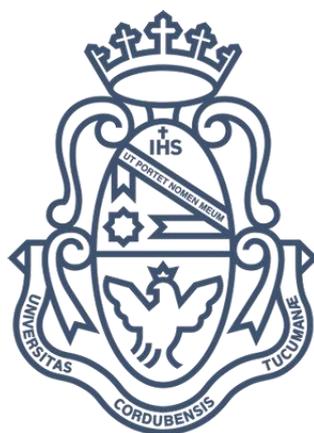


**“Síntesis de Nanopartículas y Nanoestructuras
Híbridas Metalo-Inorgánicas Mediante el Empleo
de la Termolabilidad de Coloides Acuosa de
Óxidos/Hidróxidos de Plata y de Oro”**



Tesis Doctoral

Micaela Alejandra Macchione

Departamento de Fisicoquímica, Facultad de Ciencias
Químicas, Universidad Nacional de Córdoba
INFIQC (UNC-CONICET)

2016

Director

Dr. Manuel Alejo Pérez

Comisión de Tesis

Dr. Alejandro Manuel Granados

Dr. Vicente Antonio Macagno

Dra. Natalia Wilke

Evaluador Externo

Dra. Nora Susana Pellegrini

IFIR (CONICET-UNR)

23 de marzo de 2016
Córdoba, Argentina

El presente trabajo de tesis fue realizado en el Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), Departamento de Físicoquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, bajo la dirección del Dr. Manuel Alejo Pérez y se presenta a consideración de dicha Facultad para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

.....

Prof. Dr. Manuel A. Pérez

Comisión Evaluadora:

.....

Prof. Dr. Alejandro M. Granados

.....

Prof. Dr. Vicente A. Macagno

.....

Prof. Dra. Natalia Wilke

.....

Prof. Dra. Nora S. Pellegrini
(Evaluador externo)

Alea iacta est

Agradecimientos

Durante los años en los que desarrollé este trabajo de tesis muchas personas aportaron a mi crecimiento profesional y personal, otras aportaron fundamentalmente con buena onda día tras día y otras entraron a mi vida para quedarse... Mi más sincero agradecimiento para todos ustedes...

A mi director, Manuel, por todo lo que aprendí a su lado... Fue algo realmente muy positivo tener un director que ama lo que hace... Por escucharme siempre... Por fomentarme a discutir con argumentos tanto en los ambientes profesionales como en los personales... Por su ejemplo de gran capacidad de trabajo... Por tantas horas, días y años invertidos en mi formación profesional y personal... Gracias por leer la tesis con tanta dedicación en poco tiempo...

Al Dr. Vicente A. Macagno, al cual le tengo un profundo respeto y una gran admiración... Doc, le agradezco por todas nuestras reuniones, por cada uno de sus consejos, por su apoyo incondicional hacia mi trabajo, por escucharme siempre, por alegrarse con cada uno de mis logros... También quisiera hacerle llegar mi más sincero agradecimiento por corregir el manuscrito de tesis durante enero y por aportar tanto a la versión final...

A la comisión de tesis, Dra. Natalia Wilke, Dr. Vicente A. Macagno y Dr. Alejandro M. Granados por su seguimiento y apoyo, por sus valiosos aportes en la evaluación del manuscrito de tesis, por lo que hemos discutido en estos últimos meses que me ha permitido aprender mucho y tener otras perspectivas del trabajo desarrollado... Por leer la tesis en un tiempo menor al reglamentario lo cual fue muy importante para permitirme llegar a recibirme hoy...

A la Dra. Nora S. Pellegrini, la evaluadora externa, por aceptar la evaluación de esta tesis y por acompañarme en este día...

A la Facultad de Ciencias Químicas, al Departamento de Fisicoquímica y al INFIQC por brindarme el espacio para poder realizar mi doctorado y desempeñarme como docente. La docencia ha sido una actividad extremadamente gratificante para mí y que me ha motivado día a día... A la Universidad Nacional de Córdoba porque el paso por esta institución enriqueció fuertemente mi visión del mundo al permitirme relacionarme con gente muy valiosa y diferente a mí, estos ya 10 años en esta casa me han permitido un continuo crecimiento personal y profesional. Hoy me siento parte de esta institución y le tengo un profundo cariño...

Al CONICET por las dos becas doctorales que fueron fundamentales para mantenerme económicamente durante estos años y poder desarrollar este trabajo de tesis. A FONCyT y SECyT por el financiamiento otorgado al grupo de investigación.

A Fulbright y Bunge & Born, instituciones que me becaron financiando mi viaje y estadia en EEUU... Un profundo agradecimiento por haberme permitido cumplir ese gran sueño...

Al Dr. Miguel José Yacamán, por aceptarme en su grupo de investigación y facilitarme todo lo que necesité para poder desarrollar mi proyecto en San Antonio, Texas, EEUU. Por todo lo aprendido durante nuestras discusiones de datos, en su laboratorio y con los integrantes de su grupo... Al proyecto RCMI del National Institute on Minority Health and Health Disparities (G12MD007591) que financió mi trabajo desarrollado en su laboratorio.

A Paloma Perry, por toda su asistencia antes y durante mi estadia en Texas por su gran cariño, por contenerme y por su optimismo de todos los días...

A la Dra. Josefina Arellano-Jimenez, por todo lo que me enseñó durante esos 3 meses en Texas, fue un gusto y un orgullo aprender a su lado... Gracias por cada duda resuelta y por su tiempo...

