

Síntesis controlada de nanoestructuras de oro tipo dogbone con CTAB Controlled synthesis of dogbone-like gold nanostructures using CTAB

A.L. Hernández-Hernández,^a P.E. Cardoso-Ávila,^b L.I. Olivares-Lugo,^c F. Pedro-García^d

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México

^b Centro de Investigaciones en Óptica A.C., Loma del Bosque 115, Col. Lomas del Campestre, C.P. 37150 León, Guanajuato, Mexico

^c Área Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^d Dirección de Laboratorios, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

Resumen

Se reporta la síntesis controlada de nanopartículas anisotrópicas de oro con morfología tipo dogbone mediante el método de crecimiento asistido por semillas utilizando CTAB como surfactante y HCl como modulador de la concentración de iones cloruro. El objetivo del estudio fue analizar el efecto de la concentración de Cl^- sobre la morfología y relación de aspecto de las nanopartículas. La síntesis se realizó mediante reducción química de HAuCl_4 empleando ácido ascórbico como agente reductor. Las nanopartículas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía UV-Vis. Los resultados muestran que la disminución del volumen de HCl de 1000 a 400 μL reduce la longitud promedio de las nanopartículas de 75.19 nm a 58.60 nm, manteniendo la anisotropía estructural. Este comportamiento se atribuye al efecto de los iones cloruro sobre la cinética de crecimiento cristalino y la estabilización de facetas específicas. Estos resultados confirman que la concentración de Cl^- es un parámetro crítico en el control morfológico de nanopartículas anisotrópicas de oro.

Palabras Clave: nanopartículas de oro, anisotropía, CTAB, crecimiento de semillas, relación de aspecto.

Abstract

Controlled synthesis of anisotropic gold nanoparticles with dogbone-like morphology is reported using the seed-mediated growth method, employing cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the surfactant and hydrochloric acid (HCl) as a modulator of chloride ion concentration. The aim of this study was to analyze the effect of Cl^- concentration on the morphology and aspect ratio of the nanoparticles. The synthesis was carried out through the chemical reduction of HAuCl_4 using ascorbic acid as the reducing agent. The nanoparticles were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and UV-Vis spectroscopy. The results show that decreasing the volume of HCl from 1000 to 400 μL reduces the average nanoparticle length from 75.19 nm to 58.60 nm while preserving structural anisotropy. This behavior is attributed to the effect of chloride ions on crystal growth kinetics and the stabilization of specific crystallographic facets. These findings confirm that Cl^- concentration is a critical parameter for the morphological control of anisotropic gold nanoparticles.

Keywords: gold nanoparticles, anisotropy, CTAB, seed-growth, aspect ratio.

1. Introducción

Las nanopartículas de oro (AuNPs) con morfología anisotrópica han adquirido un creciente interés debido a su capacidad para exhibir fenómenos de resonancia plasmónica localizada (LSPR) altamente dependientes de la geometría y tamaño de la partícula (Kelly et al., 2003; Jain et al., 2008). En particular, nanoestructuras tales como nanobarras, bipirámides

y formas tipo “dogbone” permiten la generación de modos plasmónicos múltiples que pueden ajustarse desde la región visible hasta el infrarrojo cercano, lo que las hace atractivas para aplicaciones en fototerapia, conversión de energía, nanocatálisis y propiedades ópticas (Hutter & Fendler, 2004).

*Autor para la correspondencia: frndopdro@hotmail.com

Correo electrónico: he358624@uaeh.edu.mx (Alexa Lizeth Hernández-Hernández), pecardoso@cio.mx (Pablo Eduardo Cardoso-Ávila), Idalia.olivareslugo@gmail.com (Lucía Idalia Olivares-Lugo), frndopdro@hotmail.com (Fernando Pedro-García)

El método de crecimiento asistido por semillas (seed-mediated growth) se ha consolidado como una estrategia versátil para la obtención de AuNPs anisotrópicas debido a su capacidad para desacoplar la etapa de nucleación de la de crecimiento, permitiendo así un control fino de la morfología final (Nikoobakht & El-Sayed, 2003; Sau & Murphy, 2004). Tradicionalmente, el surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) es el agente más empleado para dirigir el crecimiento anisotrópico, aunque se ha reportado que el cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC) favorece con mayor frecuencia la formación de cavidades, rugosidades o topografías útiles para la creación de “hot-spots” intensificadores de campo electromagnético. Sin embargo, el origen de estas diferencias y su relación con la afinidad haluro-Au y la cinética de reducción continúa siendo un tema abierto de investigación (Schlücker, 2014; López-Lorente, 2021).

