiados han sido aquellos compuestos por metales, semiconductores y materiales magnéticos,¹ y entre los metales, cabe destacar el oro y la plata debido a su alta estabilidad y a la facilidad con la que pueden ser funcionalizados en superficie.⁴ La razón del auge en el estudio de estos sistemas (concretamente el oro) fue debido a las prometedoras aplicaciones que tienen tanto en el ámbito energético⁵⁻⁷ y en catálisis,⁸ como en aplicaciones biológicas⁹ y biomédicas.^{10,11}

La mayoría de las posibles aplicaciones de estos sistemas se basan en la comprensión de las propiedades que presenta el oro a escala nanométrica a diferencia del oro masivo.

De acuerdo con la Teoría de Bandas,² en el oro en estado masivo, los electrones que se encuentran en la banda de conducción están altamente deslocalizados (no confinados), debido a que los niveles energéticos están muy próximos entre sí, dotando a estos electrones de la capacidad de absorber radiación electromagnética en multitud de rangos de energía. Sin embargo, esta propiedad cambia cuando se reduce el tamaño de partícula hasta la escala nanométrica, debido a que los electrones superficiales sufren un confinamiento cuántico (Figura 1.1). Este efecto ocurre cuando la longitud de onda asociada a estos electrones es del mismo orden que el tamaño de la partícula (longitud de onda de de Broglie), ya que en este punto, las partículas se comportan como cajas de potencial cuánticas, donde los electrones quedan atrapados.

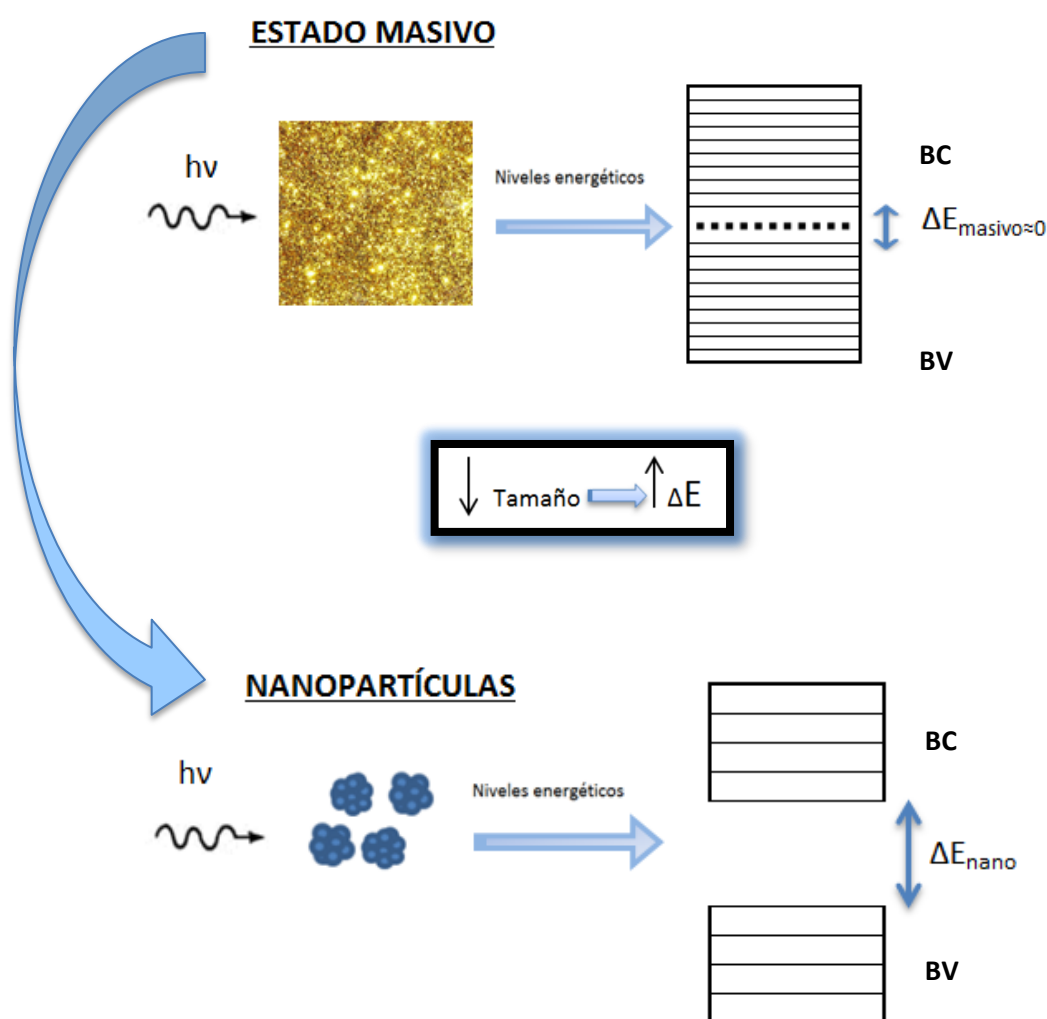


Figura 1.1.- Representación esquemática del fenómeno de confinamiento cuántico.

La consecuencia directa de la disminución del tamaño de partícula, es un aumento del salto energético “*gap*” entre estados energéticos consecutivos hasta un tamaño crítico, donde los niveles energéticos toman valores discretos. En resumen, cuanto menor es el espacio en el que está permitido el movimiento de los electrones, más grande es la separación energética entre las energías permitidas de los diferentes tipos de movimiento debido al confinamiento cuántico.⁸

Como consecuencia de este confinamiento, cuando la luz incide sobre una nanopartícula de oro, el campo eléctrico de la radiación excita los electrones de conducción haciendo que sean desplazados de su posición original. Este fenómeno puede observarse en la Figura 1.2:

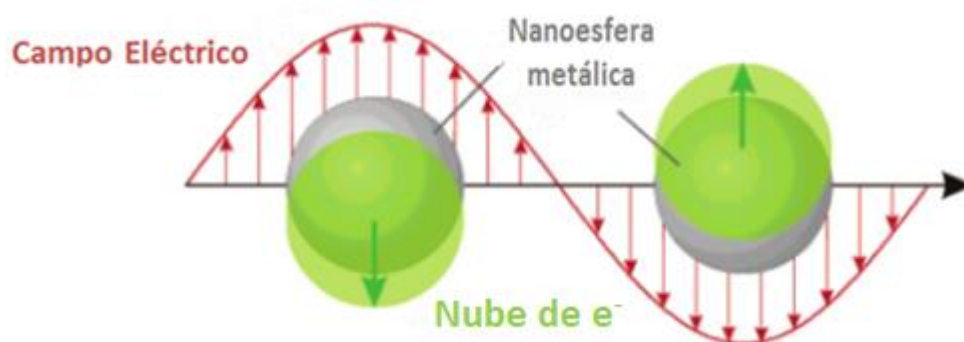


Figura 1.2.- Representación esquemática de la interacción entre los electrones de conducción de las nanopartículas y el campo eléctrico de la luz.¹²

Cuando los electrones son desplazados respecto de los núcleos se crea un dipolo en el que la fuerza restauradora de equilibrio es una fuerza de tipo Coulombiana entre los electrones y los núcleos de manera que éstos electrones superficiales comienzan a oscilar coherentemente con el campo eléctrico de la luz, produciéndose lo que se conoce como resonancia de plasmón superficial (SPR). Por esta razón, se produce una absorción de energía por la superficie de la nanopartícula dando lugar a una banda de absorción conocida como banda plasmónica.¹² La posición y anchura de esta banda plasmónica depende en gran medida de parámetros como el índice de refracción del disolvente¹ y el tamaño y morfología de la partícula.^{1,13} El primer científico en explicar teóricamente este fenómeno, fue Mie¹⁴ en 1908 resolviendo

las ecuaciones de Maxwell sobre absorción y dispersión de radiación electromagnética por partículas esféricas.

Esta teoría permitió calcular los espectros de extinción de nanopartículas esféricas (a partir de ahora se denominaran simplemente nanopartículas), donde la función dieléctrica del material era conocida y las partículas eran mucho menores que la longitud de onda de la radiación incidente. En estas condiciones, el campo eléctrico de la luz se puede considerar constante, y por tanto, la interacción entre ambos se rige por la electrostática en vez de por la electrodinámica (aproximación cuasiestática). Así por ejemplo, en partículas pequeñas (menores de 20 nm) se producen dipolos que absorben en la región del espectro UV-Vis (entorno a 520 nm). Experimentalmente se observa que a medida que disminuye el tamaño de partícula, disminuye la intensidad del SPR a la par que aumenta la anchura de la banda. También se observa un leve desplazamiento a longitudes de onda menores. Además, en estas partículas la dispersión producida por la superficie de las nanopartículas es importante, ya que el recorrido libre medio de los electrones de conducción se encuentra en el rango de decenas de nanómetros, y en este caso se encuentra limitada por el tamaño de partícula.^{12,13} En partículas más grandes (a partir de 30 nm) se producen cuadrupolos y en general, multipolos como en el caso de los nanocilindros. Estas últimas nanoestructuras tienen propiedades ópticas diferentes de las nanopartículas, y por ello, para predecir los espectros teóricos de estas nanoestructuras fue necesario el desarrollo de la teoría de Mie para nanopartículas elipsoides (a partir de ahora se denominaran nanocilindros), trabajo que realizó Gans.¹⁵ Los resultados obtenidos explicaban el desdoblamiento de la banda plasmónica (SPR), observándose una banda en el UV-Vis similar a la observada en las nanopartículas, y otra generalmente más intensa en la región del NIR. Se determinó que la primera de ellas se debía a la excitación de los electrones del eje transversal de los nanocilindros (TSPR), y la segunda a la excitación de los electrones superficiales a lo largo del eje longitudinal del nanocilindro (LSPR), (Figura 1.3):



Figura 1.3.- Representación esquemática de la resonancia de los electrones superficiales a lo largo del eje longitudinal y transversal de los nanocilindros.

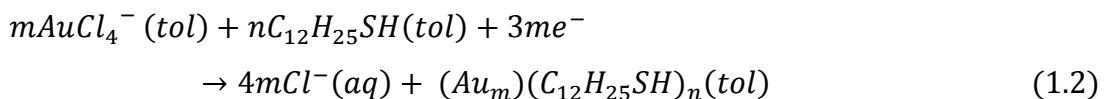
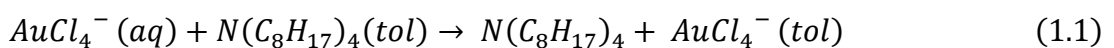
Cabe destacar que la banda plasmónica correspondiente al eje longitudinal experimenta un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores a medida que se aumenta la relación de aspecto, definida como la longitud del nanocilindro entre su anchura.^{1,16}

El trabajo que aquí se presenta describe la preparación y caracterización de nanopartículas de oro utilizando el método propuesto por Brust,¹⁷ así como la síntesis y caracterización de diferentes muestras de nanocilindros de oro por el método de crecimiento de semillas¹⁸ con diferente relación de aspecto y así, poder observar las diferencias en las propiedades ópticas de éstas. Se va a prestar especial atención a los nanocilindros de oro debido a su capacidad para absorber a diferentes longitudes de onda controlando la relación de aspecto, lo que le confiere gran versatilidad y unas propiedades aptas para su uso en aplicaciones de gran relevancia. Por ejemplo, en el campo de la medicina, con el objetivo de disminuir los efectos secundarios derivados de los tratamientos actuales contra el cáncer, se investiga la viabilidad de la hipertermia óptica como posible terapia alternativa y/o complementaria. Esta técnica se basa en que cuando las nanopartículas son irradiadas con un haz de luz sintonizado con su frecuencia de resonancia plasmónica superficial (SPR), absorben dicha luz y la disipan rápidamente al medio en forma de calor localizado. Esta característica por tanto, puede ser aprovechada para conseguir elevar la temperatura de células tumorales hasta sobrepasar umbrales a partir de los cuales se produciría la muerte celular.¹¹ Además, existen estudios que demuestran que los nanocilindros tienen poder antiangiogénico ya que interaccionan selectivamente con determinados factores de crecimiento, inhibiendo así la vascularización y, por tanto, la proliferación de tumores.¹⁹

Otra aplicación de gran interés de los nanocilindros de oro directamente relacionada con sus propiedades ópticas, es su uso en dispositivos de energía solar para mejorar la recolección del espectro solar en células solares sensibilizadas con colorante. En estas células solares, el pico de absorción de la mayoría de las moléculas de tinte convencionales se suele centrar en torno a 500-600 nm, mientras que los nanocilindros de oro además de ésta, tienen una banda plasmónica muy intensa en la región del NIR. De esta manera, se ha conseguido un incremento en la densidad de fotocorriente debido a que el plasmón superficial atrapa la luz solar de baja energía. Además, es posible variar las longitudes de onda absorbidas ajustando la relación de aspecto de los nanocilindros.⁷

El método de Brust es un método de síntesis de nanopartículas de oro en medio orgánico a partir de una disolución acuosa de un precursor de oro ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).¹⁷ El proceso experimental se basa en una extracción líquido-líquido en la cual se transfiere la especie $[\text{AuCl}_4]^-$ a tolueno con ayuda de un agente de transferencia, en este caso, una sal de amonio cuaternario, bromuro de tetraoctilamonio (TOAB). A continuación se añade un alcanotiol (1-dodecanotiol, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$) y se reduce el $[\text{AuCl}_4]^-$ con un reductor fuerte como el borohidruro de sodio (NaBH_4) para obtener las nanopartículas metálicas (Au_m) recubiertas de 1-dodecanotiol.

