

Nanomaterials amb propietats magnètiques i plasmòniques: nanotriangles d'or decorats amb nanopartícules d'òxid de ferro superparamagnètiques

Nanomaterials with magnetic and plasmonic properties: gold nanotriangles decorated with superparamagnetic iron oxide nanoparticles

Miquel Torras, Adrià Gordillo, Anna Roig
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)

Resum: La síntesi de nanopartícules multimaterial que presentin més d'una propietat funcional fent servir metodologies senzilles continua essent un gran desafiament. Aquí es presenta la fabricació ràpida i respectuosa amb el medi ambient de nanopartícules híbrides, combinació d'òxid de ferro i or en una sola nanopartícula, mitjançant una síntesi de poliol assistida per microones de dos passos. El sistema d'escalfament assistit per microones permet la fabricació de nanoestructures multicomponent i multifuncionals mitjançant la promoció d'un escalfament selectiu. Les nanopartícules multimaterial resultants presenten propietats magnètiques i plasmòniques, s'obtenen amb un alt control de la seva forma i evitant reactius tòxics i es poden destinar a noves aplicacions en biodetecció, imatge mèdica o teràpia. Aquests nanocompòsits consisteixen en nanotriangles d'or monodispersos d'uns 200 nm d'aresta amb un recobriment homogeni i uniforme de nanopartícules d'òxid de ferro superparamagnètiques de 14 nm. Els nanotriangles són fàcilment dispersables en aigua, mostren una forta resposta magnètica i presenten una banda de ressonància plasmònica localitzada a la regió de l'infraroig proper (800 nm). A més, aquestes partícules híbrides es poden autoassemblar a les interfícies líquid-aire. També es presenten un mètode per eliminar les nanopartícules d'òxid de ferro de la superfície dels nanocristalls d'or i algunes idees sobre els mecanismes de nucleació dels nanocristalls i el seu creixement.

Paraules clau: Nanotriangles d'or, materials plasmònics, nanopartícules d'òxid de ferro, superparamagnetisme, síntesi assistida per microones.

Abstract: Simple approaches to synthesize multimaterial nanoparticles that exhibit more than one functional property remain a huge challenge. Here, the fabrication of hybrid nanoparticles combination of iron oxide and gold on a single particle by a simple, fast and environmentally-friendly two-step microwave-assisted polyol synthesis is presented. Microwave assisted heating allows the fabrication of multicomponent, multifunctional nanostructures by promoting selective heating at desired sites. The resulting complex nanoparticles have magnetic and plasmonic properties, and are obtained with high control of their shape and avoiding cytotoxic reactants, being able to use them for novel applications in bio-sensing, medical imaging, or therapeutics. These nanocomposites consist of monodisperse gold nanotriangles around 200 nm in size with a homogeneous and uniform coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles of 14 nm. These nanotriangles are readily dispersible in water, display a strong magnetic response and exhibit a localized surface plasmon resonance band in the near-infrared region (800 nm). Moreover, these hybrid particles can be easily self-assembled at the liquid-air interfaces. A method to remove the iron oxide nanoparticles from the gold nanocrystals surface and some insights on crystal nucleation and growth mechanisms are also provided.

Keywords: Gold nanotriangles, plasmonic materials, iron oxide nanoparticles, superparamagnetism, microwave-assisted synthesis.

Introducció

La demanda de nous materials amb millors propietats per a noves aplicacions està augmentant. Les noves aplicacions requereixen materials a nanoescala amb propietats funcionals i, entre ells, les nanopartícules (NP) concentren grans esforços d'investigació. Degut a les seves propietats úniques (elèctriques, òptiques, magnètiques i catalítiques, entre d'altres), derivades de la seva mida finita i d'una

elevada relació superfície/volum, les NP han atret recentment un gran interès per a aplicacions en diferents camps de la nanotecnologia. S'espera que en el futur la nanotecnologia sigui omnipresent en molts sectors industrials i socials, com ara la salut, les tecnologies de la informació, l'energia, els materials, l'alimentació, el medi ambient o la instrumentació, amb un mercat mundial projectat de milers de milions d'euros. Els materials, l'electrònica i la farmacèutica són els sectors del mercat amb els majors ingressos esperats a tot el món.

En particular, les NP inorgàniques (com les metàl·liques i les d'òxid metàl·lic) han despertat un gran interès i tenen molta demanda en el mercat. Aquest treball té per objectius la síntesi col·loidal, la caracterització estructural i la caracterització funcional d'NP d'or (NP de Au) i d'NP d'òxid de ferro superparamagnètiques (SPION).

Les NP de Au són unes de les NP més estudiades en l'actualitat a causa de la gran quantitat d'aplicacions potencials per a les quals s'han proposat [1-11]. D'altra banda, les seves propietats, que es poden modular segons la mida i la forma, també són un focus d'estudi. La propietat més notable de les NP de Au és la ressonància plasmònica de superfície localitzada (LSPR).

L'LSPR de les NP de Au ja s'ha explotat per a usos biomèdics en imatge [1], detecció [2], distribució de fàrmacs i gens [3] i teràpies fototèrmiques [4]. Està ben establert que la forma [5], la mida [6] i la composició [7] de les NP de Au són crucials per determinar la posició espectral de l'LSPR. La possibilitat de controlar i desplaçar la banda d'absorció de la regió ultravioleta visible (UV-Vis) a la regió de l'infraroig proper (NIR) utilitzant NP de Au anisòtropes és interessant, ja que aquestes partícules absorbeixen la calor de manera més eficient a la regió NIR que les esfèriques a la regió UV-Vis, degut a la finestra biològica dels teixits respecte al NIR [8]. A més, les NP de Au no esfèriques són altament eficients per a l'espectroscòpia de Raman de superfície millorada (SERS) [9]. Així, la síntesi d'NP de Au amb formes anisotròpiques (nanobarres, NP platòniques, nanotriangles o nanoplaques) ha atret esforços de recerca intensos. En particular, els nanotriangles d'or són excel·lents nanoescalfadors en teràpia fototèrmica [10, 11] i nanoestructures efectives per a biosensors [9].

D'altra banda, les NP magnètiques representen una classe important de nanomaterials, les propietats exclusives dels quals han estat àmpliament estudiades a causa dels seus usos po-

tencials en moltes aplicacions, com ara l'emmagatzematge d'informació magnètica, els dispositius de transport d'espín, la dispensació de fàrmacs i la imatge per ressonància magnètica (IRM), entre d'altres [12-15]. El fenomen magnètic més interessant per a aquestes aplicacions és el superparamagnetisme, que apareix a una temperatura determinada quan les NP tenen una mida prou petita. La temperatura per sobre de la qual les NP es troben en estat superparamagnètic es defineix com a *temperatura de bloqueig*, T_B , que es pot determinar pel màxim de la corba *zero-field-cooling* (ZFC).

Les nanopartícules d'òxid de ferro superparamagnètiques (SPION) són unes de les NP magnètiques més estudiades en l'actualitat. Les seves propietats superparamagnètiques, juntament amb la seva biocompatibilitat i la seva facilitat per a la funcionalització, fan que siguin idònies per a aplicacions biomèdiques, com ara agents de contrast [16], lliurament de fàrmacs [17], etiquetatge cel·lular [18], bioseparació [19] i hipertèrmia [20].

En els escenaris descrits anteriorment, les NP multimaterial (NP que contenen dos o més materials en una mateixa nanoestructura i que mostren més d'una propietat funcional) són d'alt interès. Avui en dia, aquestes NP híbrides multicomponent són un important objecte d'estudi en química col·loidal a causa de la varietat de propietats destacades que poden presentar, la qual cosa podria donar lloc a aplicacions rellevants en diversos camps, com l'etiquetatge biològic, el diagnòstic i el tractament mèdic [21], l'òptica i les aplicacions electroòptiques, la millora de bateries [22], la captació d'energia solar [23] i altres [24]. Per exemple, les NP multimaterial que presentin propietats plasmòniques i superparamagnètiques són interessants per a un possible ús en un gran nombre de noves aplicacions relacionades amb la salut, com la biodetecció, la imatge i la teràpia [25-28].