En este contexto, la manipulación de la concentración de HCl en la síntesis adquiere relevancia no solo por su función como modulador de la velocidad de crecimiento cristalino, sino también como parámetro capaz de ajustar el balance entre control morfológico y rugosidad superficial (DuChene et al., 2013; Lohse et al., 2014). Estudios recientes han demostrado que los haluros pueden inducir adición atómica selectiva en determinadas facetas cristalinas durante el crecimiento anisotrópico (Brown & Wiley, 2020). Algunos otros autores sugieren que los iones cloruro pueden competir con la adsorción de bromuro en facetas específicas del oro, alterando la relación de aspecto, el grado de curvatura y la estabilidad coloidal (Pedro-García et al., 2022). Estudios previos han demostrado que los iones haluro influyen directamente en el crecimiento anisotrópico mediante su adsorción selectiva en facetas cristalográficas específicas y su efecto sobre la cinética de reducción del precursor metálico (Meena et al., 2016; Personick & Mirkin, 2013). En particular, los iones cloruro presentan menor energía de adsorción que los bromuros, permitiendo un control más fino del crecimiento cristalino y favoreciendo la formación de estructuras anisotrópicas bajo condiciones controladas (Gao et al., 2008).

Por ello, el presente trabajo explora la influencia de la concentración de HCl sobre el tamaño, dispersión y topografía superficial de nanopartículas de oro anisotrópicas sintetizadas en presencia de CTAB. Se demuestra que la variación controlada de HCl permite ajustar la dimensión promedio de las partículas y, de forma notable, posibilita la generación de estructuras con concavidades sin necesidad de tratamientos posteriores de grabado químico. Esta capacidad de direccionar simultáneamente la anisotropía y la rugosidad superficial posiciona a este enfoque como una alternativa ruta sintética sencilla y viable para el diseño de sustratos plasmónicos activos, con posibles aplicaciones en detección molecular ultratraza, biosensado y monitoreo químico ambiental.

Con base en lo anterior, el objetivo del presente trabajo es investigar el efecto de la concentración de iones cloruro sobre el control morfológico y la relación de aspecto de nanopartículas de oro tipo dogbone sintetizadas mediante el método de crecimiento asistido por semillas empleando CTAB como surfactante. Se analiza particularmente el papel de los iones Cl⁻ como moduladores de la cinética de crecimiento y de la estabilización facetaria. Este estudio demuestra que la

combinación de CTAB con la adición controlada de HCl (400–1000 μL , $\Delta=200 \mu\text{L}$) permite modular de manera sistemática las dimensiones de las nanopartículas, proporcionando evidencia experimental del papel del cloruro en el control del crecimiento anisotrópico y respaldando el uso de CTAB como una ruta sintética viable para el control morfológico de este tipo de nanoestructuras.

2. Metodología

Las semillas de oro (~10 nm) se sintetizaron mediante la reducción de HAuCl₄ (0.25 mM) con NaBH₄ (10 mM) en una solución acuosa de CTAB (0.1 M), bajo agitación magnética constante (800 rpm) a temperatura ambiente (25 °C).

La solución de crecimiento se preparó empleando CTAB (0.1 M), HAuCl₄ (0.25 mM) y ácido ascórbico (0.1 M) como agente reductor. Posteriormente, se añadieron diferentes volúmenes de HCl (0.05–0.3 M) con el fin de controlar la concentración de iones cloruro en el medio de reacción. La relación molar aproximada Au:CTAB:HCl fue de 1:400:20.

La solución de ácido ascórbico se añadió bajo agitación magnética constante (800 rpm) a 25 °C, observándose la reducción de Au³⁺ a Au⁺. Posteriormente, se incorporó la solución de semillas, permitiendo el crecimiento anisotrópico durante 30 minutos bajo las mismas condiciones de agitación y temperatura.

Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizando un microscopio JEOL JSM-IT500 operado a 1 kV, y mediante espectroscopía UV-Vis (Haiss et al., 2007). El análisis estadístico se realizó utilizando el software OriginPro 2023. Se calcularon media aritmética, desviación estándar y error estándar a partir del análisis de más de 300 nanopartículas por muestra.