A continuación se detalla el mecanismo propuesto por Mathias Brust y col. para la transferencia y reducción de la especie $[\text{AuCl}_4]^-$ (Ecuación (1.1) y Ecuación (1.2)) donde la especie reductora es el anión BH_4^- :



Es preciso remarcar que quizá la especie existente en la fase orgánica no es el $[\text{AuCl}_4]^-$ sino el $[\text{AuBr}_4]^-$, ya que puede ocurrir un intercambio de iones entre el ión Br^- del TOAB que está en exceso frente a los Cl^- del $[\text{AuCl}_4]^-$.

La preparación de nanocilindros de oro se ha basado en la síntesis llevada a cabo por Nikoobakht y El-Sayed para la obtención de nanocilindros con bandas de absorción SPR menores de 850 nm.¹⁸ Este método está basado en la síntesis de pequeños núcleos de oro metálico (semillas) por un lado, y por otro, en la

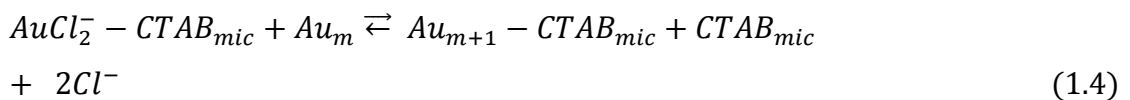
preparación de una disolución de crecimiento para crecer una porción de estas semillas. Las semillas se obtienen a partir de una disolución acuosa de un precursor de oro ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en presencia de un reductor fuerte. Este reductor debe ser capaz de reducir el Au^{III} a Au^0 , lo cual se logra con borohidruro sódico. Además es importante la presencia de un surfactante catiónico que ayude a estabilizar las semillas una vez formadas en la disolución, y por ello está presente el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB). Una vez obtenida la disolución de semillas precursoras, una parte de éstas se adiciona a la disolución de crecimiento. Esta disolución contiene precursor de oro que induce el crecimiento de las semillas, ácido ascórbico que actúa como un reductor débil y una sal de plata.

Actualmente, no se conoce completamente el mecanismo de formación de los nanocilindros de oro, y además, al igual que en el caso de las nanopartículas, no se conoce realmente cuál es la especie de oro reaccionante en la síntesis. Existen teorías que proponen la especie $[\text{AuCl}_4]^-$ y otras la especie $[\text{AuBr}_4]^-$ como especies reaccionantes.

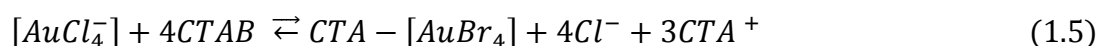
Pérez-Juste y col.¹ explican que en presencia del CTAB, el ácido ascórbico presente en la disolución de crecimiento reduce el Au^{III} a Au^{I} (Ecuación 1.3).



Finalmente, una vez añadidas las semillas de Au^0 , el Au^{I} se puede reducir debido a una transferencia de electrones desde la superficie de las semillas, Ecuación (1.4).



Smitha y col.²⁰ de acuerdo con la teoría de Nikoobakht y col.¹⁸ y Vivek y col.²¹ explican que el ión bromuro procedente del CTAB forma complejos con otros reactivos cambiando el tamaño y la reactividad del CTAB afectando al proceso de crecimiento, de tal manera que la reacción que ocurre se encuentra descrita en la Ecuación 1.5:



Si estas especies metálicas están involucradas en la formación de estos compuestos, el potencial redox estándar será menor, ya que el complejo es más estable que el de los iones del oro. En la solución de crecimiento la especie $[\text{AuBr}_4]^-$ existe como

CTA-[AuBr₄] que es más estable, y por lo tanto un agente reductor débil como el ácido ascórbico no puede reducir el complejo a oro metálico. Así, la nucleación puede ser retenida hasta que se añade la solución de semillas.

La presencia de nitrato de plata (AgNO₃) en la disolución de crecimiento de los nanocilindros, ayuda a controlar la morfología de éstos disminuyendo la proporción de nanopartículas no cilíndricas, es decir, mejora el rendimiento en porcentaje de nanopartículas cilíndricas.¹⁸

Entre las explicaciones sobre el papel de la sal de plata para controlar la morfología de los nanocilindros, se encuentra la ofrecida por Smitha y col.²⁰ basada en el crecimiento preferencial de unas direcciones frente a otras. Cuando los iones plata están presentes, se combinan con los iones bromuro provenientes del CTAB uniéndose a las superficies de crecimiento de las nanopartículas catalizando el proceso de elongación y aumentando la relación de aspecto.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

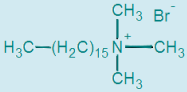
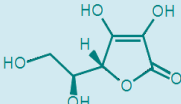
En el método experimental, se describirán los reactivos y técnicas de caracterización empleadas, así como el proceso experimental realizado.

2.1 REACTIVOS

A continuación, en la Tabla 2.1, se describen los datos de los reactivos y disolventes empleados en las síntesis de las nanopartículas y nanocilindros de oro.

Tabla 2.1 .- Datos de reactivos y disolventes, fórmula, abreviatura (abrev.), proveedor, peso molecular (P.M.), pureza (P.) y densidad (D).

Reactivos y disolventes	Fórmula	Abrev.	Proveedor	P.M. (g/mol)	P. (%)	D. (g/cm ³)
1-dodecanotiol	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SH	-----	Aldrich	202,4	98	0,844
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	-----	Sigma-Aldrich	92,14	99,5	0,865
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	EtOH	Panreac	47,07	96,0 (v/v)	0,805
Borohidruro sódico	NaBH ₄	-----	Sigma-Aldrich	37,83	98	N/D

Bromuro de tetraoctilamonio	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_4\text{N}^+\text{Br}^-$	TOAB	Aldrich	546,8	98	N/D
Ácido tetracloroaúrico(III) trihidrato	$[\text{HAuCl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	----	Sigma-Aldrich	393,83	99,9	N/D
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio	$\text{H}_3\text{C}-(\text{H}_2\text{C})_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$ 	CTAB	Sigma	364,45	99,9	N/D
Nitrato de plata	AgNO_3	----	Panreac	169,87	99,8	N/D
L-ácido ascórbico		----	Sigma	176,12	98	N/D

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de las nanopartículas sintetizadas se ha realizado por diversas técnicas. Primeramente, la naturaleza química de la muestra ha sido analizada por espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX). A su vez, el tamaño y la morfología de las nanopartículas sintetizadas, ha sido estudiado por microscopia electrónica de transmisión (TEM). La estimación del diámetro hidrodinámico de las nanopartículas ha sido realizada por difusión dinámica de luz (DLS), así como, la estabilidad de la dispersión de los nanocilindros midiendo el potencial Zeta. Esta estabilidad en disolución es consecuencia directa de la presencia de un surfactante adsorbido en la superficie de las nanoestructuras y por ello, mediante un análisis termogravimétrico (TGA) se comprobó el grado de recubrimiento de materia orgánica de las nanopartículas de oro. Esta prueba sólo se pudo llevar a cabo para las nanopartículas esféricas, ya que la dispersión de los nanocilindros una vez realizados los lavados, era muy estable y estaba demasiado diluida. Por ello, para ratificar la presencia y naturaleza de la materia orgánica presente en las nanoestructuras se realizó también un análisis por espectroscopia Infrarroja mediante la técnica de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). Finalmente se analizaron las propiedades ópticas de todas las muestras por espectroscopia de absorción Ultravioleta-Visible-infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR). A lo largo de esta

sección se hace referencia a nombres de muestras cuyas condiciones de síntesis se encuentran explicadas en la Sección 2.3.

2.2.1 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).

La microscopia electrónica de transmisión (TEM) tiene como objetivo determinar la forma y distribución de tamaños de las nanopartículas. A su vez, en las micrografías obtenidas durante el análisis, se puede observar si las nanopartículas se encuentran dispersas o aglomeradas. Para realizar el análisis, el microscopio utiliza un haz de electrones que atraviesa una muestra que cumple la condición de ser electrón-transparente. Esta condición implica que la muestra debe ser lo suficientemente fina como para que el haz de electrones incidente sea capaz de atravesarla. Estos electrones son acelerados y focalizados mediante dos lentes condensadoras sobre la muestra. La mayoría de los electrones que penetran en la muestra serán transmitidos, aunque dependiendo del intercambio energético que tenga lugar entre éstos y los átomos de la muestra, caben distinguir tres casos: i) que el electrón no interactúe y atraviese la muestra sin pérdida energética, ii) que durante la interacción no exista pérdida de energía y iii) que colisione con las partículas subatómicas de manera que exista una pérdida de energía que se manifestará en forma de rayos X o electrones secundarios. Tras atravesar la muestra, los electrones son focalizados por la lente objetivo dentro de una imagen intermedia ampliada. La imagen es ampliada aún más gracias a las lentes proyectoras, las cuales controlan la ampliación de la imagen en la pantalla fluorescente. La imagen final se proyecta sobre una pantalla fluorescente o una película fotográfica.

Este microscopio, además de poder observar la apariencia física de las nanoestructuras, también es capaz de determinar la naturaleza química de las mismas si tiene acoplado un sistema de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX) o espectroscopia de rayos X de longitud de onda (WDX). Estas técnicas se basan en que al focalizar un haz de electrones sobre una muestra policristalina, parte de estos electrones son difractados por un conjunto de planos atómicos. Como resultado se obtiene un diagrama de difracción en el que cada uno

de los anillos se puede identificar con la difracción de un plano o una familia de planos en concreto.

Las imágenes de TEM tomadas en este trabajo han sido realizadas con un microscopio Philips CM200 equipado con microanálisis de EDX y WDX. Se ha trabajado a 200 kV utilizando un portamuestras de inclinación simple. La preparación de muestra se llevó a cabo vertiendo entre 3 y 10 gotas de la dispersión en tolueno (nanopartículas) o agua (nanocilindros), sobre una rejilla de Cu con sustrato de carbono, donde quedan adheridas las nanopartículas una vez evaporado el disolvente.

2.2.2 Difusión dinámica de luz (DLS).

El uso de surfactantes para la síntesis de nanopartículas implica un aumento del diámetro efectivo, el cuál en disolución, pasaría a incluir no sólo el grosor de la capa orgánica de surfactante, sino también las moléculas de disolvente. Este nuevo diámetro se define como diámetro hidrodinámico y se puede caracterizar mediante técnicas específicas, como la Dispersión Dinámica de Luz (DLS), que determinan la difusión de la partícula en disolución. De este modo, a partir de la constante de difusión, D , se puede calcular el diámetro hidrodinámico, d_h , a través de la relación Stokes-Einstein (Ecuación 2.6).

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_h} \quad (2.6)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{23}$ J/K), T la temperatura absoluta y η la viscosidad del medio. El radio hidrodinámico determinado por DLS puede ser mucho mayor si las partículas se encuentran agregadas en el medio; en tal caso, el radio hidrodinámico obtenido correspondería al tamaño del agregado existente. Cabe reseñar, que esta tecnología está ideada para nanopartículas, y por tanto para los nanocilindros, simplemente proporcionaría una estimación del tamaño hidrodinámico.

La técnica de difusión dinámica de luz también se utiliza para medir el potencial Zeta. Este potencial eléctrico es resultado de las fuerzas repulsivas existentes entre

coloides, de manera que, si estas fuerzas de repulsión son lo suficientemente elevadas, serán capaces de mantener los coloides discretos y dispersos en la suspensión.

Para visualizar el entorno iónico en la proximidad del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión, se usa el modelo de la doble capa. Inicialmente, la carga del coloide hace que algunos iones formen una capa rígida alrededor de la superficie de éste; esta capa de contraiones es conocida como la capa de Stern. Iones adicionales pueden ser atraídos por el coloide, pero rechazados por la capa de Stern formando la denominada capa difusa de contraiones (Figura 2.3):

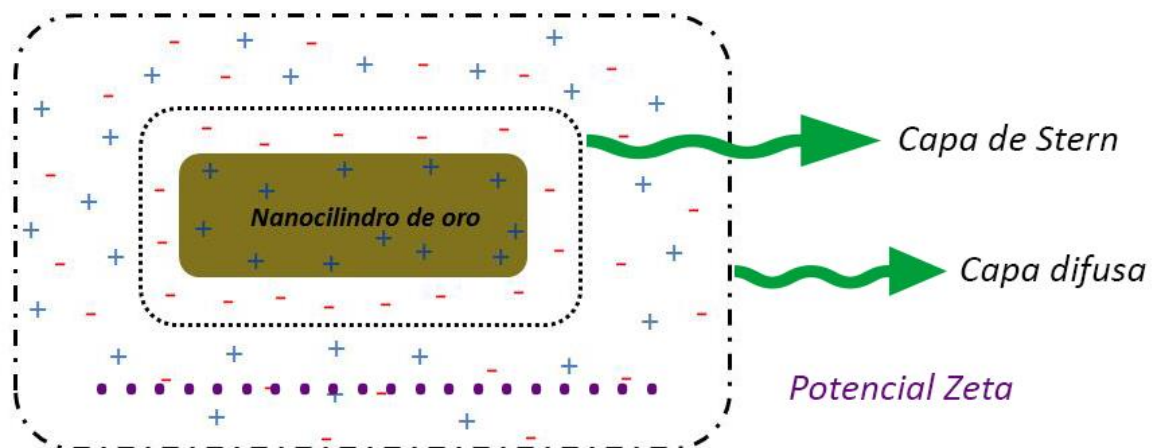


Figura 2.3.- Representación esquemática de la estructura de doble capa.