En aquest treball, es reporta la síntesi de sistemes híbrids biocompatibles que combinen or i òxid de ferro en una única nanopartícula (NP de Au-SPION) amb propietats magnètiques i plasmòniques. També es presenta un mètode senzill per eliminar les SPION de la superfície de les NP de Au després de la síntesi. Aquest material podria tenir aplicacions en anàlisi i detecció, com una millora de la SERS a causa de les propietats plasmòniques de l'or, sobretot si es té present que aquestes partícules híbrides poden autoassemblar-se com una monocapa en la interfície líquid-aire [9, 29] i constituir un material 2D fàcilment integrable en un dispositiu. També podria tenir apli-

cacions en biomedicina: es podria utilitzar potencialment en el diagnòstic, gràcies a les seves propietats com a agent de contrast multimodal en imatgeria, tant en ressonància magnètica (IRM) com en imatgeria òptica. A més, es podria utilitzar en teràpia multimodal, també coneguda com a *cures fototèrmiques*, a causa de la calor local produïda quan les NP estan il·luminades amb una longitud d'ona com l'infraroig proper (NIR), o per a la hipertèrmia magnètica, amb la capacitat de dirigir el material superparamagnètic amb un camp magnètic.

El sistema d'NP multimaterial que es reporta en aquest treball, les NP de Au-SPION, pot obtenir-se a través de rutes químiques assistides per microones. És ben sabut que la migració de les NP des del laboratori al mercat és lenta. Aquesta migració es podria accelerar utilitzant rutes sintètiques químiques simplifícades. En aquest treball, s'ha investigat una prometedora síntesi assistida per microones per explorar-ne el potencial per a la fabricació d'NP multimaterial orientades a aplicacions.

La química assistida per microones és una tècnica atractiva per a la síntesi col·loidal, ja que disposa d'alguns avantatges competitiu respecte a altres mètodes de fabricació. És ràpida, produeix rendiments elevats i és fàcil d'utilitzar, eficient en termes de consum energètic i respectuosa amb el medi ambient [30, 31]. També proporciona una millor reproductibilitat i un millor control de la reacció, mitjançant el seguiment i l'ajust de les temperatures de reacció. Un altre avantatge és que el procés es pot escalar fàcilment.

Fins ara, els intents d'explotar la irradiació de microones en NP híbrides multimaterial han resultat en escassos exemples de configuracions de nucli-closca bicomponents, tal com s'esmenta en una recent publicació sobre la síntesi assistida per microones de nanocrystals inorgànics col·loïdals [31]. Per tant, aquest treball, que completa l'estudi iniciat en una investigació prèvia [32], proporciona un exemple pioner d'escalfament per microones com a font d'energia no convencional per a la síntesi química d'NP multimaterial complexes.

Materials i mètodes

Materials

L'àcid tetracloroàuric trihidrat ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \geq 99,9\%$), l'acetilacetat de ferro (III) ($\text{Fe}(\text{acac})_3 \geq 97,0\%$), la polivinilpirro-

lidona (PVP, pesos moleculars mitjans: 3 500, 10 000, 29 000, 58 000 i 360 000 g/mol) i l'hexà ($\geq 95\%$), es van comprar a Sigma Aldrich; l'etilenglicol ($\text{EG} \geq 99\%$), l'àcid clorhídric (HCl, 37 %) i l'acetona (99,5 %) es van adquirir a Panreac, i l'alcohol benzílic anhidre (BA, 99 %) i l'etanol pur ($> 99,9\%$) es van comprar a Scharlau. Tots els materials es van utilitzar tal com es van rebre, sense més purificació. Es va utilitzar aigua Milli-Q (MQ- H_2O) en tots els experiments.

Síntesi de les SPION

Les SPION amb un recobriments superficial de PVP es van fabricar modificant una síntesi de poliòl assistida per microones prèviament reportada pel grup en un reactor CEM Discover (Explorer 12-Hybrid) a una freqüència de 2,45 GHz i a 300 W de potència [32]. Aquí, es van fer modificacions per a obtenir nanopartícules més grans. En resum, es van dissoldre 680 mg de PVP (10 000 g/mol, 0,068 mmol) en 4 ml de BA per sonicació contínua. A continuació, es van barrejar 12,36 mg de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (0,035 mmol) amb la solució preparada anteriorment en tubs especials de microones i es va agitar amb vòrtex durant uns minuts per a obtenir una solució homogènia de color vermell fosc. Els tubs de reacció es van transferir al reactor de microones i es van escalfar primer a 60 °C durant 5 min per a assegurar una solubilització completa del precursor i després a 210 °C durant 10 min per a la descomposició tèrmica del precursor. La solució final va ser de color marró fosc i no es va observar cap precipitat, la qual cosa indica que les NP es van dispersar en la solució. La solució es va dividir en dos tubs de centrifugadora amb el mateix volum i es van afegir 30 ml d'acetona a cadascun. A continuació, la solució es va centrifugar dues vegades a 6000 rpm durant 30 min per a netejar la PVP restant i precipitar les PVP-SPION. El precipitat restant es manté sec fins que es necessita per a nous experiments o es redispersa en MQ- H_2O per a la seva caracterització.

Síntesi de les NP de Au-SPION

Aquesta síntesi també es va fer seguint els resultats anteriors del grup descrits en la referència [32]. Les SPION obtingudes (una de les dues parts de la divisió de les SPION pel rentat anterior, $\approx 5,2 \mu\text{mol}$) es van dispersar amb 25 mg de PVP (10 000 g/mol, 2,5 μmol) en 4 ml d'EG i es van sonicar per obtenir mescleres homogènies de color marró. A continuació, es van

barrejar 16 μl de HAuCl_4 250 mM (4 μmol) amb la solució preparada anteriorment en tubs de microones i es va agitar amb vòrtex uns minuts. La relació molar entre la PVP lliure i el HAuCl_4 va ser de 0,625:1, i entre les SPION i el HAuCl_4 va ser d'1,3:1. Els tubs de reacció es van transferir al reactor de microones i es van escalfar a 120 °C durant 10 min. La solució final va ser taronja (la qual cosa correspon a la presència de diferents morfologies d'NP de Au amb absorció en l'infraroig) i no es va observar cap precipitat. En aquesta síntesi, la PVP s'utilitza com a agent capant (tant de les SPION com de l'or), per a modelar i estabilitzar les NP de Au, i com a agent reductor suau, mentre que l'EG actua com a solvent i agent reductor. La solució es va abocar en un tub de centrifugadora i es van obtenir les NP de Au-SPION afegint 30 ml d'acetona per a precipitar-les i eliminar l'excés de PVP, centrifugant a 6000 rpm durant 30 min dues vegades i redispersant el precipitat en 2 ml d' $\text{MQ-H}_2\text{O}$ per a la posterior caracterització. Per a assegurar la reproductibilitat dels resultats, la síntesi es va repetir quatre vegades.

Cada mostra també es va netejar de l'excés d'SPION (SPION que no recobreixen l'or) separant les mostres en tubs d'Eppendorf d'1 ml i centrifugant durant 2 min a 6000 rpm dues vegades. Finalment, els precipitats restants es van redispersar en 1 ml d' $\text{MQ-H}_2\text{O}$ i es van tornar a barrejar.