A nuestros colaboradores, al Dr. Eduardo A. Coronado y al Dr. Marcelo M. Mariscal por sus aportes científicos que han enriquecido nuestro trabajo y por acompañar nuestros logros. A la Dra. Fabiana Y. Oliva por su colaboración durante las primeras etapas de este trabajo, por su dedicación en enseñarme a trabajar con suspensiones coloidales de óxido de titanio.

A los Dres. Cristian G. Sánchez, Sergio A. Dassie, Gabriela I. Lacconi, Manuel López Teijelo y Carla Giacomelli porque he aprendido muchísimo de ustedes en diferentes ámbitos... como alumna, como auxiliar docente de materias dictadas por ustedes... Gracias por su cariño y apoyo en diversos momentos, aspectos que también me han motivado a llegar a este día...

Al Dr. Fabio E. Malanca por nuestras horas de articulación juntos, que sin duda representaron una bocanada de aire y una gran motivación para mí.

Al Dr. José A. Riveros por todo lo aprendido sobre microscopia electrónica en el curso de SEM en FAMAF que fue de gran utilidad para mí durante mi estadia en Texas...

A la Dra. Claudia Nome por nuestras horas en el TEM compartidas con mucho gusto, por su dedicación en nuestras muestras...

A los secretarios del Departamento de Fisicoquímica y del INFIQC, Ana María, Nora, Antonio, Eugenia y Paula por hacer su trabajo con tanta dedicación y respeto, y por su buena predisposición para/con nosotros.

A Susana Amatto, porque siempre está cuidándonos a todos... haciendo de nuestro lugar de trabajo un lugar mejor... un segundo hogar...

A todos integrantes del Departamento de Fisicoquímica donde he desarrollado la mayor parte de esta tesis, porque gracias a ustedes me siento parte de este lugar...

A Betina de Postgrado por su buena predisposición en contestar todas mis inquietudes rápidamente y por su eficiencia en la planificación de esta defensa.

Al Lic. Nicolás Passarelli y al Dr. Luis A. Pérez, por sintetizar partículas utilizadas en esta tesis, por la buena onda y nuestras risas compartidas.

Al Dr. Omar Linares Pérez, el “Omi”, Laura, Jonás y Wilkendry por nuestros almuerzos, cafés y momentos compartidos! Omi te agradezco por todo lo que me ayudaste con Química Inorgánica, perdón por ser tan hinchita...

A personas que me hicieron reír durante estos años en el pasillo, en un asado, en una clase, en una salida, almorzando en el comedor, entre experimento y experimento... Emiliano Primo, Franco Vega, Eliana Farías, Juan Fraire, Federico Hernández, Fernando Pomiro, Maru Cuellar, Vane Álvarez, Juan Pablo Aranguren, Matias Berdakin, Julieta Pepino, Adriana Bossolasco, Fernanda Torresan, Catalina Biglione, Fernanda Stragliotto, Mariana Achad, Lidia Bouchet, Elisa Herrera, Julieta Rivas, Cecilia Vásquez, Lucio Simonella, Lucas Colombo, Rodrigo Gibilisco, Luis Pérez, Nicolás Pasarelli, Candelaria Bertolino, Fabiana Gutierrez, Guadalupe Miñambres, Ana Basso...

Al grupo de las “Chicas”: Cintia, Eli, Diana Henao, Diana Pinilla y Diana Arciniegas por nuestras juntadas y buenos momentos compartidos...

Los chicos de UTSA, Paty, Ale, Lulu, Edwing, Enrique, Rubén, Sandra, Dulce, Jesús, Germán, Eduardo, Jhon, Diego, Ulises, Rosendo, Aldo, Elias y Clarissa por hacer de esos tres meses una experiencia inolvidable...

A Susi Chauque, por nuestros mates, por tanta buena onda, por taaaanto para hablar...

A Jaz, por todos nuestros hermosos momentos juntas, por sostenerme tanto, por nuestras charlas a “calzón quitado”, por decirme lo que me tenés que decir siempre aunque no me guste escucharlo...

Al Facu, por cada mate, cada encuentro, por estar ahí siempre, por contenerme cuando estuve triste, por escuchar largamente toooodo lo que tengo para contar, por compartir tantos sueños, por protegerme cuando lo necesité...

A mis compañeros del grupo y amigos, Raquel y Oscar, por los excelentísimos momentos compartidos, por aguantarme cuando me pongo bética, escucharme y aconsejarme. Porque siempre funcionamos como un grupo y nos hemos ayudado en lo que necesitaba cada uno, por todo lo que aprendí de ustedes, por la alegría y el hermoso clima que juntos construimos día a día, por nuestros mates, por nuestros largos debates sobre diversos tópicos. A Fernando Pantano por poner tanta alegría a nuestro lugar de trabajo, por su nobleza y honestidad... por ser el hermano mayor del grupo con mil anécdotas y aventuras para contar...

A las “ametralladoras”, Ceci, Nahir, Franca y Mili por la amistad de siempre y porque hemos reiniciado nuestras juntadas durante el proceso de escritura de esta tesis y le han dado mucha alegría a mis semanas... Que no se corte...

A Tete, gracias por acompañarme siempre, por nuestras horas de estudio compartidas, por nuestros debates sobre la vida, el doctorado y el amor, por soñar juntas con el futuro, y en este contexto, gracias por acompañarme en

esta recta final, por tus palabras de aliento y festejar a mi lado cada capítulo escrito...