La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern y que puede determinarse experimentalmente, ya que representa la energía mínima por unidad de carga que es necesario aplicar para separar la partícula de su atmósfera iónica. Dicho potencial eléctrico es conocido como potencial Zeta, cuanto mayor sea en valor absoluto, mayor será la estabilidad de la dispersión; por el contrario, valores cercanos a cero indican que las dispersiones son inestables y tienen tendencia a la aglomeración, por ello se establece como valor límite de estabilidad un potencial Zeta mayor de $|20|$ mV.

Los datos de diámetro hidrodinámico y potencial Zeta recogidos en este trabajo han sido realizadas con un equipo Zetasizer Nano ZS de Malvern. El diámetro hidrodinámico de las nanopartículas de oro se ha medido en tolueno (B1) en cubeta de cuarzo. Únicamente se midió la estabilidad de la dispersión en el caso de los nanocilindros (AuNR_2 y AuNR_3) a través de la medida del potencial Zeta, para lo cual se utilizó una cubeta DTS1070 de plástico.

2.2.3 Análisis termogravimétrico (TGA).

La termogravimetría es una técnica que consiste en monitorizar la pérdida de masa que sufre una muestra al aumentar la temperatura. Esta información da idea del grado de recubrimiento de materia orgánica de las muestras y la estabilidad a altas temperaturas de las mismas.

En este caso la termogravimetría se realizó en una termobalanza NETZSCH STA 449C, para lo cual se secó previamente 1 mL de muestra a 50 °C en una estufa de vacío durante toda la noche. Para realizar la medida se utilizaron aproximadamente 5 mg de muestra a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en un intervalo de 25 °C a 800 °C en atmósfera de argón.

2.2.4 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR-ATR).

La espectroscopia de infrarrojo ofrece información sobre los grupos funcionales presentes en la muestra, así como, de los enlaces que ésta presenta. Para que una molécula absorba energía en el IR, los enlaces deben vibrar con la misma frecuencia que la energía incidente para así sufrir un tránsito energético a un estado vibracional superior al que se encuentra inicialmente, siempre y cuando éste suponga un cambio en el momento dipolar de la molécula.

La técnica de reflectancia total atenuada (ATR) consiste en el registro de un espectro de IR mediante la técnica de reflectancia en la interfase entre un cristal dieléctrico con alto índice de refracción y la muestra. Una pequeña parte de la radiación es absorbida por la muestra, y por tanto, la cantidad de radiación reflejada es menor, es decir, está atenuada.

El registro del espectro de las nanopartículas de oro se realizó mediante FTIR-ATR en un intervalo de 600 a 4000 cm^{-1} en un espectrofotómetro de FTIR-8400S Shimadzu equipado con accesorio ATR de PIKE con un cristal de ZnSe. La preparación de muestra de las nanopartículas (B1) se llevó a cabo secando 1 mL de muestra a 50 °C en una estufa de vacío durante toda la noche y en el caso de los nanocilindros (AuNR_2), se llevó a cabo secando consecutivamente gotas de muestra sobre el cristal de ZnSe con ayuda de una lámpara infrarroja. Los espectros registrados son una media de 32 barridos con una resolución de 8 cm^{-1} para la muestra de nanopartículas y 2 cm^{-1} para la de nanocilindros.

2.2.5 Espectroscopia de Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR).

La espectroscopia de UV-Vis-NIR proporciona, en general, información acerca de las transiciones electrónicas de los electrones de valencia, pero en el caso de las nanopartículas, la utilidad de esta técnica reside en determinar la posición y forma de la banda del plasmón superficial ya que se relaciona con la morfología y tamaño de la nanopartícula, así como, con la dispersión de tamaños de la muestra.^{8,22}

El espectro de UV-Vis-NIR de las nanopartículas (B1) se llevó a cabo en tolueno, con un equipo Shimadzu UV-1800 entre 400 nm y 900 nm a una velocidad media con 1 nm de resolución. La cubeta empleada fue de cuarzo con un paso óptico de 1 mm. No se pudo registrar el espectro hasta 200 nm (UV), debido a la absorción de radiación UV por parte del tolueno.²³ El espectro de la muestra de nanocilindros AuNR_1 también fue registrado las mismas condiciones pero en medio acuoso.

El resto de los espectros de UV-Vis-NIR de los nanocilindros y semillas precursoras para las muestras AuNR_2 y AuNR_3, se registraron en agua con un equipo Shimadzu UV-2101PC entre 400 nm y 1100 nm a una velocidad media con 0,5 nm de resolución. La cubeta empleada fue de plástico con un paso óptico de 1 cm.

2.3 SÍNTESIS

A continuación se detalla el proceso experimental llevado a cabo para la obtención de nanopartículas de oro (B1) en tolueno (Figura 2.4). Toda la información sobre los reactivos empleados se ha detallado en la Tabla 2.1.

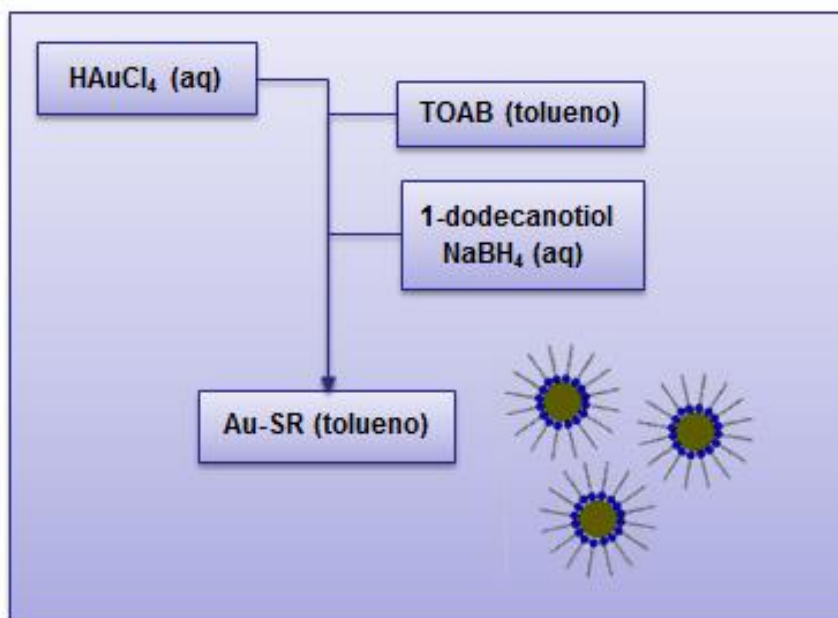


Figura 2.4.- Representación esquemática de la síntesis de nanopartículas de oro.

Se mezcló en un vaso de precipitados 30 mL de una disolución acuosa de ácido tetracloroaúrico(III) trihidrato (0,89 mmol, 0,3548 g) con una disolución de 80 mL de bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) en tolueno (3,99 mmol, 2,1872 g). La mezcla se agitó vigorosamente hasta que la disolución acuosa quedó incolora y la fase orgánica adquirió un color granate indicando la transferencia del ión AuCl_4^- de la fase acuosa a la orgánica. A continuación se separaron ambas fases y se añadieron 200 μL de 1-dodecanotiol (0,83 mmol) a la fase orgánica con agitación. Posteriormente se añadieron gota a gota y con agitación, 25 mL de una disolución acuosa de borohidruro sódico recién preparada (0,01 moles, 0,3860 g) y tras permanecer en agitación durante tres horas, el color de la disolución se volvió marrón. Después se separaron las fases en un embudo de decantación para finalmente conservar la fase orgánica. Seguidamente se redujo el volumen de dispersión de 70 a 10 mL en un rotavapor (Labo rota 300 resona) y se añadieron 400

mL de etanol (EtOH) para finalmente guardar en nevera. De esta manera, se consiguió la desestabilización de las nanopartículas. Una vez que las nanopartículas permanecieron 18 h en la nevera, la dispersión resultante se filtró con una placa filtrante nº 5 y el precipitado se lavó con EtOH. Después, el precipitado se redispersó en 10 mL de tolueno a los cuales se añadieron 400 mL de EtOH y se guardó en nevera durante 18 h otra vez. Consecutivamente, las nanopartículas se volvieron a filtrar y lavar de la misma manera, y finalmente, se dispersaron en 10 mL de tolueno. Las nanopartículas se guardaron a temperatura ambiente para su posterior caracterización.

A continuación se relata el proceso experimental llevado a cabo para la obtención de nanocilindros de oro en medio acuoso cuyo proceso experimental se encuentra resumido en la Figura 2.5. Toda la información sobre los reactivos empleados se ha detallado en la Tabla 2.1.

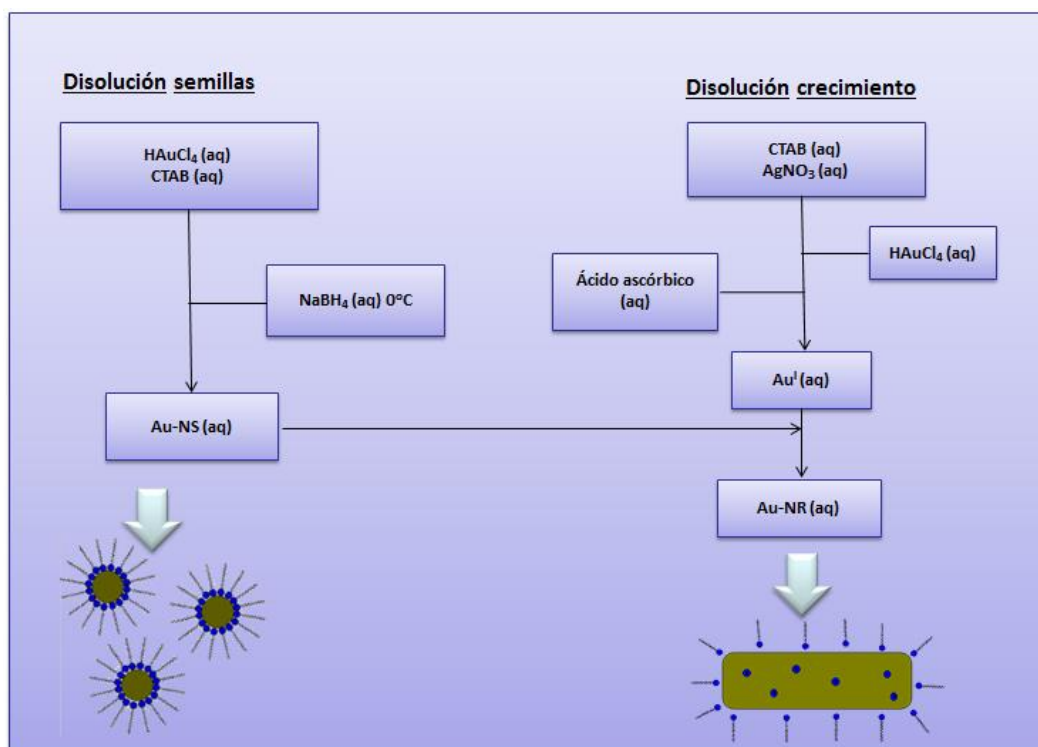


Figura 2.5.- Representación esquemática de la síntesis de nanocilindros de oro.

Inicialmente, se preparó una solución acuosa de semillas de Au⁰ a partir de la mezcla de una disolución de 5 mL de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)

($1 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,3464 g) con 5 mL de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2,5 \cdot 10^{-6}$ moles, $9,94 \cdot 10^{-4}$ g). A continuación, se añadieron con fuerte agitación 12 μL de una disolución de NaBH_4 ($6 \cdot 10^{-6}$ moles, $2,3 \cdot 10^{-4}$ g) recién preparada y a 0 °C. Finalmente se dejó agitando dos minutos y se dejaron reposar a 25 °C. La disolución adquirió un color amarillo pardo. Mientras reposaban las semillas, se preparó la disolución de crecimiento con 5 mL de CTAB ($1 \cdot 10^{-3}$ mol, 0,3464 g) a la cual se añadieron 20 μL de una disolución de AgNO_3 ($8 \cdot 10^{-7}$ mol, $1,36 \cdot 10^{-4}$ g) y 5 mL de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 10^{-6}$ moles, $2 \cdot 10^{-3}$ g). En este punto la disolución tenía un color amarillo pardo. Después, se añadieron con fuerte agitación 70 μL de una disolución de ácido ascórbico ($5,6 \cdot 10^{-6}$ moles, $9,9 \cdot 10^{-4}$ g) quedando la disolución incolora.

Finalmente se adicionaron a 27-30 °C, 12 μL de la disolución de semillas a la disolución de crecimiento y se dejó en agitación durante 20 minutos. Tras estos minutos los nanocilindros se guardaron en nevera durante 24 horas. Para purificar la muestra se centrifugó a 14.000 rpm durante 40 minutos retirando el sobrenadante y redispersando en agua. Esta operación se repitió tres veces, y finalmente, los nanocilindros purificados se redispersaron en agua. La muestra así obtenida se denominó AuNR_1.