Un cop conegut el rendiment per a cadascuna de les morfologies que prenen les partícules d'or, es va investigar l'efecte de la concentració de les SPION de la mescla de reacció (deixant la resta de paràmetres independents) en el percentatge final de nanotriangles. Concretament, es van abordar les relacions molars següents entre les SPION i el HAuCl_4 : 1,3:1 (punt inicial), 0,65:1, 0,325:1, 0,13:1 i 0,065:1. L'efecte de la llargada de la cadena polimèrica de la PVP (a través del pes molecular mitjà, deixant la resta de paràmetres independents i utilitzant el millor cas de concentració d'SPION: 0,65:1) també va ser investigat. Específicament, es van analitzar els pesos moleculars següents per a la PVP: 3 500, 10 000 (punt inicial), 29 000, 58 000 i 360 000 g/mol.

Eliminació de les SPION de la superfície de les NP de Au

Les SPION es poden eliminar de la superfície de les NP de Au utilitzant HCl diluït (dilució 3:10). Els composts d'NP de Au-SPION es van concentrar mitjançant centrifugació

a 3 000 rpm durant 15 minuts, es va decantar el sobrenedant i es va redispersar el precipitat en 0,5 ml d' $\text{MQ-H}_2\text{O}$. Es va afegir 1 ml de HCl diluït gota a gota al sistema i es va incubar durant la nit. La solució àcida es va substituir per $\text{MQ-H}_2\text{O}$ fresca (2 ml) per a la posterior caracterització.

Assemblatge de les NP de Au-SPION

Degut a la presència de la PVP, les NP de Au-SPION poden autoassemblar-se a la interfície aigua-aire per a formar una monocapa contínua d'or visible a ull nu. Es va reproduir el mètode proposat pel grup de Liz-Marzán [9]. Els composts d'NP de Au-SPION es van concentrar mitjançant centrifugació a 3 000 rpm durant 15 min, es va decantar el sobrenedant i es va redispersar el precipitat en 0,5 ml d'etanol. A continuació, es van afegir 0,75 ml d'hexà, es va homogeneïtzar la suspensió agitant i es va aconseguir una mescla d'etanol:hexà de relació volumètrica 2:3. Aquesta mescla es va transferir gota a gota sobre la superfície d'un recipient amb aigua i, aleshores, amb l'evaporació dels solvents orgànics volàtils, va tenir lloc l'assemblatge espontani en la interfície aigua-aire. La monocapa d'NP de Au-SPION muntada es va transferir a una reixeta de coure per a una posterior caracterització.

Caracterització dels materials

La distribució de la mida, la forma i la morfologia de les PVP-SPION i les NP de Au-SPION es van analitzar en un microscopi electrònic de transmissió (TEM) JEOL JEM-1210 a una tensió d'operació de 120 kV. A més, l'equip també es va utilitzar per a identificar la fase cristal·lina de les NP usant els patrons de difracció d'electrons realitzats en una àrea seleccionada (SAED). Les mostres de TEM es van preparar posant algunes gotes de les suspensions aquoses de les mostres a la reixeta de coure, eixugant la reixeta de coure amb paper de filtre i deixant que l'aigua s'evaporés completament a temperatura ambient. Normalment, almenys 200 NP diferents es van comptar amb ImageJ per a representar l'histograma de distribució de mida i la mida mitjana de partícula amb la seva desviació estàndard (ajust a una funció gaussiana). Les fases cristal·lines es van determinar per Gatan.

El diàmetre hidrodinàmic de les PVP-SPION i de les NP de Au-SPION es va determinar amb un Zetasizer Nano ZS (Mal-

vern) amb un làser He/Ne de 633 nm a 25 °C. Per a cada mostra, es van realitzar tres mesures independents, amb quinze escaneigs per a cada mesura. Atès que les NP precipiten al llarg del temps, abans de les mesures les mostres es van soncar diversos minuts.

Es van registrar els espectres d'absorció de les NP de Au-SPION corresponents a les regions de l'ultraviolat, el visible i l'infraroig proper (UV-Vis-NIR) amb un espectrofotòmetre Varian Cary-5000 UV-Vis-NIR entre 350 i 1400 nm. Les mesures es van realitzar en cubetes de quars per a petits volums. Abans de cada mesura, es va fer un blanc amb aigua MQ-H2O.

Les mesures magnètiques per a determinar la magnetització de les PVP-SPION i les NP de Au-SPION es van completar amb un magnetòmetre SQUID (del tipus dispositiu superconductor d'interferència quàntica) Quantum Design MPMS5XL. Normalment, 150 µl d'una solució aquosa amb concentració de Fe coneguda es van col·locar i assecar a la càpsula de policarbonat que s'insereix al magnetòmetre SQUID. Les corbes de magnetització es van registrar a 5 K en funció del camp magnètic aplicat, fins a 6 T. També es van registrar els valors de magnetització de les corbes *zero-field-cooling* i *field cooling* (ZFC-FC) en funció de la temperatura en un camp magnètic de 50 Oe.

Resultats i discussió

Síntesi de les SPION

Aquí es reporta la síntesi ràpida d'SPION esfèriques mitjançant descomposició tèrmica assistida per microones amb una distribució de mida de partícula estreta. Breument, la PVP es va dissoldre en BA. A continuació, el Fe(acac)₃ es va afegir a la solució i es va escalfar en el reactor de microones 5 min a 60 °C i 10 min a 210 °C. Les PVP-SPION es van fer precipitar en acetona, es van centrifugar i es van redispersar en MQ-H₂O per a deixar-les a punt per a la caracterització (les PVP-SPION són dispersables i estables en aigua, així com en altres solvents de caràcter tant polar com apolar, degut a la PVP: una espècie polimèrica orgànica que li confereix estabilitat en entorns apolars, però també en polars pel fet d'exposar grups hidroxil en els extrems de la cadena). La figura 1a mostra una imatge de TEM de les SPION obtingudes; aquestes tenen una gran homogeneïtat tant en mida com en forma, la qual es trasllada a un arranjament que forma hexàgons. La figura 1b conté el patró de difracció d'electrons SAED, el qual s'indexa a l'estructura d'espínella inversa de la fase cristal·lina maghemita de l'òxid de ferro (III) (γ-Fe₂O₃). El valor mitjà de la mida de partícula es va determinar en 14 ± 2 nm de diàmetre, resultat d'ajustar l'histograma de mida determinat per TEM a una distribució gaussiana (figura 1c). Els resultats de les me-

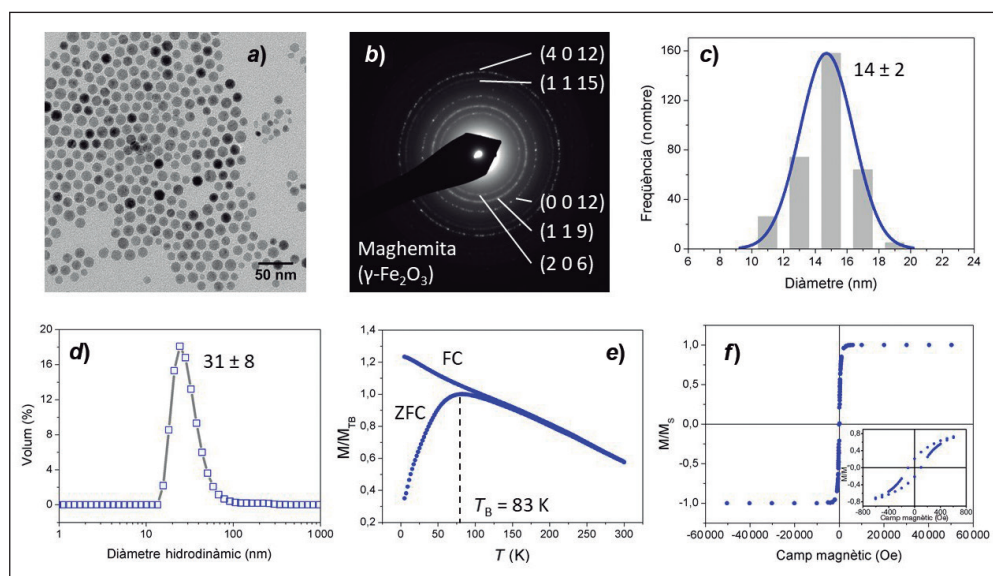


FIGURA 1. Caracterització de les SPION. a) Imatge de TEM. b) Patró de difracció d'electrons SAED. c) Histograma de distribució de mida determinat per TEM. d) Distribució en volum del diàmetre hidrodinàmic determinat per DLS. e) Corba ZFC-FC a 50 Oe. f) Corba de magnetització a 5 K en funció del camp magnètic aplicat. La inserció conté una amplificació a camps baixos per veure el cicle d'histeresi.