A Noé, por estar ahí siempre desinteresada e incondicionalmente, por tus caras y expresiones que siempre me harán reír, por bancarme todas mis locuras y cualquier cosa que decida a muerte, por tu transparencia y humildad, por leerme la tesis entera sin que yo lo pidiera...

Al Lucas, por ser como un hermano mayor... Gracias por estar ahí siempre incondicionalmente... Por tu compañía y tu amistad... Por hacerme entrar en razón varias veces y por tu gigante corazón...

A mis padres, porque sin su apoyo hubiera sido muy difícil completar mi carrera de grado en tiempo y forma para luego poder acceder a la beca que me permitió realizar mi doctorado y definir mi vocación, la investigación científica... Gracias por aguantarme y apoyarme en las decisiones que he tomado durante estos años!! Gracias, y no, por su ejemplo de personas extremadamente laboradoras... Gracias por los valores que me han inculcado y que llevaré toda mi vida...

A mi sobrino, lucecita de mi vida, gracias por acompañarme en todo este trayecto y siempre tener una sonrisa para mí... Gracias por el vínculo que tenemos y por tu inmenso amor... Deseo que este año nos encuentre con más tiempo libre disfrutando juntos...

A mi hermana, qué decirte gordita, sos mi guía, mi ejemplo, y acá estoy siguiéndote los pasos... Se me vienen a la cabeza varios recuerdos como cuando te acompañaba durante tus largas horas de estudio... el "se me acabó el renglón" y tantos otros momentos que marcaron mi vida... Gracias por ser tan buena hermana mayor y mi mejor amiga... Por cada almuerzo y cena de este enero... Por aguantar incansablemente mis caritas de culo y entender... Por ser una persona de gran corazón y de nobles valores, por tu paciencia, por sostenerme siempre y por tanta transmisión de pensamiento que hacen innecesario explicar mis emociones... Gracias por saber quién soy y confiar en mí siempre...

A mi compañero de ruta, Fausto, el gracias más grande... Porque fuiste y sos lo mejor de estos años... Gracias por lo que hemos construido juntos, por lo que hemos crecido para darle lo mejor al "nosotros", por nuestra gran comunicación que me sostiene en mis cansancios y angustias... Por tu paz y armonía, por tu gran nobleza y transparencia... Te agradezco de corazón tu incondicional aguante y toda tu atención durante estos meses de escritura "expres"... Gracias por compartir conmigo cada día de esta recta final... Le doy gracias a la vida porque cada vez que te miro recuerdo cuáles son las cosas realmente importantes... Quiero dedicarte este logro enteramente a vos... Y brindo por todo lo que está por venir...

A todos los presentes, hoy y aquí, compartiendo este momento conmigo...

Índice

<u>Resumen</u>	I
<u>Abstract</u>	II
<u>Publicaciones</u>	III
<u>Abreviaturas</u>	IV
<u>Capítulo 1: Introducción General</u>	1
1.1 ¿Qué tan pequeño es “lo nano”?	3
1.2 Nanociencia y Nanotecnología	4
1.3 Hitos en la Historia de la Nanotecnología	6
1.4 Nanomateriales: Propiedades	7
1.5 Nanosíntesis	9
1.6 Objetivos y Organización de la Tesis	11
1.7 Bibliografía	13
<u>Capítulo 2: Fundamentos, Materiales y Métodos</u>	17
2.1 Fundamentos	19
2.1.1 Principales Procesos de la Síntesis Coloidal de Nanopartículas	19
2.1.1.1 Nucleación y Crecimiento de Nanopartículas	19
2.1.1.2 Estabilidad Morfológica de Nanopartículas	22

2.1.2 Estabilización de Coloides	24
2.1.3 Interacción entre Materiales y Mojado	25
2.1.4 Nanopartículas Metálicas y Radiación Electromagnética	27
2.1.4.1 Espectros de Extinción Teóricos de AgNPs	29
2.1.4.2 Espectros de Extinción Teóricos de AuNPs	30
2.1.5 Microscopías Electrónicas	32
2.1.5.1 Microscopía de Transmisión Electrónica	33
2.1.5.2 Microscopía de Transmisión de Alta Resolución	34
2.1.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido	34
2.1.5.4 Microscopía de Barrido de Transmisión de Electrónica	35
2.1.6 Dispersión Dinámica de Luz (DLS)	36
2.1.7 Espectroscopía Raman Amplificada en Superficie	37
2.2 Materiales	37
2.3 Métodos	38
2.3.1 Mezclas Reactivas	38
2.3.2 Descomposición del Óxido de Plata en Medios Acuosa	39
2.3.3 Descomposición del Óxido de Plata en Mezclas de Solventes	40
2.3.4 Descomposición del Hidróxido de Oro	42
2.3.5 Partículas Sustrato	42
2.3.5.1 Partículas Sustrato Comerciales	43
2.3.5.2 Síntesis de Partículas de Sílica	43
2.3.6 Síntesis de Nanoestructuras Híbridas	44

2.3.7 Método del Sembrado para Plata	45
2.3.8 Caracterización	48
2.3.8.1 Espectroscopia UV-Visible	49
2.3.8.2 Preparación de Muestras para Microscopia	49
2.3.8.3 Microscopía Electrónica	50
2.3.8.4 DLS	50
2.3.8.5 SERS	51
2.3.8.6 Análisis Estadístico del Diámetro de las Nanopartículas	51
2.4 Bibliografía	51