Posteriormente se sintetizaron más muestras de nanocilindros con el mismo procedimiento experimental que el de la muestra AuNR_1, pero se variaron algunos parámetros con el objetivo de observar que efectos producía en la morfología de las nanopartículas dicha variación. A parte de estas modificaciones, se redujo el tiempo de centrifugación en los lavados con el objetivo de realizar una criba de tamaños. A continuación en la Tabla 2.2 se resumen las condiciones de síntesis de todas las muestras de nanocilindros sintetizadas:

Tabla 2.2 .- Resumen de las condiciones de síntesis de las diferentes muestras de nanocilindros de oro.

<i>AuNR_1</i>	<i>SEMILLAS</i>		<i>CRECIMIENTO</i>	
<i>Reactivos</i>	<i>moles</i>	<i>Volumen (mL)</i>	<i>moles</i>	<i>Volumen (mL)</i>
CTAB	10^{-3}	5	10^{-3}	5

HAuCl ₄	$2,5 \cdot 10^{-6}$	5	$5 \cdot 10^{-6}$	5
NaBH ₄	$6 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$
Ac. Ascórbico	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$70 \cdot 10^{-6}$
AgNO ₃	$8 \cdot 10^{-7}$	$20 \cdot 10^{-6}$
Adición (μL)	12	
24 horas de crecimiento				
<i>AuNR_2</i>	<i>SEMILLAS</i>		<i>CRECIMIENTO</i>	
<i>Reactivos</i>	<i>moles</i>	<i>Volumen (mL)</i>	<i>moles</i>	<i>Volumen (mL)</i>
CTAB	$2 \cdot 10^{-3}$	10	$2 \cdot 10^{-3}$	10
HAuCl ₄	$5 \cdot 10^{-6}$	10	10^{-5}	10
NaBH ₄	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$24 \cdot 10^{-6}$
Ac. Ascórbico	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$140 \cdot 10^{-6}$
AgNO ₃	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$40 \cdot 10^{-6}$
Adición (μL)	24	
24 horas de crecimiento				
<i>AuNR_3</i>	<i>SEMILLAS</i>		<i>CRECIMIENTO</i>	
<i>Reactivos</i>	<i>moles</i>	<i>Volumen (mL)</i>	<i>moles</i>	<i>Volumen (mL)</i>
CTAB	10^{-3}	10	$2 \cdot 10^{-3}$	10
HAuCl ₄	$2,5 \cdot 10^{-6}$	10	10^{-5}	10
NaBH ₄	$6 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$
Ac. Ascórbico	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$140 \cdot 10^{-6}$
AgNO ₃	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$40 \cdot 10^{-6}$
Adición (μL)	24	
24 horas de crecimiento				
<i>AuNR_4</i>	<i>SEMILLAS</i>		<i>CRECIMIENTO</i>	
<i>Reactivos</i>	<i>moles</i>	<i>Volumen (mL)</i>	<i>moles</i>	<i>Volumen (mL)</i>
CTAB	$2 \cdot 10^{-3}$	10	$2 \cdot 10^{-3}$	10
HAuCl ₄	$5 \cdot 10^{-6}$	10	10^{-5}	10

NaBH ₄	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$24 \cdot 10^{-6}$
Ac. Ascórbico	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$140 \cdot 10^{-6}$
AgNO ₃	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$40 \cdot 10^{-6}$
Adición (μL)	24	
48 horas de crecimiento				
<i>AuNR_5</i>	<i>SEMILLAS</i>		<i>CRECIMIENTO</i>	
<i>Reactivos</i>	<i>moles</i>	<i>Volumen (mL)</i>	<i>moles</i>	<i>Volumen (mL)</i>
CTAB	10^{-3}	10	$2 \cdot 10^{-3}$	10
HAuCl ₄	$2,5 \cdot 10^{-6}$	10	10^{-5}	10
NaBH ₄	$6 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$
Ac. Ascórbico	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$140 \cdot 10^{-6}$
AgNO ₃	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$40 \cdot 10^{-6}$
Adición (μL)	24	
48 horas de crecimiento				

La muestra AuNR_2 fue una réplica de la AuNR_1 con el doble de cantidad de reactivos manteniendo la concentración final en disolución para conseguir obtener una dispersión el doble de concentrada tras los lavados. Con las síntesis de las muestras AuNR_3 , AuNR_4 y AuNR_5 se pretendía obtener nanocilindros más largos; en el caso de AuNR_3 mediante la adición de la mitad de semillas que AuNR_1 y AuNR_2, mientras que con la síntesis de AuNR_4 y AuNR_5 el objetivo era aumentar el tiempo de crecimiento de las semillas hasta 48 h.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras sintetizadas.

3.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Con el objetivo de determinar la estructura y morfología se capturaron micrografías por TEM tanto de las nanopartículas como de los nanocilindros. A su vez, para los

nanocilindros (AuNR_1-3), se realizó un análisis de la composición química de las muestras por espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX). De esta manera, comparando el difractograma de Rayos X del Au (ficha PDF nº 01-1172) con el patrón de difracción de electrones de las muestras (Figura 3.1), se ha podido confirmar que todas ellas son nanocilindros de oro con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ ($a=4,069 \text{ \AA}$).

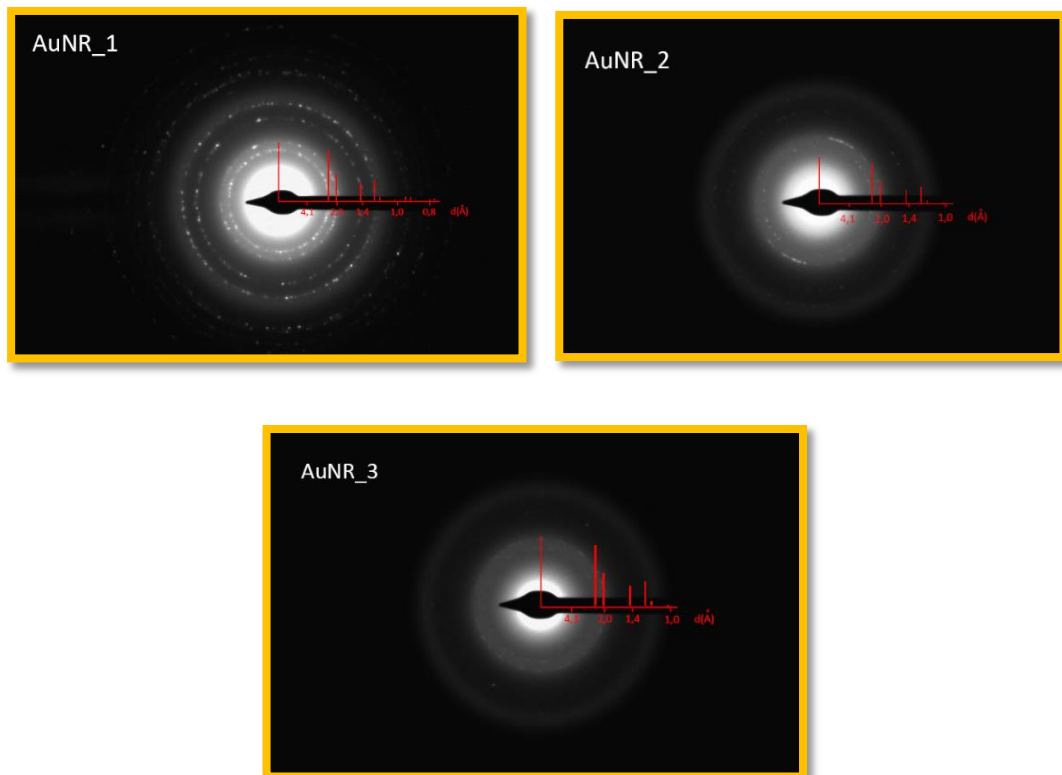


Figura 3. 1.- Imágenes de TEM del patrón de difracción de electrones de las muestras AuNR_1, AuNR_2, AuNR_3.

La morfología y distribución de tamaños de las nanoestructuras obtenidas pueden observarse en la Figura 3.2 para la muestra de nanopartículas de oro B1 y en la Figura 3.3 para las muestras de nanocilindros AuNR_1-5 respectivamente. El ajuste de la distribución de tamaños se realizó con un ajuste gaussiano con un error permitido del 0,1 %.

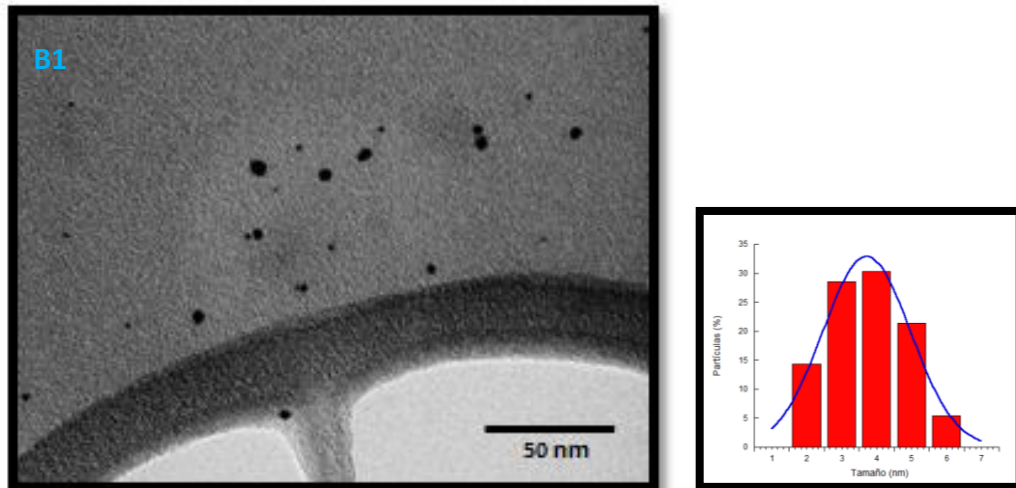
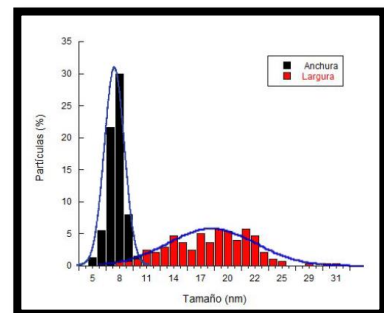
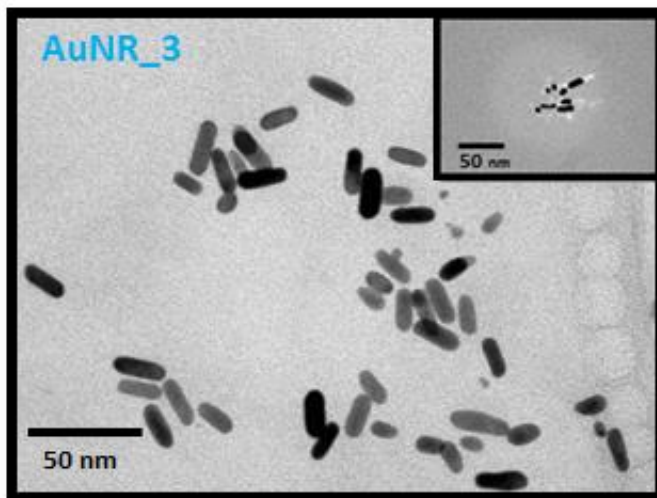
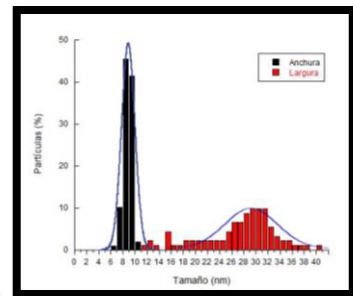
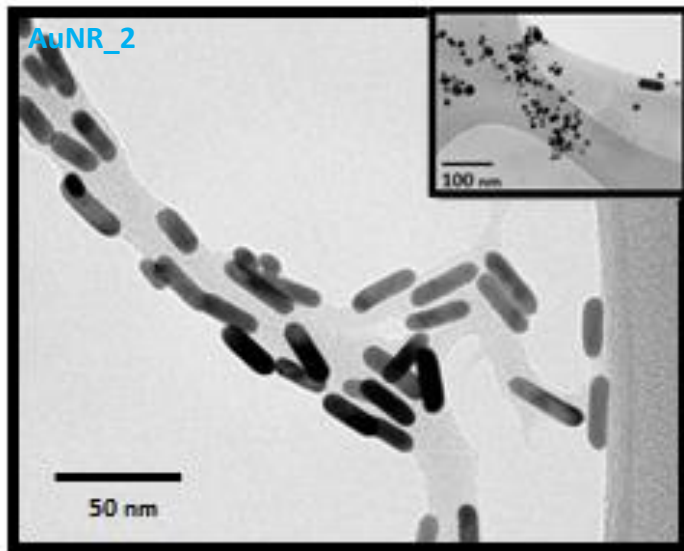
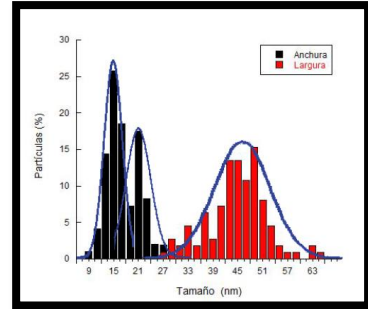
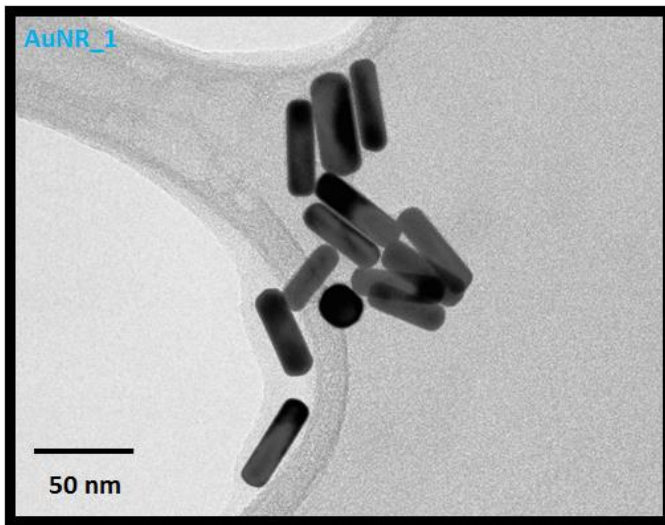


Figura 3. 2.- Imágenes de TEM nanopartículas de oro (B1) y su distribución de tamaños.