ures DLS per a aquestes NP (figura 1d, distribució en volum) indiquen de nou una distribució de mida monomodal, determinada en 31 ± 8 nm de diàmetre hidrodinàmic. Les mesures per ZFC-FC (figura 1e) defineixen un valor de 83 K per a la temperatura de bloqueig de les SPION obtingudes. Per tant, per sobre d'aquesta temperatura (per exemple, a temperatura ambient) les SPION tenen un comportament superparamagnètic. En el cas contrari (és a dir, a temperatures inferiors), el comportament és ferromagnètic, d'acord amb la naturalesa de la maghemita. Per aquest motiu, la corba de magnetització a 5 K en funció del camp magnètic aplicat (figura 1f) mostra un cicle d'histeresi.

Síntesi de les NP de Au-SPION

Les NP de Au-SPION es van sintetitzar en menys d'una hora a través d'una síntesi assistida per microones de dos passos. El primer pas és la síntesi de les SPION anteriorment descrites. El segon pas consisteix a col·locar una barreja homogeneïtzada d'aquestes SPION, PVP i HAuCl_4 (relació molar PVP: $\text{HAuCl}_4 = 0,625:1$, relació molar SPION: $\text{HAuCl}_4 = 1,3:1$) en EG al reactor de microones a 120°C durant 10 min. Les SPION disperses en el medi de reacció serveixen com a punts de nucleació per a les NP de Au. Després de la síntesi assistida per microones, la dispersió de les SPION en EG de color marró canvia a taronja, la qual cosa indica la síntesi satisfactòria d'NP de Au. Les NP

de Au-SPION es van fer precipitar en acetona, es van centrifugar i es van redispersar en $\text{MQ-H}_2\text{O}$ per a deixar-les a punt per a la caracterització.

La figura 2a confirma la formació satisfactòria d'NP de Au, les quals estan uniformement decorades per una monocapa d'SPION (figura 2b). El patró de difracció d'electrons (figura 2c) confirma la presència de la fase maghemita de les SPION i d'or metàl·lic a les mostres. Aquestes NP tenen diferents morfologies i una mida mitjana > 200 nm. La distribució de forma es va obtenir de l'anàlisi de diverses imatges de TEM: nanotriangles (46%), nanohexàgons (9%), estructures platòniques (icosaedres i cubs) (15%), nanoesferes (25%) i nanobarres (5%). Per tant, aquesta aproximació sintètica ofereix una ruta fàcil i ràpida per a sintetitzar nanotriangles híbrids magnetoplasmònics. A més, quan es consideren els hexàgons com a formes planes resultants del truncament de triangles, el rendiment obtingut és d'un 60%, aproximadament. Els triangles tenen una mida de costat amb un valor mitjà de 203 ± 35 nm, que és el resultat d'ajustar l'histograma de mida determinat per TEM a una distribució gaussiana (figura 2d). Els resultats de les mesures per DLS per a aquestes NP (figura 2e, distribució en volum) indiquen de nou una distribució de mida monomodal, determinada en 350 ± 80 nm de diàmetre hidrodinàmic.

L'espectre UV-Vis-NIR de la figura 3a mostra una banda LSPR en el NIR (800 nm), la qual és característica de les nanoes-

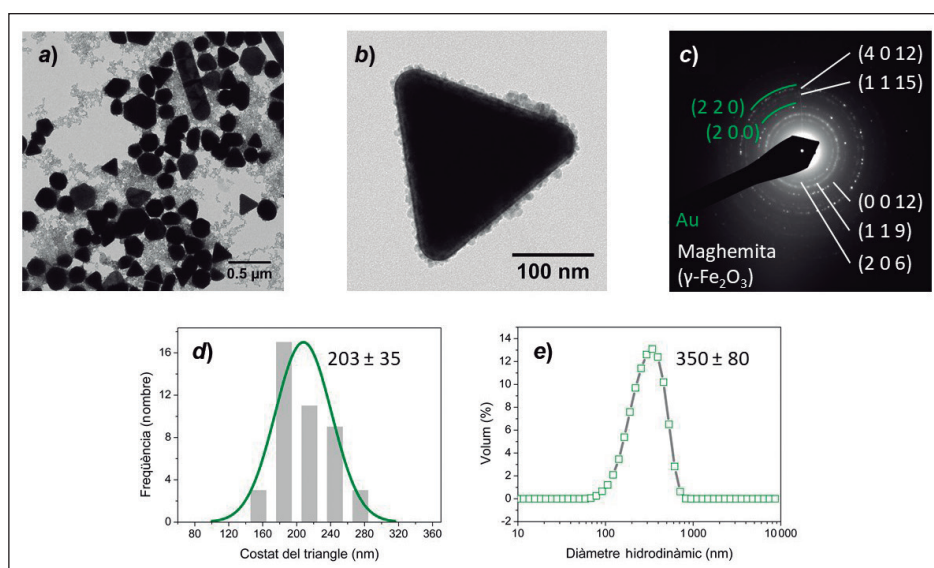


FIGURA 2. Caracterització estructural de les NP de Au-SPION. a) Imatge de TEM. b) Imatge de TEM d'un sol nanotriangle d'or. c) Patró de difracció d'electrons SAED. d) Histograma de distribució de mida determinat per TEM. e) Distribució en volum del diàmetre hidrodinàmic determinat per DLS.

estructures anisòtrops d'or (per exemple, els nanotriangles). No obstant, la banda LSPR a 800 nm és bastant ampla i es pot relacionar amb la presència d'altres morfologies anisòtrops d'or. A més de la banda LSPR al NIR trobada a 800 nm, es pot observar una banda LSPR entorn de 600 nm, la qual s'assigna a la fracció d'NP de Au-SPION esfèriques.

Utilitzant un imant extern a prop del vial que conté la suspensió dels nanocompòsits de Au-SPION, és possible concentrar aquests nanocompòsits en menys de 10 minuts, la qual cosa indica que totes les NP de Au estan físicament connectades a les SPION i es dota de funcionalitat magnètica les estructures híbrides, amb la PVP com a nexce d'unió.

La corba de magnetització (cicle M-H) es representa a la figura 3b. Comparada amb les mesures magnètiques de les SPION, hi ha una disminució significativa del valor de la magnetització de saturació observada, degut a la naturalesa diamagnètica de l'or. A més, quan les corbes dels dos materials se superposen, aquestes coincideixen, la qual cosa confirma que l'or no afecta el comportament magnètic de les SPION. També es van mesurar les corbes ZFC-FC de les NP híbrides de Au-SPION, que indiquen que les SPION en el material híbrid mantenen el seu caràcter superparamagnètic, amb una temperatura de bloqueig de 87 K (figura 3c).

Per tant, hem demostrat que, fent servir l'escalfament selectiu i augmentant el moviment molecular, es poden fabricar materials nanoestructurats complexos per química assistida per microones en poc temps.

Tot i que una comprensió del mecanisme de creixement està més enllà de l'abast d'aquest treball, s'estudien alguns aspectes rellevants de la síntesi dels nanocristalls híbrids, com l'efecte de la concentració de les SPION en la mescla de reac-

ció i l'efecte de la llargada de la cadena polimèrica de la PVP dels apartats següents en la formació de les nanoestructures anisòtrops.