Capítulo 3: Termolabilidad del Óxido de Plata **57**

RESUMEN	59
3.1 Introducción	61
3.1.1 Estabilidad Termoquímica del Óxido de Plata	61
3.1.2 Descomposición de Coloides Acuosa de Óxido de Plata. Antecedentes en el Grupo de Investigación	63
3.1.3 Aportes de Otros Grupos de Investigación	69
3.2 Resultados y Discusión	72
3.2.1 Variables Sintéticas Estudiadas	72
3.2.1.1 Polaridad del Medio de Reacción	72
3.2.1.1.A. Medio Mixto Acetona:agua	73
3.2.1.1.B. Otras Mezclas de Solventes	78
3.2.1.2 Efecto de la Concentración de NH ₃	80

3.2.1.3 Efecto del Ultrasonido	81
3.2.2 Reproducibilidad del Método de Síntesis	82
3.3 Conclusiones	84
3.4 Bibliografía	85

Capítulo 4: Nucleación Heterogénea y Descomposición del Óxido de Plata sobre Materiales Sustrato

89

RESUMEN	91
4.1 Introducción	93
4.2 Resultados y Discusión	99
4.2.1 Estrategia de Síntesis	99
4.2.2 Decorado en Medios Acuoso	101
4.2.2.1 Decorado de TiO ₂ MPs con AgNPs	101
4.2.2.2. Composición de Mezclas Reactivas	106
4.2.2.3 Conclusiones Parciales: Decorado de TiO ₂ MPs	108
4.2.2.4. Decorado de Partículas de SiO ₂ MPs	109
4.2.2.5. Efecto de la Temperatura en el Decorado	112
4.2.3 Decorado en Medios Mixtos Acetona:Agua	115
4.2.3.1 Resultados del Decorado de SiO ₂ MPs	116
4.2.3.2 Estudios del Tiempo de Reacción del Proceso de Decorado	123
4.2.3.3 Otros Sustratos	124
4.2.3.3.1 Decorado de TiO ₂ MPs Comerciales	125

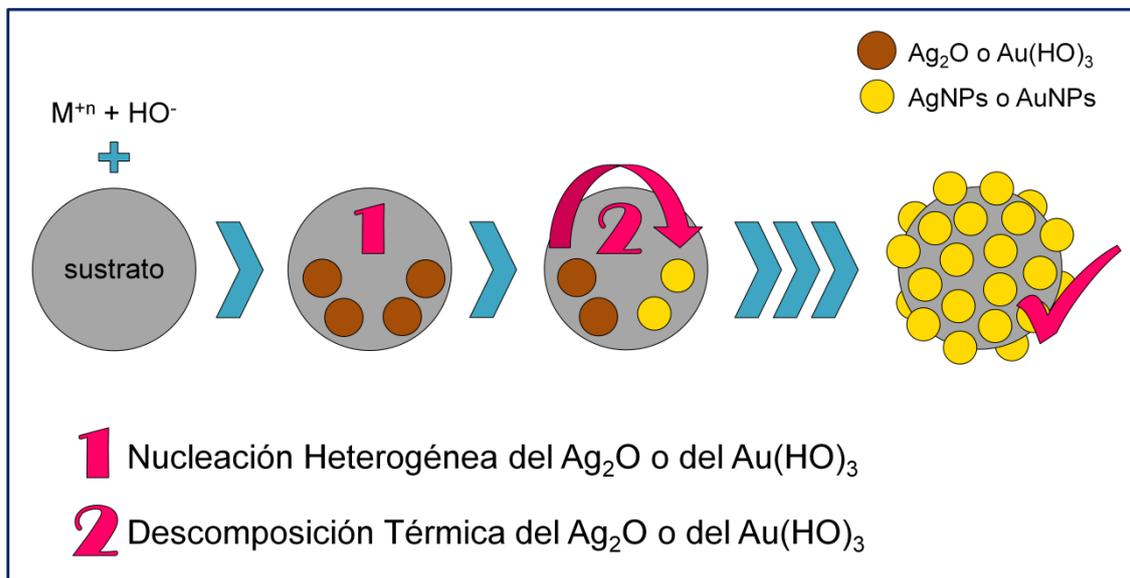
4.2.3.3.2 Decorado de SiO ₂ MPs Comerciales	126
4.2.3.3.3 Decorado de HApMps Comerciales	128
4.2.4. Aplicaciones: SERS	130
4.3 Conclusiones	131
4.4 Bibliografía	132
<u>Capítulo 5: Crecimiento de Nanopartículas de Plata soportadas sobre Micropartículas de Sílica</u>	139
RESUMEN	141
5.1 Introducción	143
5.1.1 Objetivo General y Estrategia de Síntesis	143
5.1.2 Tipos de Crecimientos	146
5.2 Resultados y Discusión	147
5.2.1 Fenomenología General de los Baños de Crecimientos	147
5.2.2 Efecto de las semillas: SiO ₂ MPs y SiO ₂ MPs AgNPs	149
5.2.3 Otros Procesos Durante el Crecimiento	156
5.2.4 Reacción de Corrosión de Ag	161
5.2.5 Efecto de la Concentración de H ₂ Q y de Ag(I)	162
5.3 Conclusiones	164
5.4 Bibliografía	164