Tal y como se observa en la Figura 3.2 las nanopartículas de la muestra B1, muestran apariencia esférica. Estas nanopartículas se muestran muy dispersas, y presentan un tamaño que varía aproximadamente entre 1 y 6 nm, con un diámetro medio de $3,7 \pm 1,5$ nm. Como se puede observar, debido a la alta polidispersidad de la muestra, la incertidumbre asociada al diámetro es muy grande (40 %). Cabe resaltar que las nanopartículas menores de 2 nm fueron difíciles de medir y su medida tenía bastante error.

La representación de los resultados obtenidos por TEM de las síntesis de nanocilindros AuNR_1, AuNR_2, AuNR_3, AuNR_4 y AuNR_5, así como sus distribuciones de tamaño asociadas, aparecen recogidas en la Figura 3.3. Además para las muestras AuNR_2 y AuNR_3 se realizaron micrografías de las semillas precursoras para observar su morfología y, concretamente, para ratificar que las semillas precursoras presentasen morfología esférica.



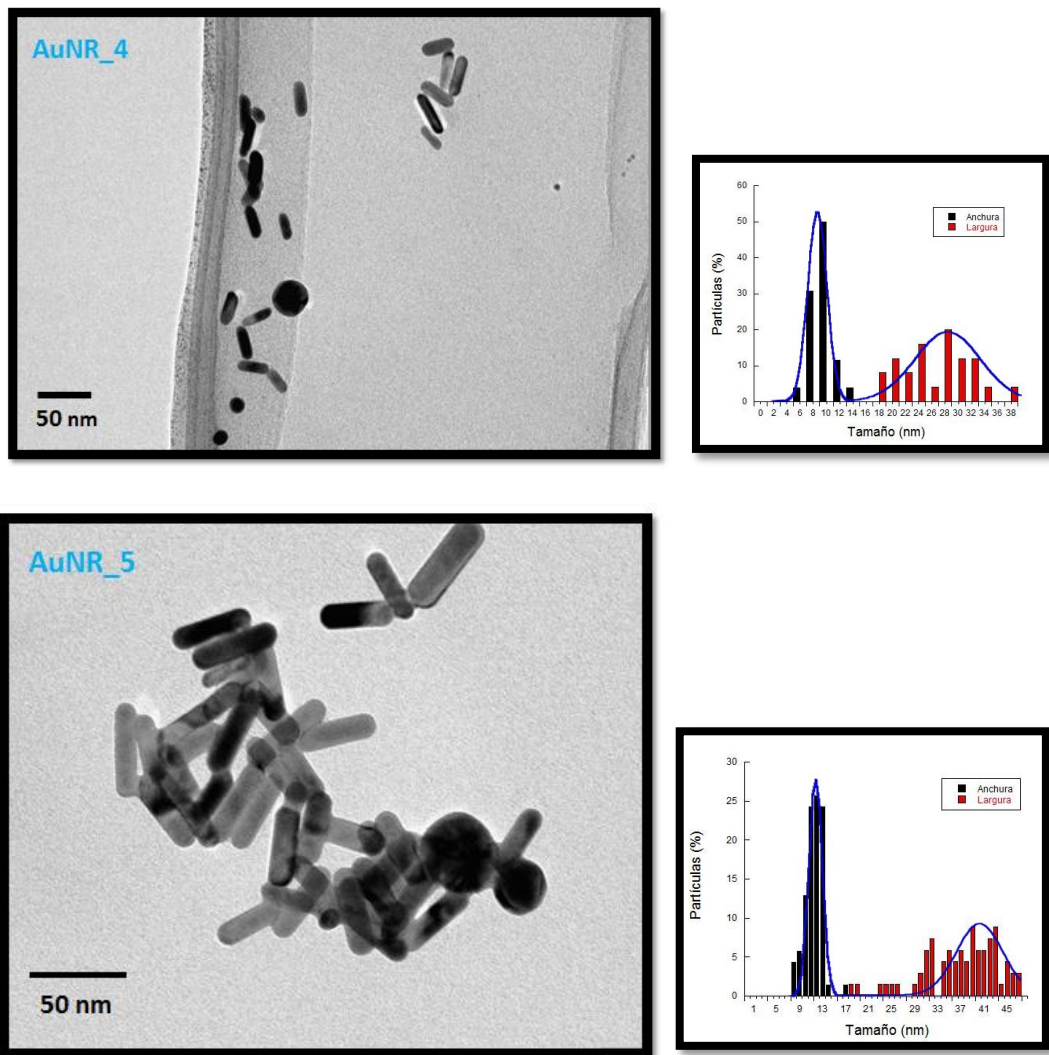


Figura 3.3.- Imágenes de TEM de nanocilindros de oro y sus respectivas distribuciones de tamaños. De arriba abajo AuNR_1, AuNR_2, AuNR_3, AuNR_4 y AuNR_5. En el caso de AuNR_2 y AuNR_3 se adjunta una micrografía de las semillas precursoras en el recuadro superior derecho.

Observando la Figura 3.3 para la muestra AuNR_1, se puede confirmar que la apariencia de las nanopartículas es cilíndrica. A diferencia de las nanopartículas B1, éstos nanocilindros, se encuentran en pequeños aglomerados, y además, hay presencia de algunas partículas cúbicas y otras de tipo esferoidal. Los nanocilindros, tienen una longitud media situada en 46 ± 6 nm mientras que la anchura media es bimodal, cuyos valores medios se sitúan en 15 ± 3 nm y 21 ± 2 nm respectivamente. Para el cálculo de la relación de aspecto de estos nanocilindros se realizó la media aritmética de las dos poblaciones de anchuras, obteniéndose una relación de aspecto de 2,6.

Observando las semillas precursoras de la muestra AuNR_2, éstas presentan en su mayoría morfología esférica, con un tamaño muy variable que ronda desde los 2 y 3 nm hasta los 40 nm. Además de las nanopartículas, también se ha detectado la presencia de algunos nanocilindros de manera muy aislada.

En la muestra AuNR_2, se observa que los nanocilindros se encuentran más dispersos que en la muestra AuNR_1. La anchura de éstos varía entre 6 y 9 nm con una media de 8 ± 1 nm, y la largura entre 10 y 40 nm con una longitud media de 29 ± 4 nm. Además de estos nanocilindros, también hay alguna nanopartícula aislada de diferentes tamaños, desde 2 y 3 nm hasta los 30 nm. Teniendo en cuenta que las semillas precursoras de AuNR_2 son nanopartículas de este orden de tamaño, se puede pensar que estas nanopartículas pueden ser efectivamente, semillas que hayan quedado sin crecer. Finalmente, la relación de aspecto calculada para estos nanocilindros es de 3,6.

Las semillas precursoras de la muestra AuNR_3 son nanopartículas cuyo tamaño varía entre los 3 y los 25 nm para las nanopartículas más grandes, y además, también hay nanocilindros con longitudes que varían desde los 10 hasta los 50 nm y anchuras entre 6 y 12 nm.

En los resultados de TEM de la muestra AuNR_3 se observan nanocilindros con un tamaño entre 7 y 30 nm con una media de 18 ± 6 nm de longitud y una anchura entre 5 y 8 nm con una media de 7 ± 1 nm. También hay presencia de algunas nanopartículas con tamaños muy diferentes entre 2 y 40 nm y al igual que para la muestra AuNR_2, la presencia de éstas nanopartículas puede atribuirse a la semillas precursoras que hayan quedado sin crecer. En la distribución de tamaño obtenida para la muestra de nanocilindros AuNR_3 al igual que para la muestra AuNR_2, también se observa mayor homogeneidad en la anchura que en la longitud, y la relación de aspecto obtenida para estos nanocilindros es de 2,6.

Los resultados obtenidos indican que el volumen de dispersión, puede ser un parámetro a tener en cuenta a la hora de considerar el crecimiento de los nanocilindros, ya que tanto en la muestra AuNR_3 como en la muestra AuNR_2 los

nanocilindros se encuentran más dispersos que en la muestra AuNR_1. Con respecto a AuNR_2, los nanocilindros de AuNR_3 tienen una menor relación de aspecto ya que a pesar de tener anchuras parecidas, la longitud media es aproximadamente 10 nm menor, lo cuál es un hecho sorprendente ya que en la síntesis se adicionaron la mitad de semillas que para la muestra AuNR_2, y por tanto se esperaba el resultado contrario, nanocilindros más largos. No obstante, en vista de la mayor dispersión en la longitud de los nanocilindros de AuNR_3 con respecto a AuNR_2, este resultado podría deberse a que el precursor de oro presente en la disolución de crecimiento, en lugar de elongar las semillas añadidas, se haya invertido en la formación y crecimiento de nuevos núcleos.

En la muestra AuNR_4 se observan nanocilindros con un tamaño entre 18 y 40 nm cuya media es de 26 ± 7 nm de longitud y una anchura entre 8 y 14 nm con una media de $9,5 \pm 1,7$ nm. También hay un cantidad relevante de nanopartículas con tamaños muy diferentes desde 1 y 2 nm hasta los 12 y 30 nm (Figura 3.4):

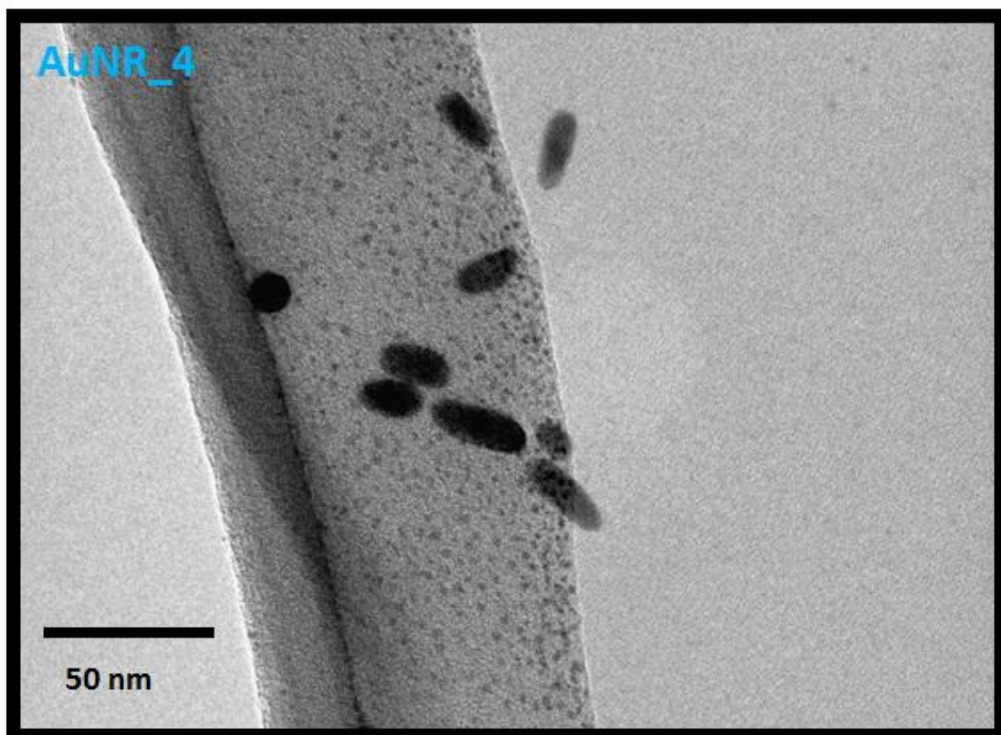


Figura 3.4.-Imagen de TEM de las nanopartículas presentes en la muestra AuNR_4.

Por otra parte, en la distribución de tamaño obtenida para la muestra de nanocilindros AuNR_4 se observa, en comparación con AuNR_2, que hay un aumento de la anchura mientras que, sorprendentemente, la longitud fue menor. Este resultado a priori incongruente, podría justificarse debido a la abundante presencia de nanopartículas, indicando que el precursor en lugar de crecer los nanocilindros, por alguna razón se empleó en crecer nuevos núcleos. En este caso también se observa mayor homogeneidad en la anchura que en la longitud, y la relación de aspecto obtenida para estos nanocilindros es de 2,6.