3. Resultados y discusión

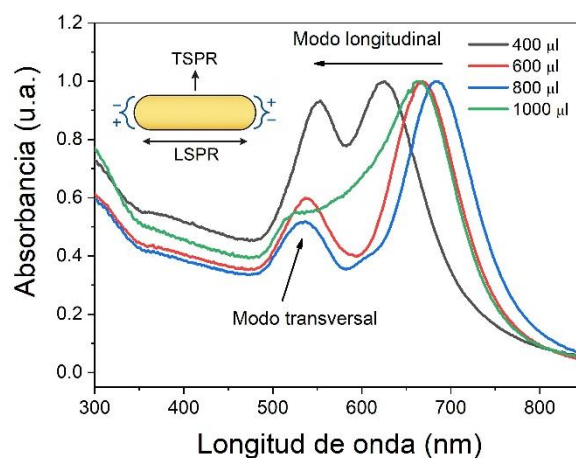


Figura 1. Espectros de absorción UV-Vis de nanopartículas de oro tipo dogbone sintetizadas con diferentes concentraciones de HCl (400–1000 μL , $\Delta=200 \mu\text{L}$).

Espectros de absorbancia UV-Vis de nanopartículas anisotrópicas de oro sintetizadas mediante el método de crecimiento de semillas, empleando CTAB como surfactante y distintas concentraciones de ácido clorhídrico (HCl) en la etapa de crecimiento. Las curvas corresponden a diferentes volúmenes de HCl (400–1000 μL , $\Delta=200$ μL), mientras que el recuadro esquemático ilustra los modos plasmónicos característicos: el modo transversal (TSPR) y el modo longitudinal (LSPR), asociados a las oscilaciones colectivas de los electrones libres en las direcciones perpendicular y paralela al eje largo de la partícula, respectivamente (Kelly et al., 2003).

Los espectros muestran dos máximos de absorción bien definidos. El primero, localizado alrededor de 520 nm, corresponde al modo transversal (TSPR), el cual se mantiene prácticamente constante en todas las muestras. Esto indica que el diámetro transversal (D) de las nanopartículas permanece estable independientemente de la cantidad de HCl empleada, evidenciando un crecimiento uniforme en la dirección radial controlado por la capa micelar de CTAB.

El segundo máximo, situado entre 650 y 800 nm, corresponde al modo longitudinal (LSPR), asociado a la oscilación de los electrones a lo largo del eje principal del dogbone. Este pico se desplaza progresivamente hacia longitudes de onda menores (corrimiento al azul) conforme se reduce la cantidad de HCl. Dicho desplazamiento refleja una disminución sistemática de la longitud (L) de las nanopartículas y, en consecuencia, de su relación de aspecto (L/D) (Xu & Cortie, 2006).

A nivel molecular, el efecto del ion cloruro se relaciona con su capacidad de adsorberse selectivamente sobre facetas cristalográficas específicas del oro, particularmente las facetas $\{100\}$ y $\{110\}$, reduciendo su energía superficial (Personick & Mirkin, 2013). Esta adsorción selectiva disminuye la velocidad de crecimiento en esas direcciones, promoviendo el crecimiento anisotrópico a lo largo del eje longitudinal. Asimismo, el cloruro estabiliza el complejo precursor $[\text{AuCl}_4]^-$, regulando la cinética de reducción y la velocidad de deposición de Au^0 sobre las semillas (Murphy et al., 2005). La concentración de Cl^- determina el equilibrio entre nucleación y crecimiento, actuando como un modulador cinético del crecimiento anisotrópico.

Cuando la concentración de HCl es alta, los iones Cl^- coordinan preferentemente sobre las facetas $\{100\}$ y $\{110\}$, lo que restringe su crecimiento transversal y promueve la elongación en el eje longitudinal, formando partículas más alargadas y con LSPR desplazado hacia el infrarrojo cercano (~ 750 – 800 nm). Al disminuir la cantidad de HCl (por debajo de 400 μL en este caso), la disponibilidad de Cl^- disminuye, lo que reduce la estabilización aniónica y favorece un crecimiento más isotrópico. En consecuencia, las partículas resultantes presentan una longitud menor, una relación L/D reducida y un corrimiento del modo longitudinal hacia 620–680 nm (Zheng et al., 2023).