<u>Capítulo 6: Termolabilidad del Hidróxido de Au(III)</u>	171
RESUMEN	173
6.1 Introducción	175
6.1.1 Estabilidad Termoquímica del Hidróxido de Oro (III)	175
6.1.2 Descomposición de Coloides Acuoso de Hidróxido de Oro (III)	177
6.2 Resultados y Discusión	178
6.2.1 Síntesis de NEs híbridas SiO ₂ MPs AuNPs en Medios Acuoso	179
6.2.2 Descomposición del Au(HO) ₃ en Medios Mixto Acetona:Agua	181
6.2.3 Síntesis de NEs híbridas SiO ₂ MPs AuNPs en Medios Acetona:Agua	185
6.3 Conclusiones	194
6.4 Bibliografía	195
<u>Capítulo 7: Conclusiones Generales</u>	197
<u>Apéndices</u>	203

Resumen

En el presente trabajo de tesis se diseñaron e implementaron nuevos métodos de síntesis de química coloidal para producir nanoestructuras metálicas y metalo-inorgánicas estables, de morfología y composición controlada. Se trata de dos nuevas estrategias de síntesis basadas en la descomposición térmica de coloides acuosos de Ag_2O y de $\text{Au}(\text{HO})_3$, que permiten sintetizar nanopartículas de plata y de oro, tanto en suspensiones como sobre la superficie de sustratos inorgánicos sin añadir agentes reductores en el medio de reacción.

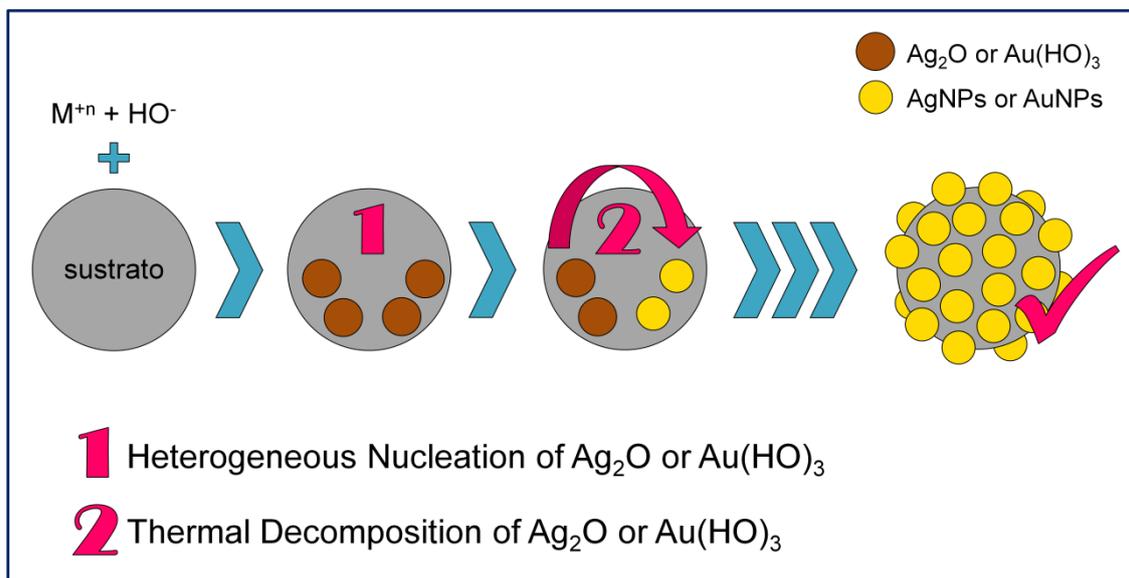
Las vías sintéticas propuestas producen remanentes de reacción y co-productos de fácil eliminación, constan de un único paso sintético de complejidad experimental mínima con bajos costos de implementación; características altamente ventajosas de los métodos desarrollados en comparación con los disponibles en la literatura.



Abstract

In this thesis new methods of colloidal synthesis were designed and implemented to produce stable metal and metal-inorganic nanostructures with controlled morphology and composition. The new synthetic strategies are based on the thermal decomposition of aqueous colloids of Ag_2O and $\text{Au}(\text{OH})_3$, which allow to synthesize silver and gold nanoparticles in suspensions and on the surface of inorganic substrates, without adding any reducing agents into the reaction medium.

The proposed synthetic pathways produce reaction leftovers and co-products of easy removal. Besides, it consists of a single synthetic step involving minimum experimental complexity and low implementation costs, highly advantageous characteristics of the developed methods in comparison to those available in the literature.



Publicaciones

El trabajo de tesis realizado permitió la publicación de los siguientes artículos:

- O. A. Douglas-Gallardo, R. Moiraghi, M. A. Macchione, J. A. Godoy, M. A. Pérez, E. A. Coronado, and V. A. Macagno, “Silver oxide particles/silver nanoparticles interconversion: susceptibility of forward/backward reactions to the chemical environment at room temperature”, *RSC Adv.*, vol. 2, p. 2923, **2012**.
- M. A. Macchione, O. A. Douglas-Gallardo, L. A. Pérez, N. Passarelli, R. Moiraghi, A. Spitale, D. Bahena, F. Y. Oliva, M. M. Mariscal, M. José-Yacamán, E. A. Coronado, V. A. Macagno, and M. A. Pérez, “One-step/one-pot decoration of oxide microparticles with silver nanoparticles”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 428, pp. 32–35, **2014**.
- O. A. Douglas-Gallardo, C. G. Gomez, M. A. Macchione, F. P. Cometto, E. A. Coronado, V. A. Macagno, and M. A. Pérez, “Morphological evolution of noble metal nanoparticles in chloroform: mechanism of switching on/off by protic species”, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 122, pp. 100488–100497, **2015**.