El control de la forma de les NP no és fàcil i alguns informes indiquen que les estructures planars es formen sota control cinètic [33] i que, en particular, es poden formar plaques triangulars amb errors d'apilament i cares cristal·lines superficials $\{111\}$. Les formes octaèdriques o icosaèdriques són termodinàmicament favorables, segons que es va informar per a les estructures de plata [34]. En aquest treball s'aconsegueixen estructures triangulars; per tant, el procediment de síntesi indicat anteriorment es guia sota control cinètic. Cal assenyalar que l'escalfament per microones del HAuCl_4 en EG en presència de la PVP condueix a la reducció de Au(III) a Au(0), en què l'EG i la PVP serveixen com a reactius reductors (són reductors suaus, i aquest fet ajuda al control cinètic).

La PVP també actua com a agent estabilitzador, però té un rol important en la definició de la forma de les NP. Informes anteriors del grup de Xia [34, 35] van indicar el paper significatiu de la PVP en la formació d'estructures anisòtrops de plata en EG i en aigua. Quan el Au (0) comença la nucleació, i durant el creixement del cristall, la PVP lliure s'adsorbeix a totes les superfícies de l'or, a causa de la forta afinitat de la superfície d'aquest amb els nitrògens dels grups amida de la PVP, però aquesta s'adherirà preferentment a les cares cristal·lines amb menys energia superficial. Es produeix una adsorció selectiva a les cares $\{111\}$ (cares superiors i inferiors dels nanotriangles d'or), mentre que les cares $\{100\}$ (cares dels tres costats) continuen creixent a un ritme més ràpid. Així doncs, aquest fet també ajuda a la formació de formes triangulars. Finalment, depenent de la proporció de les cares $\{111\}$ respecte de les cares laterals $\{100\}$, es poden obtenir nanoestructures d'or triangulars o truncades [34].

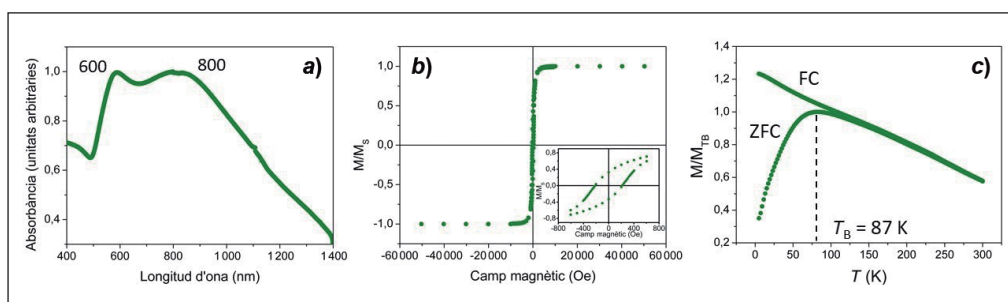


FIGURA 3. Caracterització funcional de les NP de Au-SPION. a) Espectre UV-Vis-NIR. b) Corba de magnetització a 5 K en funció del camp magnètic aplicat; la inserció conté una amplifcació a camps baixos per a veure el cicle d'histeresi. c) Corba ZFC-FC a 50 Oe.

Efecte de la concentració de les SPION en la mescla de reacció

Hem identificat la relació molar SPION:HAuCl₄ com un paràmetre clau per a controlar el rendiment dels nanotriangles d'or. S'han completat reaccions mantenint tots els paràmetres iguals a la síntesi descrita anteriorment, en què tan sols s'ha canviat la quantitat d'SPION en la mescla de reacció. Concretament, es van abordar les relacions molars següents entre les SPION i el HAuCl₄: 1,3:1 (punt inicial), 0,65:1, 0,325:1, 0,13:1 i 0,065:1.

El rendiment en nanotriangles dels sistemes híbrids d'NP de Au-SPION augmenta significativament en passar la relació molar SPION:HAuCl₄ del punt inicial a 0,65:1, i s'aconsegueix un màxim del 56 % (al voltant del 70 % quan es consideren els hexàgons com a formes planes resultants del truncament de triangles, figura 4a). A continuació, el fet de disminuir encara més la concentració de les SPION en la mescla de reacció comporta un decreixement del percentatge de triangles i un augment de les formes isotropes (esferes). L'histograma de formes que resulta de l'anàlisi de diverses imatges de TEM mostra aquestes observacions (figura 4a). D'altra banda, quan s'utilitzen relacions molars SPION:HAuCl₄ inferiors a 0,65:1, la monocapa d'SPION que decora la superfície de les NP de Au és cada vegada més pobre. Aleshores, les NP resultants perdran funcionalitat magnètica. Per aquest motiu, la relació molar SPION:HAuCl₄ de 0,65:1 és l'estratègia sintètica amb millors resultats, ja que presenta el percentatge més gran de nanotriangles mantenint una monocapa d'SPION per a la funcionalitat magnètica.

La taula 1 conté els resultats de la dispersió de mida dels nanocompòsits obtinguts, i mostra els valors mitjans dels costats dels nanotriangles (per TEM) i dels diàmetres hidrodinàmics (per DLS) de les diferents mostres. S'observa que les NP són cada vegada més petites quan disminueix la concentració de les SPION en la mescla de reacció, la qual cosa confirma que les SPION tenen un rol important en la formació i el creixement dels nanocristalls d'or.

TAULA 1. Dispersió de mida de les diferents mostres de nanocompòsits de Au-SPION sintetitzats: resultats dels valors mitjans del costat dels nanotriangles (per TEM) i dels diàmetres hidrodinàmics (per DLS, distribució en volum)

| Relació molar SPION:HAuCl ₄ | Pes molecular mitjà de la PVP (g/mol) | Costat del triangle (nm) | Diàmetre hidrodinàmic (nm) |
|--|---------------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| 1,3:1 | 10 000 | 203 ± 35 | 350 ± 80 |
| 0,65:1 | 3 500 | 236 ± 55 | 255 ± 33 |
| | 10 000 | 187 ± 35 | 285 ± 43 |
| | 29 000 | 216 ± 62 | 230 ± 30 |
| | 58 000 | 174 ± 36 | 175 ± 28 |
| | 360 000 | 289 ± 94 | 400 ± 56 |
| 0,325:1 | 10 000 | 154 ± 30 | 280 ± 30 |
| 0,13:1 | 10 000 | 110 ± 30 | 140 ± 33 |
| 0,065:1 | 10 000 | 85 ± 20 | 117 ± 38 |

Aquesta observació es confirma mitjançant l'espectroscòpia UV-Vis-NIR. En l'espectre de la figura 4b es mostra un desplaçament cap al blau de les bandes LSPR, que indica una disminució de la mida de partícula quan disminueix la concentració de les SPION en la mescla de reacció. Aquest desplaçament cap al blau també es deu, en part, a la disminució de les mor-