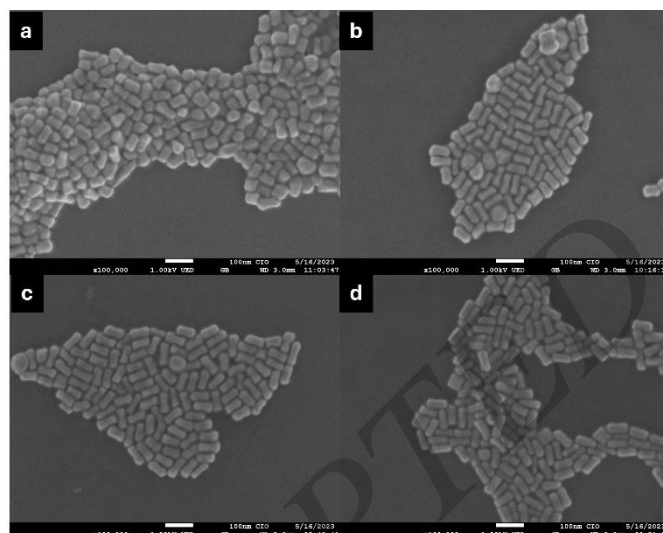


Figura 2. Micrografías SEM de nanopartículas anisotrópicas de oro obtenidas con volúmenes de HCl de (a) 1000 μL , (b) 800 μL , (c) 600 μL y (d) 400 μL .

La Figura 2 muestra las micrografías SEM correspondientes a las nanopartículas de oro sintetizadas mediante el método seed-mediated growth bajo diferentes condiciones de reacción. En todas las subfiguras (a–d) se observa la formación de nanoestructuras anisotrópicas tipo nanobarra o “dogbone”, con una distribución de tamaños relativamente monodispersa y sin evidencia de nucleación secundaria. La morfología alargada confirma un crecimiento direccional preferencial a lo largo del eje cristalográfico longitudinal, consistente con la estabilización diferencial de facetas por especies haluro-surfactante presentes en la solución. Asimismo, se identifican variaciones sutiles en la relación de aspecto entre las muestras, atribuibles a cambios en la concentración de precursor metálico, surfactante y/o tiempo de reacción, lo que sugiere un control cinético sobre la evolución morfológica (Scarabelli et al., 2015; Sánchez-Iglesias et al., 2021). La ausencia de agregados direccionados y la dispersión espacial aleatoria indican una adecuada pasivación superficial, lo que concuerda con la estabilidad coloidal observada experimentalmente.

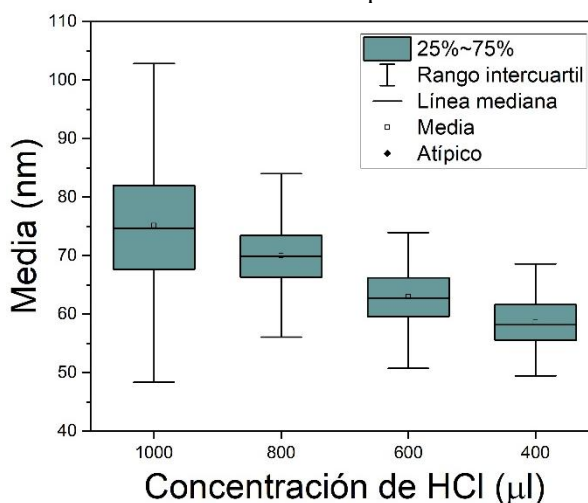


Figura 3. Gráfico de caja de la longitud promedio de nanopartículas sintetizadas con diferentes volúmenes de HCl.

El análisis estadístico del tamaño promedio de las nanopartículas en función de la concentración de HCl empleada durante la síntesis se muestra en la Figura 3 y en la Tabla 1. El diagrama de cajas evidencia una clara tendencia decreciente en la dimensión longitudinal de las nanoestructuras conforme disminuye la cantidad de ácido clorhídrico en el medio de reacción. Para la condición de mayor concentración (1000 μL), la distribución presenta la media más alta (75.19 nm) y una dispersión significativamente mayor, reflejada en un rango intercuartil ancho y un valor de desviación estándar de 11.08 nm. En contraste, la síntesis con 400 μL de HCl produce las nanopartículas de menor tamaño (58.60 nm) y con la menor variabilidad dimensional (desviación estándar 4.36 nm), lo que indica un crecimiento más controlado.