Abreviaturas (en orden alfabético)

AgNPs: nanopartículas de plata

DLS: dispersión dinámica de luz

EDS: espectroscopia de energía dispersiva

H₂Q: hidroquinona

HAc: ácido acético

HAp: hidroxiapatita

HAp|AgNPs: nanoestructuras híbridas formadas por micropartículas sustrato de hidroxiapatita y nanopartículas de plata

HRTEM: microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

MPs: micropartículas

NEs: nanoestructuras

NPs: nanopartículas

OMPs: micropartículas de óxidos

OMPs|AgNPs: nanoestructuras híbridas formadas por micropartículas sustrato de óxidos y nanopartículas de plata

OMPs|AuNPs: nanoestructuras híbridas formadas por micropartículas sustrato de óxidos y nanopartículas de oro

OMPs|NMNPs: nanoestructuras híbridas formadas por micropartículas sustrato de óxidos y nanopartículas de metales nobles

Q: quinona

RPS: resonancia del plasmón superficial ó resonancia plasmónica superficial

SEM: microscopia electrónica de barrido

SERS: espectroscopia Raman amplificada en superficie

SiO₂MPs|AgNPs: nanoestructuras híbridas formadas por micropartículas sustrato de óxido de silicio y nanopartículas de plata

SiO₂MPs|AuNPs: nanoestructuras híbridas formadas por micropartículas sustrato de óxido de silicio y nanopartículas de oro

STEM: microscopía de barrido de transmisión de electrónica

TEM: microscopia electrónica de trasmisión

TiO₂MPs|AgNPs: nanoestructuras híbridas formadas por micropartículas sustrato de óxido de titanio y nanopartículas de plata

Capítulo 1:

Introducción General

1.1 ¿Qué tan pequeño es “lo nano”?

El término “nano” deriva de la palabra griega *nanos* que significa enano [1]. Este prefijo es utilizado para describir la milmillonésima parte de algo, por ejemplo, un **nanómetro** es la milmillonésima parte del metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) [1]. Así, clasificamos como nanomateriales a objetos que presentan al menos una de sus dimensiones entre 1 y 100 nm [1,2]. Para ilustrar la escala de tamaños a la que nos referimos, en la **Figura 1.1**, se muestran imágenes de objetos ordenados en función del tamaño abarcando desde la escala macroscópica hasta la nanoescala.

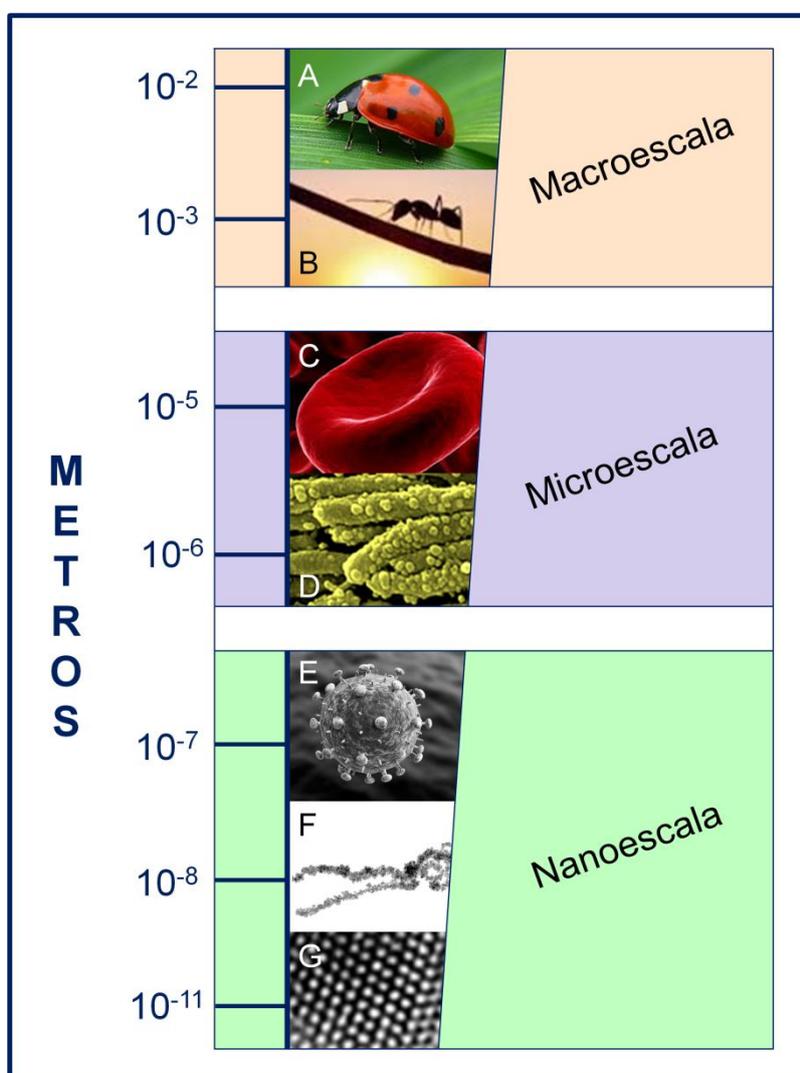


Figura 1.1. Esquema de objetos de diferente tamaño: **A.** vaquita de San Antonio, **B.** hormiga, **C.** glóbulo rojo, **D.** bacterias, **E.** virus, **F.** ADN [3] y **G.** átomos de plata metálica.