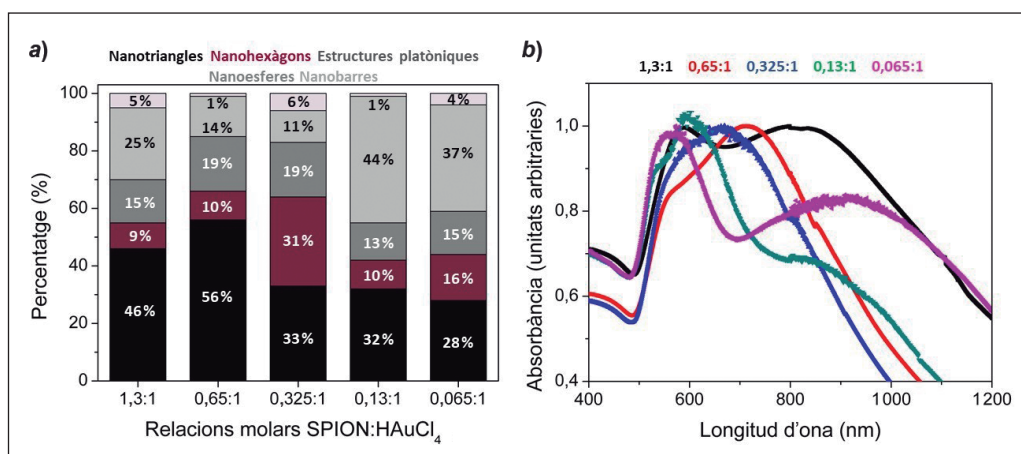


FIGURA 4. Efecte de la concentració de les SPION en la mescla de reacció (relacions molars SPION:HAuCl₄ d'1,3:1, 0,65:1, 0,325:1, 0,13:1 i 0,065:1). Distribució de forma (a) i espectres UV-Vis-NIR (b) dels nanocompòsits de Au-SPION per a cada cas.

fologies anisòtropses i a l'augment de les isotropses (figura 4a). Per a les relacions molars SPION:HAuCl₄ més baixes (0,13:1 i 0,065:1), també es poden apreciar pics a la regió del NIR (a 900 i a 1 000 nm, respectivament). Aquests pics es poden atribuir a la presència d'agregats, ja que el fet d'afegir poques SPION (cobertes de PVP) a la mescla de reacció comporta una disminució de l'aportació total de PVP al medi, l'agent estabilitzador.

Efecte de la llargada de la cadena polimèrica de la PVP

L'efecte de la llargada de la cadena polimèrica de la PVP en el rendiment en forma dels nanocompòsits s'ha estudiat utilitzant els pesos moleculars següents per a la PVP: 3 500, 10 000 (punt inicial), 29 000, 58 000 i 360 000 g/mol. S'han mantingut la resta de paràmetres com en el primer dels casos estudiats, llevat que s'ha utilitzat la relació molar SPION:HAuCl₄ de 0,65:1 per haver mostrat els millors resultats en l'apartat anterior. Cal remarcar que, per a tota llargada de cadena (per a tot pes molecular mitjà), s'han afegit els 25 mg de PVP de la síntesi proposada inicialment. D'aquesta manera, les relacions molars PVP:HAuCl₄ canvien a les següents: 1,785:1, 0,625:1 (punt inicial), 0,216:1, 0,108:1 i 0,017:1, respectivament.

Aquest cop, el rendiment en nanotriangles dels sistemes híbrids d'NP de Au-SPION es manté pràcticament constant, entorn del 60 % observat en l'apartat anterior (figura 5a). Tampoc no s'aprecien canvis significatius en els rendiments de forma de les altres morfologies. Les imatges de TEM dels

nanocompòsits obtinguts a diferents llargades de cadena confirmen la presència en tots els casos d'una monocapa d'SPION que decoren la superfície de les NP de Au i aporten funcionalitat magnètica a les NP híbrides.

Les diferències es troben en la mida dels nanocompòsits, tal com es mostra a la taula 1, la qual conté els valors mitjans dels costats dels nanotriangles (per TEM) i dels diàmetres hidrodinàmics (per DLS) de les diferents mostres. Per als casos de 10 000, 29 000 i 58 000 g/mol, com més gran és la llargada de la cadena polimèrica (és a dir, com més gran és el pes molecular mitjà), més petita és la mida de les NP resultants, ja que les nanoestructures que es van formant en el procés de nucleació i creixement dins del reactor de microones estan més estabilitzades estèricament. En el cas dels 360 000 g/mol, la relació molar PVP:HAuCl₄ és tan desfavorable per a la PVP que s'estimula un creixement significativament més gran de les NP de Au. Finalment, per al cas de 3 500 g/mol, es pot interpretar una suma dels arguments anteriors. En efecte, la cadena polimèrica és més petita i s'esperaria una mida més gran de les NP (menys estabilització estèrica), però al mateix temps hi ha una relació molar PVP:HAuCl₄ molt elevada a favor de la PVP, la qual cosa faria esperar un nombre més gran d'NP i que aquestes fossin més petites. Per aquest motiu, els valors de mida presentats es desvien dels arguments individuals anteriors cap a una situació intermèdia. Aquesta observació es confirma mitjançant l'espectroscòpia UV-Vis-NIR, a través de les posicions de les bandes LSPR dependents de la mida (figura 5b).

Es reafirma, doncs, que l'agent estabilitzador (en aquest cas, la PVP) té un rol important en la formació i el creixement dels

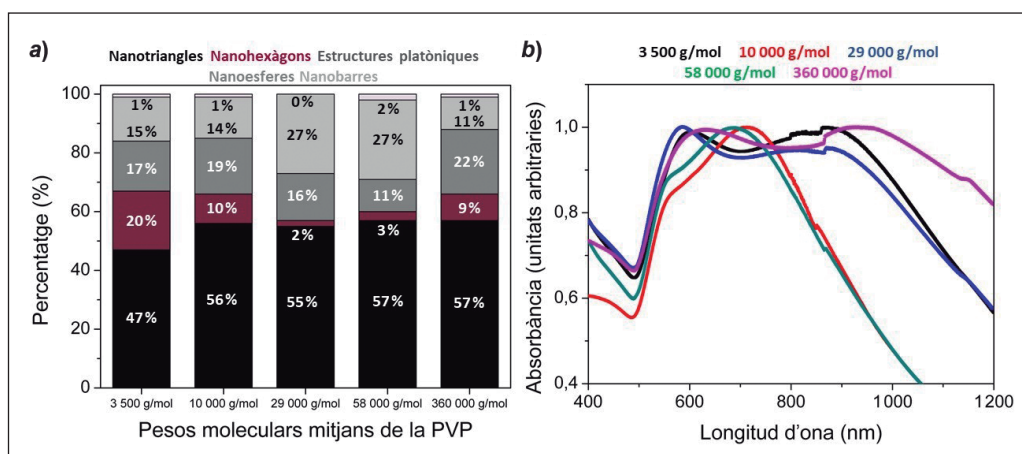


FIGURA 5. Efecte de la llargada de la cadena polimèrica de la PVP (pesos moleculars de la PVP de 3 500, 10 000, 29 000, 58 000 i 360 000 g/mol). Distribució de forma (a) i espectres UV-Vis-NIR (b) dels nanocompòsits de Au-SPION per a cada cas.

nanocristalls d'or. Així, per a la síntesi presentada, la llargada de la cadena polimèrica de la PVP és un paràmetre a decidir per a obtenir els nanocompòsits amb una mida modulable.

Eliminació de les SPION de la superfície de les NP de Au

Les SPION es poden eliminar fàcilment de la superfície de les NP de Au utilitzant HCl diluït (dilució 3:10) i incubant durant una nit; llavors, la solució àcida se substitueix per aigua Milli-Q fresca. La figura 6a mostra una imatge de TEM representativa de l'eliminació de les SPION de la superfície de les NP de Au, en aquest cas, de la superfície d'un nanotriangle d'or. Aquesta mateixa figura mostra que l'eliminació de l'òxid de ferro ha estat satisfactòria i que el tractament no afecta la morfologia de les partícules d'or.

Assemblatge de les NP de Au-SPION

S'ha reportat la capacitat d'assemblatge dels nanotriangles d'or en una interfície líquid-aire, gràcies a la presència de la PVP, que formen una monocapa contínua d'or visible a ull nu [9, 29]. Aquí s'ha aconseguit fàcilment amb una mescla d'etanol:hexà de relació volumètrica 2:3 que contenia dispersats els nanocompòsits [9]. En transferir-la gota a gota sobre una superfície d'aigua, i amb l'evaporació dels solvents orgànics volàtils, va tenir lloc l'assemblatge espontani en la interfície aigua-aire. En efecte, es demostra que amb un canvi de solvent és possible transformar un material de l'estat col·loidal a un de dues dimensions, el qual es podria fer servir en diferents aplicacions, com ara la SERS. La figura 6b mostra una imatge

de microscòpia òptica de la monocapa obtinguda, amb la coloració típica de l'or. La figura 6c mostra una imatge de TEM de la mateixa monocapa que demostra com les NP multimaterial s'han assemblat les unes al costat de les altres en una única capa.