El comportamiento observado puede atribuirse al efecto modulador del HCl sobre la cinética de reducción del precursor metálico y la estabilización superficial mediada por cloruros. A mayores concentraciones de HCl, el incremento en la concentración de Cl^- favorece un crecimiento más rápido y menos selectivo, resultando en partículas de mayor tamaño y mayor dispersión. A la inversa, una menor disponibilidad de cloruros limita la velocidad de crecimiento anisotrópico y promueve una distribución más estrecha de tamaños, lo cual es consistente con los valores decrecientes del error relativo (DER), que pasa de 14.74 % a solo 7.44 % al reducir HCl de 1000 a 400 μL .

En conjunto, estos resultados confirman que la concentración de HCl actúa como un parámetro crítico de control morfológico en la síntesis asistida por semillas, permitiendo ajustar la dimensión promedio de las nanopartículas sin alterar su anisotropía. Esta dependencia directa entre composición química del medio y tamaño final será posteriormente correlacionada con la respuesta óptica plasmónica (Pedro-García et al., 2022).

La comparación con síntesis paralelas reportadas en la literatura sugiere que el sistema CTAB-HCl puede producir morfologías comparables, lo que respalda su viabilidad como ruta sintética para el control morfológico.

Tabla 1: Resultados estadísticos del conteo de nanopartículas anisotrópicas de oro obtenidas con volúmenes de HCl de 1000 μL , 800 μL , 600 μL y 400 μL .

Concentración de HCl	Media (nm)	Desv. Estándar (nm)	DER (%)
1000	75.19	11.08	14.74
800	70.00	5.57	7.95
600	62.96	4.78	7.59
400	58.60	4.36	7.44

La comparación con trabajos previos que emplean CTAB como surfactante reporta relaciones de aspecto similares en el rango de 2.5 a 4.5 (Sau & Murphy, 2004). Los valores obtenidos en este estudio se encuentran dentro de este intervalo, confirmando que el CTAB, combinado con la adición controlada de HCl, permite lograr un control

morfológico equivalente, respaldando su uso como ruta sintética viable para el control morfológico.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que la síntesis controlada de nanopartículas de oro mediante el método seed-mediated growth permite modular de manera precisa tanto la morfología anisotrópica como el tamaño promedio de las nanoestructuras a través del ajuste de la concentración de HCl en el medio de reacción. La disminución progresiva del volumen de ácido clorhídrico de 1000 a 400 μL condujo a una reducción sistemática del tamaño medio de las partículas (de 75.19 a 58.60 nm) y a una notable disminución en la dispersión dimensional, reflejada en la reducción del DER de 14.74 % a 7.44 %. Este comportamiento confirma el rol del cloruro como modulador cinético del crecimiento cristalino, actuando como regulador de la velocidad de deposición del oro sobre las semillas. Adicionalmente, la obtención de nanobarras y estructuras tipo “dogbone” con rasgos morfológicos compatibles con regiones de curvatura o concavidad superficial empleando CTAB como surfactante, en contraste con reportes donde el CTAC se ha asociado más frecuentemente con la generación de rugosidad o cavidades plasmónicas, representa un aporte significativo, dado que permite producir nanogeometrías con características morfológicas potencialmente favorables para la intensificación de campo electromagnético (Zhang et al., 2012). Por tanto, las nanopartículas obtenidas presentan una morfología reproducible y ajustable, con características estructurales de interés para futuras aplicaciones ópticas y plasmónicas. El control simultáneo del tamaño, la anisotropía y la topografía superficial mediante esta ruta sintética resalta su potencial como plataforma para estudios posteriores orientados al sentido, la respuesta óptica y la evaluación funcional.