En la escala macroscópica, los objetos son del orden de los metros, centímetros y hasta milímetros; es el mundo observable a simple vista [4]. La microescala, por su parte, incluye todas las células, desde glóbulos rojos, de 5 a 7,5 μm de diámetro, hasta bacterias que tienen un diámetro de alrededor de 1 μm . Este mundo es observable a través del microscopio de luz visible (comúnmente conocido como microscopio óptico), que puede alcanzar una resolución máxima de hasta 200 nm [5]. Dentro de la nanoescala se encuentran los virus que pueden medir desde 20 nm (rinovirus) hasta 200 nm (Ébola), el ADN cuya doble hélice mide $\sim 2,5$ nm de ancho [1] y las moléculas, por ejemplo, una molécula de glucosa que mide alrededor de 1 nm [1,4]. El tamaño de los átomos individuales es menor a 1 nm; sin embargo, un sistema formado por un grupo de átomos, por ejemplo integrando un cristal como el de la **Figura 1.1.G**, se encuentra dentro de la nanoescala. La observación de nanomateriales sólo es posible a través de las microscopias electrónicas, ya que la resolución de los microscopios ópticos está limitada por la longitud de onda de la luz visible.

1.2 Nanociencia y Nanotecnología

La mecánica clásica ha sido muy exitosa en su descripción del comportamiento de la materia a escala macroscópica. La mecánica cuántica, en cambio, ha tenido gran éxito al describir el comportamiento de la materia a escala atómica (partículas subatómicas, átomos y moléculas) [4]. En la escala intermedia entre los átomos y los materiales con dimensiones de sólido extendido (*bulk*, del inglés), se encuentran los nanomateriales (**Figura 1.2**) que son afectados por efectos cuánticos pero también exhiben características propias de los sistemas clásicos [4]. Esta particularidad hace que la materia en la escala nanométrica posea propiedades diferentes a las observadas a nivel macroscópico y atómico, las cuales han sido especialmente estudiadas en las últimas décadas. En este contexto, se han desarrollado dos grandes áreas de estudio relacionadas con los nanosistemas: la nanociencia y la nanotecnología. La **nanociencia** estudia la dependencia de las propiedades de los

nanomateriales con la forma, tamaño, dimensionalidad, orden, entre otros [6]. La **nanotecnología**, por su parte, se ocupa del diseño, fabricación, caracterización, y aplicaciones de los nanosistemas [7–9]. Así, uno de los principales intereses de esta última área es controlar la forma y el tamaño en la nanoescala [7–9].

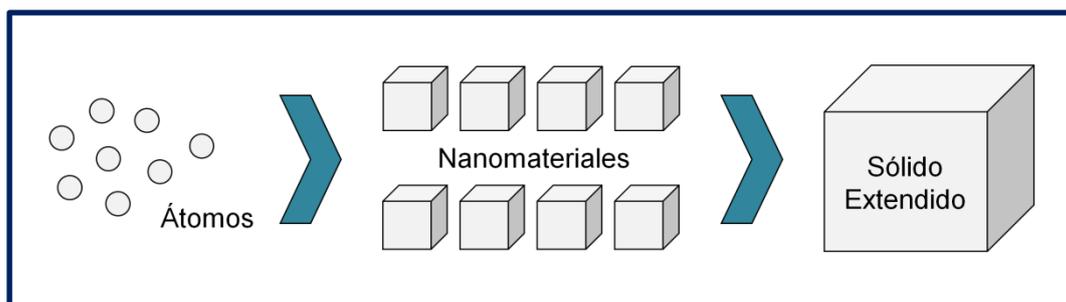


Figura 1.2. Esquema que representa el tamaño de los nanomateriales situado entre el tamaño de los átomos y el del sólido extendido.

La naturaleza es un buen punto de partida para ilustrar sobre la importancia de la nanotecnología ya que a lo largo de años de evolución ha desarrollado una enorme variedad de nanosistemas y nanomateriales. Las nanoestructuras presentes en la naturaleza han inspirado a los científicos a sintetizar nuevos materiales imitando su morfología (nanoestructuras biomiméticas). Por ejemplo, las hojas de la flor de loto poseen una superficie extraordinariamente hidrofóbica debido a una morfología particular de la estructura superficial [8] (**Figura 1.3** izquierda); propiedad que puede aplicarse para la fabricación de textiles antimanchas. Imitando esta estructura, se ha sintetizado un material formado por nanotubos de carbono alineados y densamente empaquetados que generan el efecto de superhidrofobicidad [10] (**Figura 1.3** derecha).

En base a las definiciones de nanociencia y nanotecnología, resulta razonable establecer que el estudio de la estructura de la flor de loto se encuentra enmarcado en el área de la nanociencia, mientras que el diseño, síntesis, caracterización y aplicación de las nanoestructuras biomiméticas es objeto de estudio de la nanotecnología. Este ejemplo permite establecer las diferencias entre estas áreas de estudio y también reflejar su interrelación; ambas se desarrollan en simultáneo y el conocimiento generado en cada caso

resulta complementario. En otras palabras, es preciso comprender los fenómenos que tienen lugar en la nanoescala para poder desarrollar nuevos sistemas con aplicaciones y, a la vez, cuando se desarrollan nuevos nanomateriales, se comprenden cada vez mejor las características determinantes de sus propiedades.