Conclusions

Aquí es proporciona un exemple pioner de la síntesi química de nanopartícules multimaterial complexes i funcionals per escalfament amb microones com a font d'energia no convencional.

S'han aconseguit nanopartícules complexes de Au-SPION amb funcionalitats magnètiques i plasmòniques. Cal destacar que es va assolir un rendiment del 60 % de triangles d'or abans de qualsevol possible purificació, amb les seves superfícies homogèniament decorades amb una monocapa d'SPION. Aquests nanotriangles són dispersables en aigua, mostren una excel·lent resposta magnètica, derivada de l'alta cristallinitat i de la distribució de mida monodispersa de les SPION, i presenten la característica banda LSPR a la regió del NIR (800 nm).

Tot i que una comprensió del mecanisme de creixement està més enllà de l'abast d'aquest treball i podria ser de gran interès com a extensió, es planteja la hipòtesi que l'ús de reductors suaus (tant l'EG com la PVP serveixen com a agents reductors en la síntesi) ajuda al control cinètic, que sembla promoure estructures planes. D'altra banda, la PVP també té un paper important en la definició de la forma de les NP. Durant el creixement dels cristalls, la PVP lliure s'adsorbeix preferentment a les cares {111} (cares superiors i inferiors dels nanotriangles

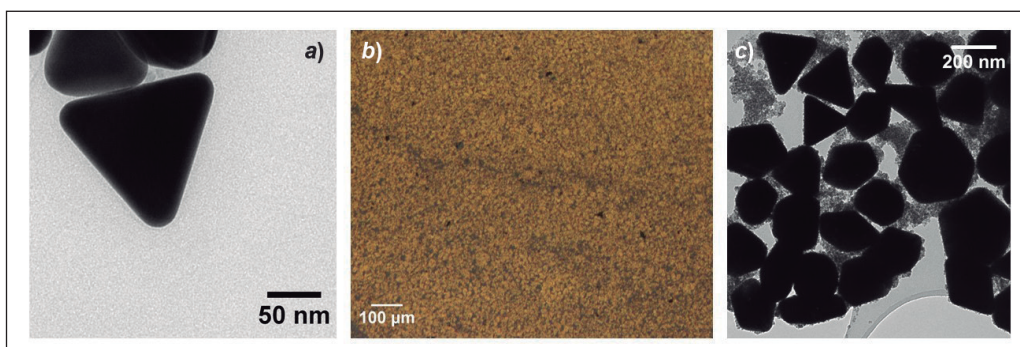


FIGURA 6. a) Imatge de TEM d'un sol nanotriangle d'or després de l'eliminació de les SPION de la seva superfície. b) Imatge de microscòpia òptica. c) Imatge de TEM de la monocapa contínua d'or obtinguda amb l'assemblatge de les NP de Au-SPION en una interfície aigua-aire.

d'or), mentre que les cares {100} (cares dels tres costats) continuen creixent a un ritme més ràpid. Així doncs, aquest fet també ajuda a la formació de formes triangulars.

A més, el nostre procés permet un cert control dels nanocompòsits de Au-SPION mitjançant una selecció dels paràmetres de síntesi, com la concentració de les SPION en la mescla de reacció i la llargada de la cadena polimèrica de la PVP. És possible variar la distribució de formes anisòtropes d'aquestes NP híbrides (la qual cosa augmenta fins a un 70 % el rendiment de triangles d'or), així com la seva mida. Per tant, es poden obtenir materials amb propietats òptiques modulables.

Les partícules magnètiques poden eliminar-se fàcilment de la superfície de les NP de Au utilitzant una solució àcida diluïda. Finalment, s'ha demostrat que aquestes partícules híbrides s'autoassemblen fàcilment en una monocapa en les interfícies líquid-aire.

Agraïments

Aquesta recerca va ser parcialment finançada pel Ministeri d'Economia i Competitivitat en cofinançament amb el Fons Social Europeu a través del projecte MAT2012-35324, la Generalitat de Catalunya (2014SGR213) i el Programa Severo Ochoa per als centres d'excel·lència en R+D (SEV-2015-0496).

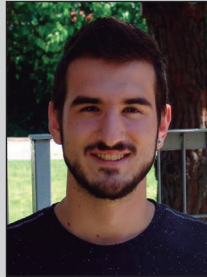
Referències

- [1] LUKE, G. P.; YEAGER, D.; EMELIANOV, S. Y. «Biomedical applications of photoacoustic imaging with exogenous contrast agents». *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 4, núm. 2 (2012), p. 422-437.
- [2] XU, L.; KUAN, H.; XU, C.; MA, W.; WANG, L.; KOTOV, N. A. «Regiospecific plasmonic assemblies for in situ Raman spectroscopy in live cells». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, núm. 3 (2011), p. 1699-1709.
- [3] DUNCAN, B.; KIM, C.; ROTELLO, V. M. «Gold nanoparticle platforms as drug and biomacromolecule delivery systems». *J. Controlled Release*, vol. 148, núm. 1 (2010), p. 122-127.
- [4] HIRSCH, L. R.; STAFFORD, R. J.; BANKSON, J. A.; SERSHEN, S. R.; RIVERA, B.; PRICE, R. E.; HAZLE, J. D.; HALAS, N. J.; WEST, J. L. «Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance». *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 100, núm. 23 (2003), p. 13549-13554.
- [5] BASTÚS, N. G.; COMENGE, J.; PUNTES, V. C. «Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: size focusing versus Ostwald ripening». *Langmuir*, vol. 27, núm. 17 (2011), p. 11098-11105.
- [6] DUCHENE, J. S.; NIU, W.; ABENDROTH, J. M.; SUN, Q.; ZHAO, W.; HUO, F.; WEI, W. D. «Halide anions as shape-directing agents for obtaining high-quality anisotropic gold nanostructures». *Chem. Mater.*, vol. 25, núm. 8 (2012), p. 1392-1399.
- [7] LIZ-MARZÁN, L. M. «Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles». *Langmuir*, vol. 22, núm. 1 (2005), p. 32-41.
- [8] GOVOROV, A. O.; RICHARDSON, H. H. «Generating heat with metal nanoparticles». *Nano Today*, vol. 2, núm. 1 (2007), p. 30-38.
- [9] SCARABELLI, L.; CORONADO-PUCHAU, M.; GINER-CASARES, J. J.; LANGER, J.; LIZ-MARZÁN, L. M. «Monodisperse gold nanotriangles: size control, large-scale self-assembly, and performance in surface-enhanced Raman scattering». *ACS Nano*, vol. 8, núm. 6 (2014), p. 5833-5842.
- [10] PELAZ, B.; GRAZU, V.; IBARRA, A.; MAGEN, C.; PINO, P. del; FUENTE, J. M. de la. «Tailoring the synthesis and heating ability of gold nanoprisms for bioapplications». *Langmuir*, vol. 28, núm. 24 (2012), p. 8965-8970.
- [11] PEREZ-HERNANDEZ, M.; PINO, P. del; MITCHELL, S. G.; MOROS, M.; STEPIEN, G.; PELAZ, B.; PARAK, W. J.; GALVEZ, E. M.; PARDO, J.; FUENTE, J. M. de la. «Dissecting the molecular mechanism of apoptosis during photothermal therapy using gold nanoprisms». *ACS Nano*, vol. 9, núm. 1 (2015), p. 52-61.
- [12] FIGUEROLA, A.; DI CORATO, R.; MANNA, L.; PELLEGRINO, T. «From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications». *Pharmacol. Res.*, vol. 62, núm. 2 (2010), p. 126-143.
- [13] GUPTA, A. K.; GUPTA, M. «Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications». *Biomaterials*, vol. 26, núm. 18 (2005), p. 3995-4021.
- [14] TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; GONZALEZ-CARRENO, T.; VEINTEMI-LLAS-VERDAGUER, S.; SERNA, C. J. «The iron oxides strike back: from biomedical applications to energy storage devices and photoelectrochemical water splitting». *Adv. Mater.*, vol. 23, núm. 44 (2011), p. 5243-5249.
- [15] YOO, D.; LEE, J. H.; SHIN, T. H.; CHEON, J. «Theranostic magnetic nanoparticles». *Accounts Chem. Res.*, vol. 44, núm. 10 (2011), p. 863-874.
- [16] TABOADA, E.; SOLANAS, R.; RODRÍGUEZ, E.; WEISSLEDER, R.; ROIG, A. «Supercritical-fluid-assisted one-pot synthesis of biocompatible core(γ -Fe₂O₃)/Shell(SiO₂) nanoparticles as high relaxivity