En los resultados de TEM de la muestra AuNR_5 se observan nanocilindros con un tamaño entre 20 y 50 nm con una media de 39 ± 7 nm de largura y una anchura entre 8 y 15 nm con una media de 12 ± 2 nm. También hay presencia de algún cubo aislado. En la distribución de tamaño obtenida para esta muestra, se observa en comparación con AuNR_3, que hay un aumento tanto en la anchura como en longitud, lo cual podría indicar que a mayor tiempo de reposo a bajas temperaturas, mayor crecimiento de los nanocilindros. En este caso, tanto la longitud como la anchura tienen alta polidispersidad, y la relación de aspecto obtenida para estos nanocilindros es de 3,2.

3.2 DIFUSIÓN DINÁMICA DE LUZ (DLS)

La técnica de difusión dinámica de la luz sirvió para complementar los resultados ofrecidos por TEM. Con ella, se pudo realizar una estimación del diámetro hidrodinámico de las nanopartículas de oro (B1). Así mismo, con el mismo equipo también se pudo estudiar la estabilidad de los nanocilindros en disolución acuosa midiendo el potencial Zeta de éstos.

La estimación del diámetro hidrodinámico de la muestra B1 se encuentra representada en la Figura 3.5.

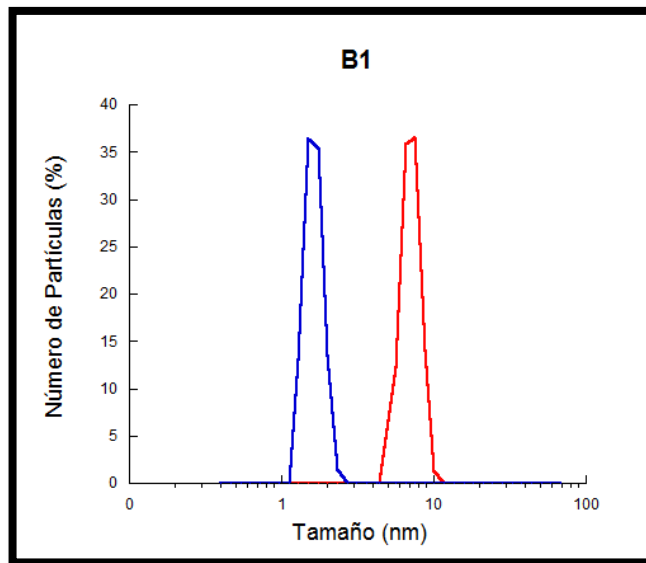


Figura 3.5.- Distribución del diámetro hidrodinámico de la muestra B1.

Los resultados representados en la Figura 3.5 se corresponden con dos medidas de la muestra B1, y como se puede apreciar, debido a la alta polidispersibilidad de la muestra, no se consideró oportuno realizar una media de ambas medidas (1,6 nm y 7,1 nm).

El diámetro hidrodinámico debería ser mayor que el diámetro medido por TEM, lo cual no se cumple para la primera de las medidas, pero teniendo en cuenta que las nanopartículas menores de 2 nm son difícilmente visibles por TEM, una posible explicación a la presencia de estas poblaciones podría ser que hubiese en la muestra nanopartículas menores al nanómetro que hayan pasado desapercibidas por TEM pero no por DLS. Sin embargo, la señal correspondiente a la segunda medida (7,1 nm), sí que puede deberse al diámetro hidrodinámico correspondiente a las nanopartículas referidas por TEM cuyo diámetro medio es de 3,7 nm (Figura 3.2), ya que el recubrimiento orgánico (1-dodecanotiol) debería aumentar el diámetro aproximadamente 3,4 nm de manera que el diámetro hidrodinámico teórico (TEM y ligando) es 7,1 nm. Por tanto, esta segunda medida si está en consonancia con lo datos del TEM para la muestra B1.

Los valores de potencial Zeta registrados para las muestras AuNR_2 y AuNR_3 recogidos en la Tabla 3.1 muestran que los nanocilindros son estables en disolución

acuosa ya que superan el valor umbral de estabilidad ($Pz > |20|$ mV). Además de esto, se puede observar que ambos valores son positivos como cabía esperar puesto que el surfactante, CTAB, es una sal de amonio con carga formal 1+.

Tabla 3.1.- Valor medio de tres medidas del potencial Zeta en medio acuoso y su desviación estándar para las muestras AuNR_2 y AuNR_3.

Muestra	Potencial Z (mV)
AuNR_2	$39,8 \pm 3,2$
AuNR_3	$43,7 \pm 2,7$

3.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Para determinar el grado de recubrimiento de materia orgánica de las nanopartículas y su estabilidad térmica, se realizó una termogravimetría. El termograma obtenido se puede observar en la Figura 3.6:

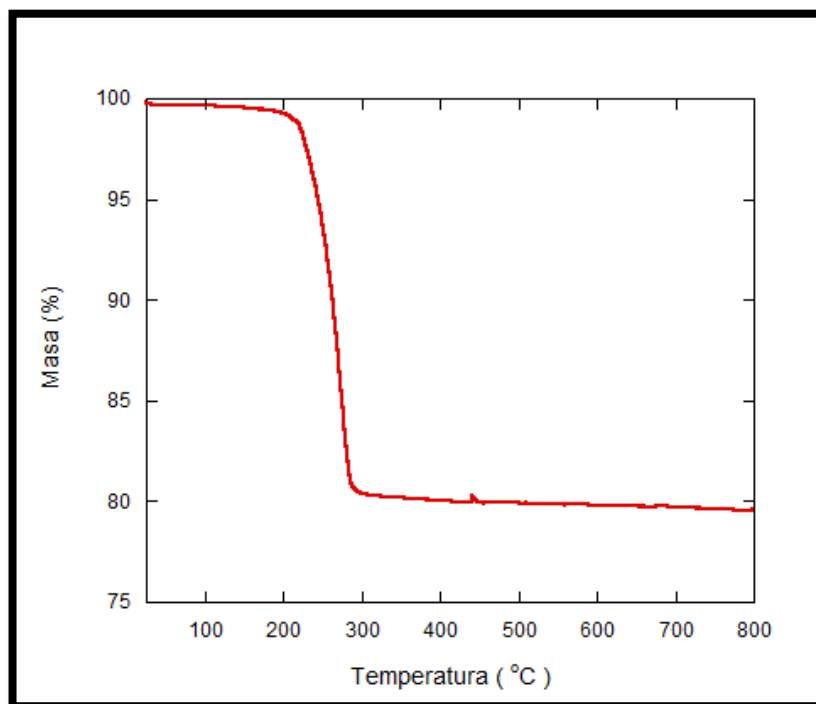


Figura 3.6.-Termograma de las nanopartículas de oro (B1).

En el termograma se observa una pérdida de trazas entre 25 °C y 200 °C que se puede relacionar con el tolueno (110-111 °C) que pudiese haber quedado adsorbido en la muestra. A partir de este punto se puede apreciar una acusada pérdida de

masa del 18,9 % al aumentar la temperatura de 200 °C a 290 °C, la cual se puede identificar con la descomposición del 1-dodecanotiol. Finalmente se observa que la muestra a partir de 300 °C es altamente estable hasta los 800 °C. El relativo alto porcentaje de materia orgánica que presentan las nanopartículas como recubrimiento, justifica el hecho de que en las imágenes del TEM (Figura 3.2) se observe que están dispersas.

3.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR-ATR)

El espectro de FTIR-ATR de la muestra de nanopartículas de oro, y el espectro del 1-dodecanotiol puro, fueron registrados para confirmar la presencia del ligando en las nanopartículas (Figura 3.7).

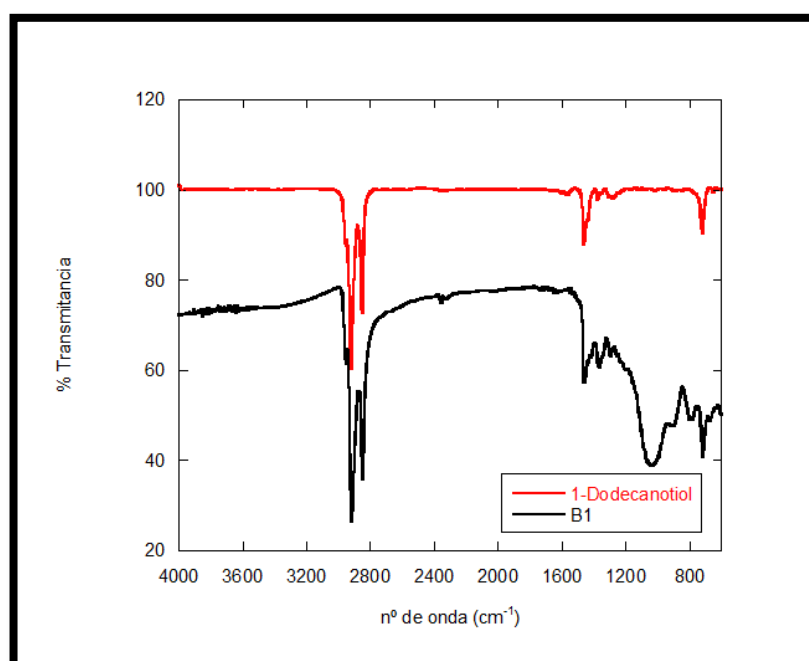


Figura 3.7.- Espectro FTIR-ATR del 1-dodecanotiol en rojo, y nanopartículas de oro (B1) en negro.

Se pudo observar que ambos espectros (Figura 3.7) presentan bandas comunes a 3000 cm^{-1} y 2840 cm^{-1} que se relacionan con las vibraciones de tensión del enlace C-H y a 700 cm^{-1} identificada con la vibración de tensión del enlace C-S. Con respecto a la banda que aparece sobre 1400 cm^{-1} , ésta se debe a la flexión de los grupos metileno, así como con la flexión asimétrica del grupo metilo.²⁴ En conclusión, los espectros IR pueden confirmar que el 1-dodecanotiol se encuentra coordinado con

las nanopartículas de oro. Se observó también que en el espectro de las nanopartículas (B1) aparecía una intensa banda a 1040 cm^{-1} , que no aparecía en el espectro del ligando puro, y como el enlace Au-S no tiene carácter de sulfuro de oro, podría tratarse de la vibración de tensión del enlace Si-O proveniente de impurezas de la placa filtrante.^{17,24,25}

A su vez, también se registró tanto el espectro de FTIR-ATR de la muestra AuNR_2 de nanocilindros de oro como del CTAB puro para ratificar la presencia del surfactante (CTAB) en el producto final. Ambos espectros quedan recogidos en la Figura 3.8:

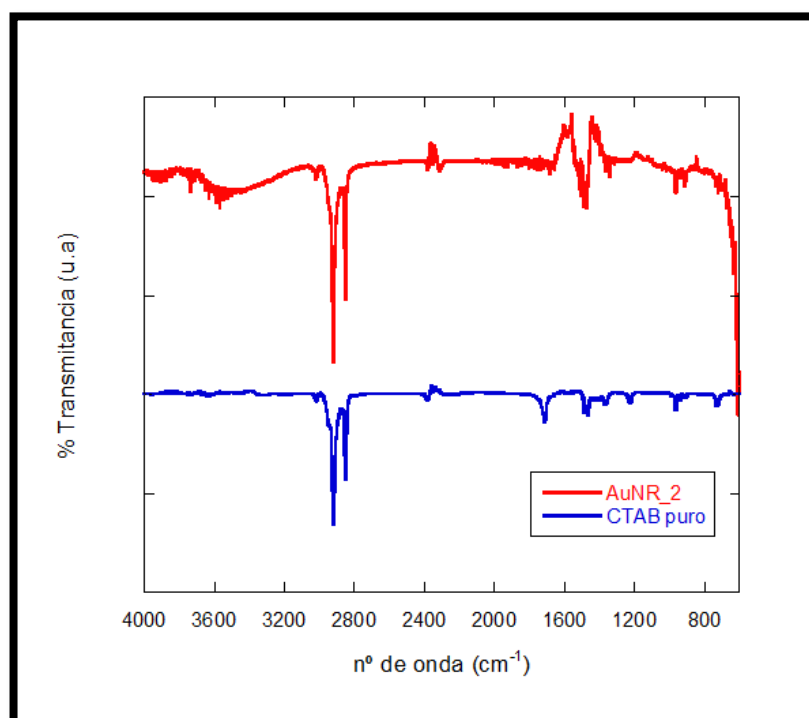


Figura 3.8.- Espectro FTIR de AuNR_2 y CTAB puro.

El espectro del CTAB puro muestra la presencia de dos bandas intensas a 2914 y 2848 cm^{-1} típicas de las vibraciones de tensión del enlace C-H que también aparecieron en el espectro de la muestra AuNR_2. Además de esto, se pueden observar en ambos espectros la presencia de diversas bandas en torno a 1470 y 1350 cm^{-1} , que se pueden asociar con la vibración de tensión del enlace C-N y con la flexión de los grupos metileno, así como con la flexión asimétrica del grupo metilo.²⁴ En conclusión, se observó que ambos espectros presentaban bandas

comunes, con lo que se pudo asegurar la presencia del CTAB en la superficie de los nanocilindros de oro.

3.5 ESPECTROSCOPIA DE UV-Vis-NIR (UV-Vis-NIR)

A fin de estudiar las propiedades ópticas de las nanopartículas y los nanocilindros de oro, se registró el espectro de UV-Vis-NIR de las mismas.