Referencias

- Brown, M., & Wiley, B. J. (2020). Bromide causes facet-selective atomic addition in gold nanorod syntheses. *Chemistry of Materials*, 32(15), 6410–6415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01494>
- DuChene, J. S., Niu, W., Abendroth, J. M., Sun, Q., Zhao, W., Huo, F., & Wei, W. D. (2013). Halide anions as shape-directing agents for obtaining high-quality anisotropic gold nanostructures. *Chemistry of Materials*, 25(8), 1392–1399. <https://doi.org/10.1021/cm3020397>
- Gao, W., Baker, T. A., Zhou, L., Pinnaduwa, D. S., Kaxiras, E., & Friend, C. M. (2008). Chlorine adsorption on Au(111): chlorine overlayer or surface chloride? *Journal of the American Chemical Society*, 130(11), 3560–3565. <https://doi.org/10.1021/ja077989a>
- Haiss, W., Thanh, N. T. K., Aveyard, J., & Fernig, D. G. (2007). Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV–vis spectra. *Analytical Chemistry*, 79(11), 4215–4221. <https://doi.org/10.1021/ac0702084>
- Hutter, E., & Fendler, J. H. (2004). Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Advanced Materials*, 16(19), 1685–1706. <https://doi.org/10.1002/adma.200400271>
- Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., & El-Sayed, M. A. (2008). Noble metals on the nanoscale: Optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. *Accounts of Chemical Research*, 41(12), 1578–1586. <https://doi.org/10.1021/ar7002804>
- Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., & Schatz, G. C. (2003). The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and

- dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(3), 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>
- Lohse, S. E., Burrows, N. D., Scarabelli, L., Liz-Marzán, L. M., & Murphy, C. J. (2014). Anisotropic noble metal nanocrystal growth: The role of halides. *Chemistry of Materials*, 26(1), 34–43. <https://doi.org/10.1021/cm402384j>
- López-Lorente, Á. I. (2021). Recent developments on gold nanostructures for surface enhanced Raman spectroscopy: Particle shape, substrates and analytical applications. *Analytica Chimica Acta*, 1168, 338474. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338474>
- Meena, S. K., Celiksoy, S., Schäfer, P., Henkel, A., Sönnichsen, C., & Sulpizi, M. (2016). The role of halide ions in the anisotropic growth of gold nanoparticles: A microscopic, atomistic perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(19), 13246–13254. <https://doi.org/10.1039/C6CP01076H>
- Murphy, C. J., Sau, T. K., Gole, A. M., Orendorff, C. J., Gao, J., Gou, L., Hunyadi, S. E., & Li, T. (2005). Anisotropic metal nanoparticles: Synthesis, assembly, and optical applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(29), 13857–13870. <https://doi.org/10.1021/jp0516846>
- Nikoobakht, B., & El-Sayed, M. A. (2003). Preparation and growth mechanism of gold nanorods using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*, 15(10), 1957–1962. <https://doi.org/10.1021/cm020732l>
- Pedro-García, F., Cardoso-Ávila, P. E., Pichardo-Molina, J. L., & Rodríguez, M. (2022). Chloride supplemented CTAB-based synthesis of gold nanodogbones for SERS applications. *Materials Letters*, 328, 133173. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133173>
- Personick, M. L., & Mirkin, C. A. (2013). Making sense of the mayhem behind shape control in the synthesis of gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 135(49), 18238–18247. <https://doi.org/10.1021/ja408645b>
- Sau, T. K., & Murphy, C. J. (2004). Seeded high yield synthesis of short Au nanorods in aqueous solution. *Langmuir*, 20(15), 6414–6420. <https://doi.org/10.1021/la049463z>
- Scarabelli, L., Sánchez-Iglesias, A., Pérez-Juste, J., & Liz-Marzán, L. M. (2015). A “tips and tricks” practical guide to the synthesis of gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(21), 4270–4279. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b02123>
- Schlücker, S. (2014). Surface-enhanced Raman spectroscopy: Concepts and chemical applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(19), 4756–4795. <https://doi.org/10.1002/anie.201205748>
- Sánchez-Iglesias, A., Jenkinson, K., Bals, S., & Liz-Marzán, L. M. (2021). Kinetic regulation of the synthesis of pentatwinned gold nanorods below room temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(43), 23937–23944. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c07284>
- Xu, X., & Cortie, M. B. (2006). Shape change and color gamut in gold nanorods, dumbbells, and dog bones. *Advanced Functional Materials*, 16(16), 2170–2176. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500878>
- Zhang, H., Jin, M., & Xia, Y. (2012). Noble-metal nanocrystals with concave surfaces: Synthesis and applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(31), 7656–7673. <https://doi.org/10.1002/anie.201201557>
- Zheng, J., Boukouvala, C., Lewis, G. R., Ma, Y., Chen, Y., Ringe, E., Shao, L., Huang, Z., & Wang, J. (2023). Halide-assisted differential growth of chiral nanoparticles with threefold rotational symmetry. *Nature Communications*, 14, 3783. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39456-8>

ACEPTADO - ACCEPTED