- T₂-contrast agents for magnetic resonance imaging». *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, núm. 14 (2009), p. 2319-2324.
- [17] GUO, S.; LI, D.; ZHANG, L.; LI, J.; WANG, E. «Monodisperse mesoporous superparamagnetic single-crystal magnetite nanoparticles for drug delivery». *Biomaterials*, vol. 30, núm. 10 (2009), p. 1881-1889.
- [18] CARENZA, E.; BARCELÓ, V.; MORANCHO, A.; MONTANER, J.; ROSELL, A.; ROIG, A. «Rapid synthesis of water-dispersible superparamagnetic iron oxide nanoparticles by a microwave-assisted route for safe labeling of endothelial progenitor cells». *Acta Biomater.*, vol. 10, núm. 8 (2014), p. 3775-3785.
- [19] YU, C. J.; LIN, C. Y.; LIU, C. H.; CHENG, T. L.; TSENG, W. L. «Synthesis of poly(diallyldimethylammonium chloride)-coated Fe₃O₄ nanoparticles for colorimetric sensing of glucose and selective extraction of thiol». *Biosens. Bioelectron.*, vol. 26, núm. 2 (2010), p. 913-917.
- [20] DI CORATO, R.; ESPINOSA, A.; LARTIGUE, L.; THARAUD, M.; CHAT, S.; PELLEGRINO, T.; MÉNAGER, C.; GAZEAU, F.; WILHELM, C. «Magnetic hyperthermia efficiency in the cellular environment for different nanoparticle designs». *Biomaterials*, vol. 35, núm. 24 (2014), p. 6400-6411.
- [21] CHOI, J. S.; JUN, Y. W.; YEON, S. I.; KIM, H. C.; SHIN, J. S.; CHEON, J. «Biocompatible heterostructured nanoparticles for multimodal biological detection». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, núm. 50 (2006), p. 15982-15983.
- [22] XUA, D.; LUOA, G.; YUB, J.; CHENA, W.; ZHANGA, C.; OUYANGA, D.; FANGA, Y.; YU, X. «CoS/CNTs hybrid structure for improved performance lithium ion battery». *J. Al. Com.*, vol. 676 (2016), p. 551-556.
- [23] LU, R.; XU, L.; GE, Z.; LI, R.; XU, J.; YU, L.; CHEN, K. «Improved efficiency of silicon nanoholes/gold nanoparticles/organic hybrid solar cells via localized surface plasmon resonance». *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11 (2016), p. 160-166.
- [24] COSTI, R.; SAUNDERS, A. E.; BANIN, U. B. «Colloidal hybrid nanostructures: a new type of functional materials». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, núm. 29 (2010), p. 4878-4897.
- [25] LEE, J.; YANG, J.; KO, H.; OH, S.; KANG, J.; SON, J.; LEE, K.; LEE, S. W.; YOON, H. G.; SUH, J. S.; HUH, Y. M.; HAAM, S. «Multifunctional magnetic gold nanocomposites: human epithelial cancer detection via magnetic resonance imaging and localized synchronous therapy». *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, núm. 2 (2008), p. 258-264.
- [26] XU, C.; WANG, B.; SUN, S. «Dumbbell-like Au-Fe₃O₄ nanoparticles for target-specific platinum delivery». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, núm. 12 (2009), p. 4216-4217.
- [27] WANG, C.; IRUDAYARAJ, J. «Multifunctional magnetic-optical nanoparticle probes for simultaneous detection, separation, and thermal ablation of multiple pathogens». *Small*, vol. 6, núm. 2 (2010), p. 283-289.
- [28] MOHAMMAD, F.; BALAJI, G.; WEBER, A.; UPPU, R. M.; KUMAR, C. S. S. R. «Influence of gold nanoshell on hyperthermia of superparamagnetic iron oxide nanoparticles». *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, núm. 45 (2010), p. 19194-19201.
- [29] LEE, Y. H.; LEE, C. K.; TAN, B.; RUI TAN, J. M.; PHANG, I. Y.; LING, X. Y. «Using the Langmuir-Schaefer technique to fabricate large-area dense SERS-active Au nanoprism monolayer films». *Nanoscale*, vol. 5, núm. 14 (2013), p. 6404-6412.
- [30] BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. «Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis». *Nanoscale*, vol. 2, núm. 8 (2010), p. 1358-1374.
- [31] BAGHBAZANDEH, M.; CARBONE, L.; COZZOLI, P. D.; OLIVER KAPPE, C. «Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals». *Angew. Chem.*, vol. 50, núm. 48 (2011), p. 11312-11359.
- [32] YU, S.; HACHTEL, J. A.; CHISHOLM, M. F.; PANTELIDES, S. T.; LAROMAINE, A.; ROIG, A. «Magnetic gold nanotriangles by microwave-assisted polyol synthesis». *Nanoscale*, vol. 7, núm. 33 (2015), p. 14039-14046.
- [33] PERSONIC, M. L.; MIRKIN, C. A. «Making sense of the mayhem behind shape control in the synthesis of gold nanoparticles». *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, núm. 49 (2013), p. 18238-18247.
- [34] XIONG, Y.; WASHIO, I.; CHEN, J.; SADILEK, M.; XIA, Y. «Trimeric clusters of silver in aqueous AgNO₃ solutions and their role as nuclei in forming triangular nanoplates of silver». *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 47, núm. 26 (2007), p. 4917-4921.
- [35] SUN, Y.; XIA, Y. «Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles». *Science*, vol. 298, núm. 5601 (2002), p. 2176-2179.



M. Torras



A. Gordillo



A. Roig

Miquel Torras és graduat en química per la Universitat Autònoma de Barcelona (2016). També és graduat en física per la mateixa universitat (2016). Va cursar el Màster en Química de Materials Aplicada a la Universitat de Barcelona (2017). Actualment fa el doctorat en ciència de materials a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), sota la direcció de la doctora Anna Roig.

Adrià Gordillo és graduat en nanociència i nanotecnologia per la Universitat Autònoma de Barcelona (2016). Actualment, està finalitzant el Màster en Direcció i Gestió de la Innovació (Universitat Oberta de Catalunya), alhora que cursa el Post-grau en Gestió Àgil de Projectes amb Scrum, Kanban, Lean i XP (Escola de Negocis de la Innovació i els Emprendors).

Anna Roig és doctora en física per la Universitat Autònoma de Barcelona (1998). Actualment és professora d'investigació a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), on dirigeix el grup Nanopartícules & Nanocomposites des del 2006. La seva activitat se centra en el disseny racional i la síntesi de nanopartícules i nanocompòsits, l'estudi de les seves propietats estructurals i funcionals i les seves possibles aplicacions.