En la Figura 3.9, se puede observar que la posición del plasmón de resonancia (SPR) en el caso de las nanopartículas de oro (B1) se encuentra en torno a 500 nm. El hecho de que este máximo no se muestre bien definido y sea bastante ancho, se puede relacionar con un tamaño de nanopartícula muy pequeño, ya que al disminuir el tamaño de partícula aumenta la anchura de la banda plasmónica.^{8,13} Además, en el espectro se observa que la absorción va aumentando al disminuir la longitud de onda debido por un lado a una mayor difusión de luz de los electrones superficiales de las nanopartículas a longitudes de onda más cortas, y por otro a transiciones interbanda de los electrones d.^{13,22}

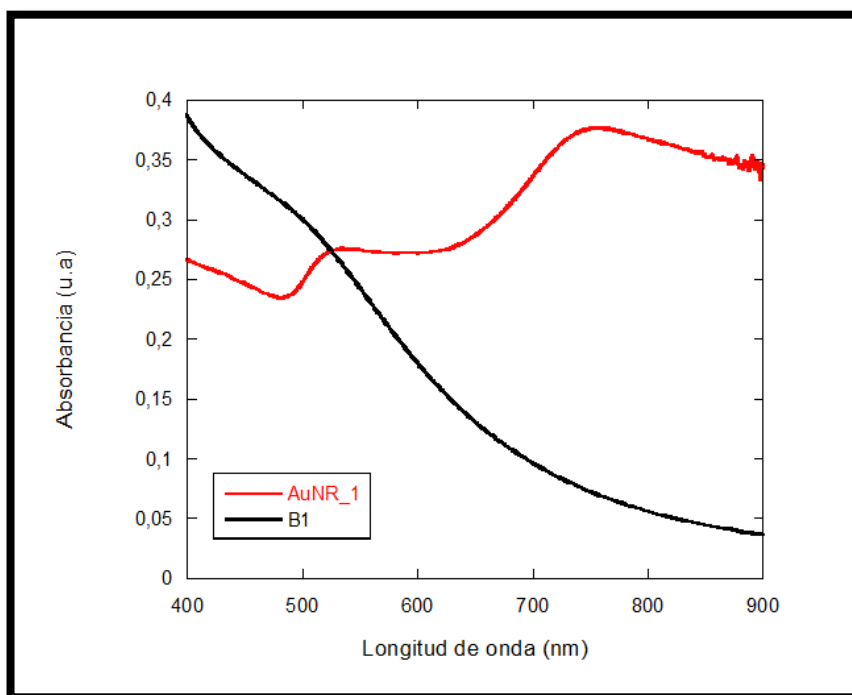


Figura 3.9.- Espectro UV-Vis-NIR de las muestras AuNR_1 y B1. En rojo se representan los nanocilindros mientras que en negro se representan las nanopartículas de oro.

Así mismo, en la Figura 3.9 también se muestra el espectro de UV-Vis-NIR de los nanocilindros (AuNR_1) donde se puede observar la presencia de dos bandas plasmónicas cuyos máximos de absorción se sitúan a 534 y 758 nm. Estas bandas plasmónicas son anchas lo cual podría estar relacionado con la existencia de agregados. El máximo de 534 nm se puede relacionar con la oscilación de los electrones superficiales a lo largo del eje transversal del nanocilindro (TSPR), así como con la absorción por parte de las semillas que hubieran quedado sin crecer, mientras que el máximo situado a mayor longitud de onda se puede asociar con la oscilación de los electrones superficiales libres a lo largo del eje longitudinal de los nanocilindros (LSPR). Es bien sabido que la posición de este máximo depende de manera muy acusada de la relación de aspecto, de manera que si este aumenta, el plasmón se desplaza hacia longitudes de onda mayores (hacia el infrarrojo).^{21,26} En este caso la relación de aspecto que muestran los datos del TEM es de 2,6.

En las Figura 3.10 y 3.11, se encuentran representados los espectros de UV-Vis-NIR de las muestras AuNR_2 y AuNR_3 junto con las dispersiones de las semillas precursoras respectivamente.

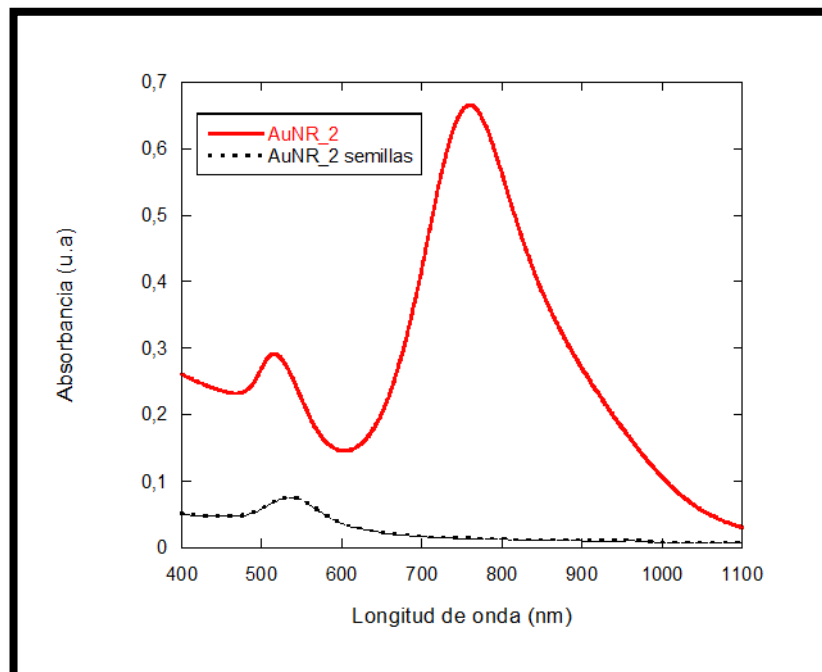


Figura 3.10.- Espectro UV-Vis-NIR de la muestra AuNR_2. En rojo se representan los nanocilindros mientras que en negro punteado se representan las semillas precursoras de AuNR_2.

Los espectros registrados de la muestra y semillas de AuNR_2, muestran en el caso de los nanocilindros (AuNR_2) dos bandas plasmónicas situadas a 516 nm y 760 nm en lugar de uno como en el caso de las semillas situado a 537 nm. El máximo de 516 nm se puede asociar con el TSPR, la resonancia multipolar del nanocilindro así como también resonancias dipolares de las nanopartículas residuales, como por ejemplo las semillas que quedaron sin crecer observadas en las imágenes del TEM (Figura 3.3), mientras que el máximo situado a mayor longitud de onda se puede relacionar con el LSPR²⁶.

Para la muestra AuNR_3, los espectros presentan, en el caso de los nanocilindros (AuNR_3), dos bandas plasmónicas situadas a 513 nm y 733 nm, de los cuales la banda a 513 nm se puede relacionar con el TSPR, la resonancia multipolar del nanocilindro y las resonancias dipolares de las semillas que quedaron sin crecer observadas en las micrografías del TEM. La banda situada a mayor longitud de onda (733 nm) se puede asociar el LSPR²⁶.

Sorprendentemente, el espectro de las semillas de la muestra AuNR_3 muestra tres bandas cuyos máximos se sitúan a 520 nm, 683 nm y 978 nm. No obstante, debido a que en el TEM (Figura 3.3) se observaron tanto nanopartículas como nanocilindros, se podría concluir que la banda a 520 nm puede ser debida al SPR de las nanopartículas residuales, mientras que la banda de 683 nm y 978 nm se podrían atribuir al TSPR y LSPR de los nanocilindros respectivamente.

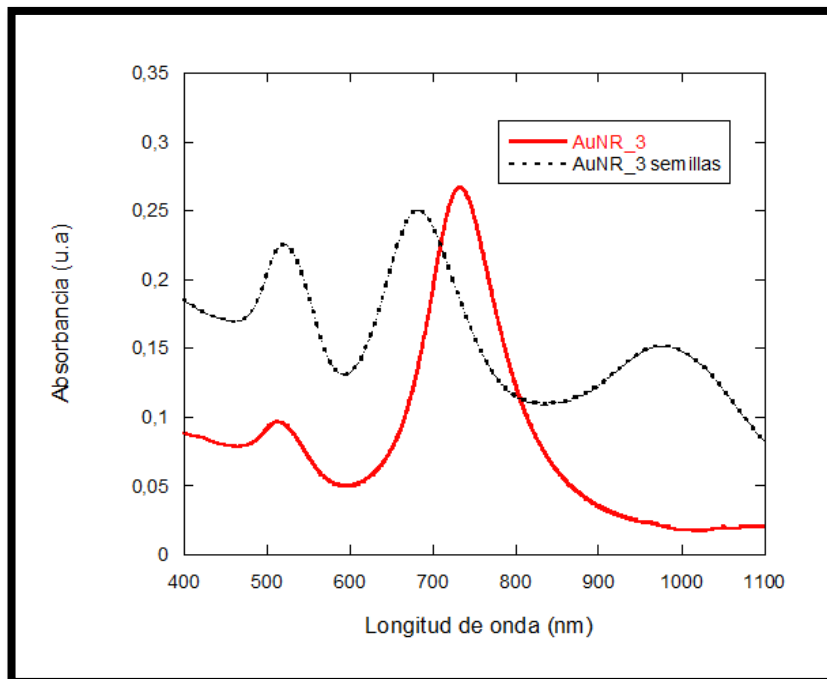


Figura 3.11.- Espectro UV-Vis-NIR de la muestra AuNR_3. En rojo se representan los nanocilindros mientras que en negro punteado se representan las semillas de AuNR_3.

En la Figura 3.12 se encuentran registrados los espectros UV-Vis-NIR de las muestras AuNR_4 y AuNR_5. Para la muestra AuNR_4, se observan dos bandas plasmónicas situadas a 514 nm y 758 nm, de los cuales la banda a 514 nm se puede asociar con el TSPR, la resonancia multipolar del nanocilindro y las resonancias dipolares de las semillas que hubieran podido quedar sin crecer. La banda situada a mayor longitud de onda (758 nm) se puede asociar una vez más con el LSPR.²⁶

Para la muestra AuNR_5, se observaron dos bandas plasmónicas situadas a 511 nm y 752 nm. La banda situada a 511 nm puede asociar con el TSPR, la resonancia multipolar del nanocilindro y las resonancias dipolares de las semillas que hubieran podido quedar sin crecer. La banda situada a mayor longitud de onda (752 nm) se puede relacionar con el LSPR.²⁶

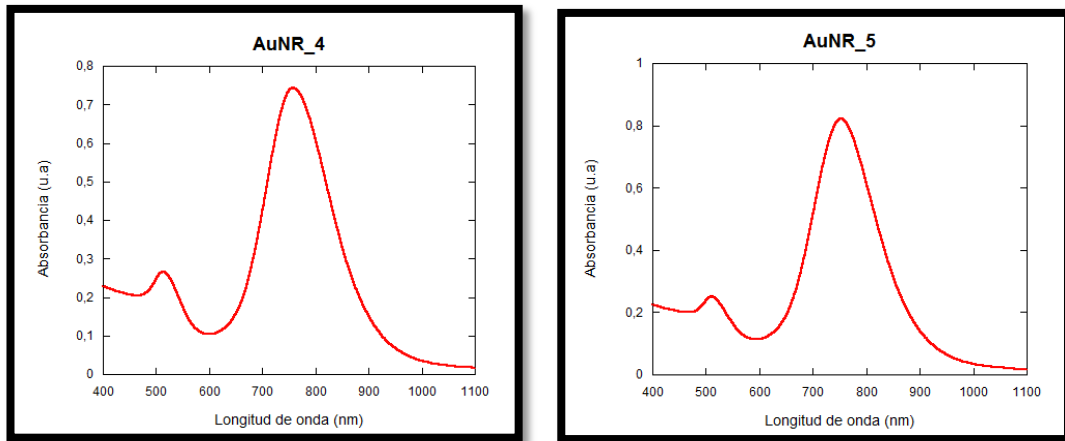


Figura 3.12.- Espectros UV-Vis-NIR de las muestras AuNR_4 y AuNR_5.

Finalmente a modo de resumen, en la Tabla 3.2 y Figura 3.13 se recogen las bandas de absorción UV-Vis-NIR y las longitudes de onda de los máximos de absorción de los plasmones superficiales para de las muestras AuNR_2-5, respectivamente:

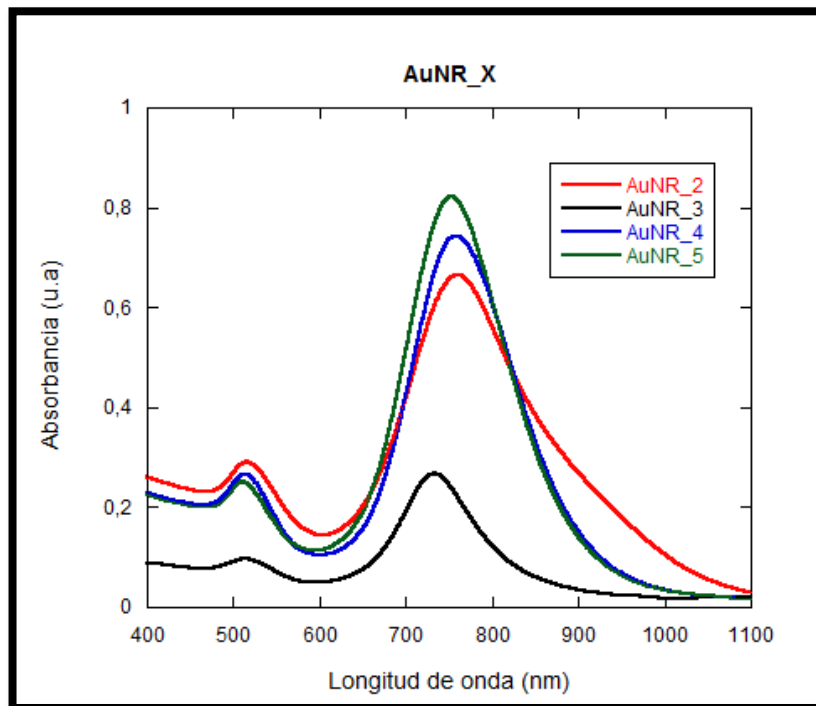


Figura 3.13.- Espectro UV-Vis-NIR de las muestras AuNR_2-AuNR_5.

Tabla 3.2..- Resumen de las posiciones de los SPR, TSPR y LSPR de las diferentes muestras sintetizadas.

<i>Muestra</i>	<i>Posición de la banda plasmónica (nm)</i>		
	<i>SPR</i>	<i>TSPR</i>	<i>LSPR</i>
B1	500	----	----
AuNR_1	----	534	758
AuNR_2	----	516	760
AuNR_2 semillas	537	----	----
AuNR_3	----	513	733
AuNR_3 semillas	520	683	978
AuNR_4	----	514	758
AuNR_5	----	511	752

Observando los espectros UV-Vis-NIR registrados en las Figuras 3.9-3.13 y los datos recogidos en la Tabla 3.2 , se pudieron obtener varias conclusiones. La primera de ellas es que, efectivamente tal y como se esperaba, la muestra B1 y las semillas de AuNR_2 únicamente presentan una banda plasmónica alrededor de 500 nm lo cuál es propio de nanopartículas esféricas, mientras que en el caso de las semillas de AuNR_3, se observan 3 bandas. Esto puede deberse como ya se ha comentado a que en estas semillas había presencia tanto de nanopartículas como nanocilindros (Figura 3.3), y por tanto, la banda plasmónica situada a 520 nm se relacionó con la oscilación de los electrones superficiales de las nanopartículas y las bandas situadas a 683 y 978 nm con el TSPR y LSPR de los nanocilindros respectivamente. A su vez, también se observa que, en general para las muestras AuNR_2-5, el TSPR aparece en longitudes de onda muy similares, lo cual podría deberse a que las anchuras son muy similares. Únicamente se desvía el TSPR de la muestra AuNR_1 que aparece a mayor longitud de onda debido a que los nanocilindros presentan una anchura mayor.

En la Figura 3.14, queda representada la relación de aspecto frente a la longitud de onda del LSPR de los nanocilindros de las muestras AuNR_2, 3 y 5. Ésta parece mostrar la existencia de una dependencia lineal entre ambos parámetros en buen acuerdo con experimentos anteriores.²⁷ Cabe resaltar que, en este ajuste se excluyó

la muestra AuNR_4 debido que no se ajustaba bien a este modelo. La razón es que presenta una relación de aspecto (2,7) menor de la que debería en función de la posición a la que aparece el LSPR (758 nm). Según este ajuste, la longitud de onda del LSPR debería estar en torno a 736 nm, sin embargo ésta muestra un desplazamiento hacia el NIR. Esta desviación podría deberse a que debido a la baja concentración de nanocilindros en la muestra, los datos obtenidos por TEM podrían no ser representativos, o también podría estar relacionada con el hecho de que por TEM se observase una presencia importante de nanopartículas (Figura 3.4). La presencia de las mismas en gran cantidad podrían provocar una interacción con los nanocilindros. Si estas nanopartículas absorbiesen la radiación electromagnética como nanoestructuras aisladas, el espectro de AuNR_4 (Figura 3.12) mostraría una absorción más acusada en la zona de TSPR (≈ 500 nm). Sin embargo esto no es así, y por ello se podría pensar que si ambas nanoestructuras están muy próximas entre sí, al incidir la radiación electromagnética y crearse los dipolos eléctricos en la superficie de las mismas, podría darse una influencia entre ellos produciéndose un desplazamiento batocrómico del LSPR²⁸ debido a un aumento de la longitud de onda asociada a los electrones superficiales. De la misma manera, AuNR_1 presentaba un elevado grado de agregación (Figura 3.3) y por tanto, también se excluyó de esta representación, ya que se desviaba de manera muy acusada de la tendencia existente. Una vez más, la existencia de agregados de nanopartículas podría haber ocasionado que la longitud de onda asociada a los electrones superficiales fuera mayor que la calculada por TEM o bien que la relación de aspecto obtenida por TEM no fuese la real debido a la baja representatividad de la muestra.

En relación con esta dependencia lineal, se puede concluir que de todas las muestras de nanocilindros, AuNR_3 es la que presenta la banda LSPR a menor longitud de onda, lo cual es coherente debido a que esta muestra es la que menor relación de aspecto presenta. Finalmente, se ratifica el hecho de que a medida que aumenta la relación de aspecto, también lo hace la longitud de onda de la banda plasmónica, tal y como se describe en la bibliografía.^{1,16}

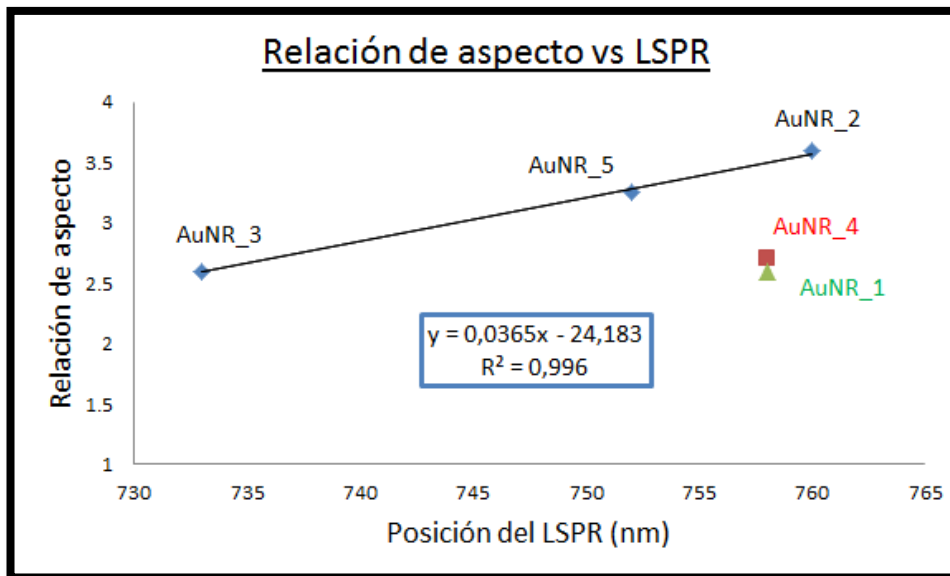


Figura 3.14.- Ajuste lineal de la relación de aspecto obtenida por TEM de los nanocilindros de las muestras AuNR_2,3 y 5 frente a la posición del LSPR obtenida por espectroscopia de UV-Vis-NIR.

4. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo con éxito la síntesis y caracterización de nanopartículas de oro de apariencia esférica dispersas en tolueno. Las nanopartículas obtenidas presentaron un recubrimiento orgánico de alrededor de un 19 % de 1-dodecanotiol tal y como se muestra en los datos de TGA y FTIR-ATR. A su vez, también se consiguió realizar diversas síntesis y caracterizaciones de nanocilindros de oro estables en medio acuoso por el método de crecimiento de semillas. En ambos casos, como corroboran los datos del TEM (Figuras 3.2-3.3) sería necesario optimizar las condiciones de síntesis para lograr distribuciones de tamaño más estrechas y poder sintetizar así nanopartículas más homogéneas.

En las síntesis de las muestras de nanocilindros (AuNR_1-5) se han estudiado parámetros como el volumen de síntesis, cantidad de semillas añadidas y tiempo de crecimiento con el objetivo de observar como afectaban al crecimiento de los mismos. Se ha observado que a menor volumen de síntesis, mayor aglomeración (AuNR_1 frente a AuNR_2). También es de reseñar que a menor cantidad de

semillas añadidas no se ha conseguido aumentar la longitud de los nanocilindros (observable en la muestra AuNR_3 frente a AuNR_2). Sin embargo, aumentando el tiempo de crecimiento en nevera (5-10 °C), se ha observado tanto una elongación de los nanocilindros como un ligero aumento en su anchura (observable en la muestra AuNR_5 frente a AuNR_3). En general, se han obtenido distribuciones de tamaño más estrechas en las anchuras que en las longitudes, lo que se ha podido asociar con el carácter catalítico de los iones de plata favoreciendo el crecimiento preferencial de los nanocilindros en unas direcciones frente a otras (Figura 3.3). Con respecto a las anchuras, cabe resaltar que las muestras con anchuras muy parecidas presentan un máximo de absorción del TSPR a longitudes de onda muy similares, a excepción de AuNR_1 que debido a que tiene mayor anchura media que el resto, el TSPR se desplaza a mayor longitud de onda (Figura 3.3 y Tabla 3.2).

Existe una relación lineal entre la relación de aspecto y la longitud de onda del máximo de absorción del LSPR, al menos para las muestras AuNR_2, AuNR_3 y AuNR_5 (Figura 3.14). De este ajuste también se deduce que a mayor relación de aspecto la longitud de onda del LSPR se desplaza hacia el NIR. Es necesario apuntar que las muestras AuNR_1 y AuNR_4 no se ajustaban al modelo debido a que la posición del LSPR se encontraba a mayores longitudes de onda de la que les correspondería por TEM. Este hecho podría ser debido a la baja representatividad de la distribución de tamaño de los nanocilindros medida por TEM o debido a que la longitud de onda asociada a los electrones superficiales fue mayor que lo que en realidad era, debido a la presencia de aglomerados en el caso de AuNR_1, y a la abundante presencia de nanopartículas en la muestra AuNR_4. Serían necesarios más experimentos para corroborar la existencia de un buen ajuste lineal, de manera que conociendo la posición del LSPR se pudiera conocer la relación de aspecto y viceversa.

5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L.; Mulvaney, P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870–1901.
- (2) El-sayed, M. a. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 257–264.
- (3) Feynman, R. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, 1959.
- (4) González De Rivera, F.; Angurell, I.; Rossell, O.; Seco, M.; Llorca, J. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *715*, 13–18.
- (5) Atwater, H. a; Polman, A. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 205–213.
- (6) Neumann, O.; Urban, A. S.; Day, J.; Lal, S.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *ACS Nano* **2013**, *7*, 42–49.
- (7) Chang, S.; Li, Q.; Xiao, X.; Wong, K. Y.; Chen, T. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9444.
- (8) Daniel, M. C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- (9) Wirtz, M.; Parker, M.; Kobayashi, Y.; Martin, C. R. *Chem. Rec.* **2002**, *2*, 259–267.
- (10) Huang, X.; El-Sayed, I. H.; Qian, W.; El-Sayed, M. a. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *128*, 2115–2120.
- (11) Sánchez-López de Pablo, C. Contribución al estudio de sistemas de hipertermia óptica y su aplicación en muestras biológicas, Universidad Politécnica de Madrid, 2013.
- (12) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. *J. Phys. Chem.* **2003**, *107*, 668–677.
- (13) Link, S.; El-Sayed, M. a. *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 8410–8426.
- (14) Mie, G. *Ann. Phys.* **1908**, *25*, 377–445.
- (15) Gans, R. *Ann. Phys.* **1912**, *37*, 881–900.

- (16) A. Cruz, D.; C. Rodríguez, M.; M. López, J.; M. Herrera, V.; G. Orive, A.; H. Creus, A. *Av. en Ciencias e Ing.* **2012**, *3*, 67–78.
- (17) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc.* **1994**, 801–802.
- (18) Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. a. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1957–1962.
- (19) Mukherjee, P.; Bhattacharya, R.; Wang, P.; Wang, L.; Basu, S.; Nagy, J. a; Atala, A.; Mukhopadhyay, D.; Soker, S. *Clin. Cancer Res.* **2005**, *11*, 3530–3534.
- (20) Smitha, S. L.; Gopchandran, K. G.; Smijesh, N.; Philip, R. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2013**, *23*, 36–43.
- (21) Sharma, V.; Park, K.; Srinivasarao, M. *Mater. Sci. Eng. R* **2009**, *65*, 1–38.
- (22) Amendola, V.; Meneghetti, M. *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 4277–4285.
- (23) Ege, S. *Química Orgánica: estructura y reactividad, volumen 2.*, 3^a ed.; Reverté, Ed.; Barcelona, 2004; p 1042.
- (24) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C.; Herrera, A.; Martínez, R. *Determinación Estructural de Compuestos Orgánicos*; Masson: Barcelona, 2002.
- (25) Velasco, M. J.; Rubio, J.; Oteo, J. L. *Bol. la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **2001**, *40*, 37–42.
- (26) Jiang, X. C.; Brioude, A.; Pileni, M. P. Gold nanorods: Limitations on their synthesis and optical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006.
- (27) Link, S.; Mohamed, M. B.; El-Sayed, M. a. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3073–3077.
- (28) Zhong, Z.; Patskovskyy, S.; Bouvrette, P.; Luong, J. H. T.; Gedanken, A. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4046–4052.