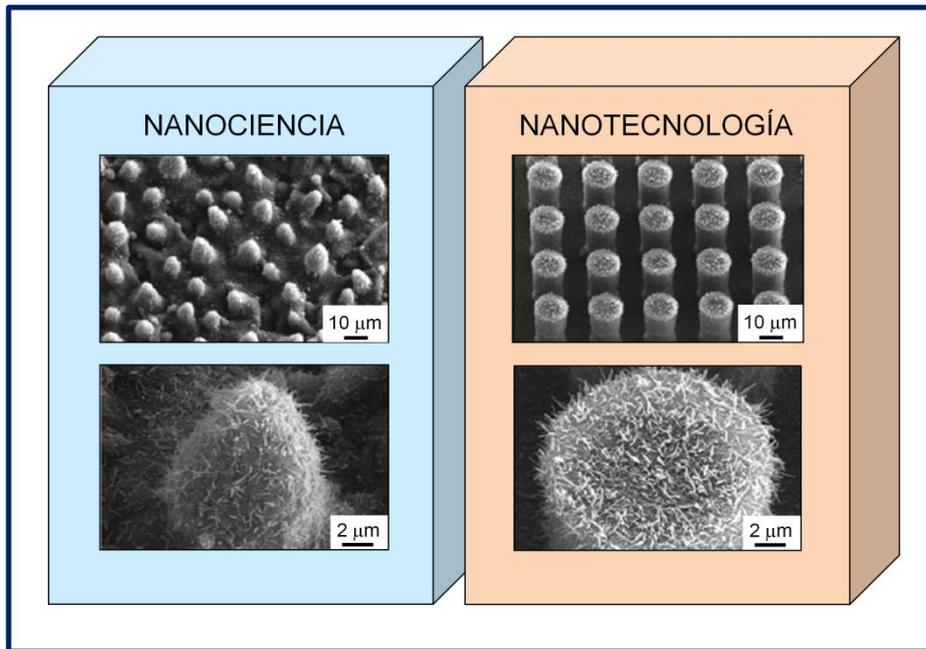


Figura 1.3. Izquierda: imágenes de la estructura de la superficie de la flor de loto. Derecha: imágenes de estructuras sintetizadas por el hombre que imitan la estructura de la flor de loto.

1.3 Hitos en la Historia de la Nanotecnología

En general, los nanomateriales son considerados un descubrimiento de la ciencia moderna porque aún cuando han estado presentes desde el principio de la humanidad sólo recientemente se ha adquirido la capacidad técnica para estudiarlos. Como ejemplo del empleo de nanomateriales a través de la historia puede mencionarse que fueron utilizados por artesanos desde el siglo IX en la zona del Oriente Próximo para generar un efecto resplandeciente en la cerámica y para dar coloración a vitrales. Se podría abundar en casos y usos de nanomateriales que precedieron al desarrollo de la nanociencia y de la nanotecnología, no obstante, en el contexto del desarrollo del presente trabajo

de tesis, destacaremos dos hitos históricos relevantes. En orden cronológico, el primero es el trabajo de Michael Faraday en 1857, que constituye la primera síntesis coloidal de nanopartículas (de oro) en términos científicos [11] (**Figura 1.4.A**). Su trabajo estableció las bases de la ciencia de coloides y relacionó el tamaño de las nanopartículas con el color de la suspensión. El segundo hito histórico es el aporte de Ernst Ruska [12], quien durante su doctorado postuló que el empleo de electrones como fuente de iluminación de microscopios permitiría imágenes más detalladas que los que utilizan luz. Posteriormente, en 1933, diseñó y construyó el primer microscopio electrónico de transmisión [12] (**Figura 1.4.B**).

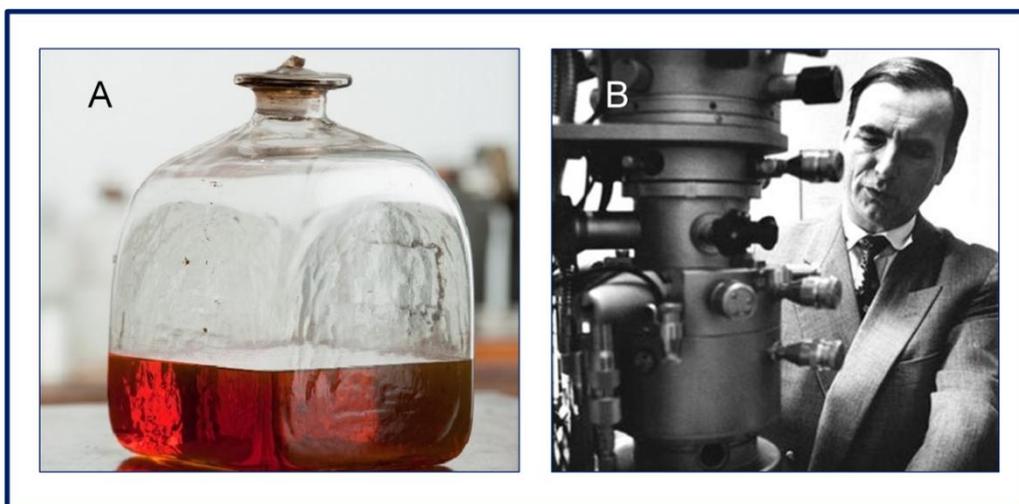


Figura 1.4. Fotografías: **A.** coloide de nanopartículas de oro sintetizado por Faraday y, **B.** Ruska con el primer microscopio electrónico.

1.4 Nanomateriales: Propiedades

Tal como se mencionó en la **sección 1.2**, los nanomateriales exhiben propiedades diferentes a los correspondientes materiales en escala macroscópica. En tal sentido, si se considera un material sólido cristalino homogéneo de forma esférica y dimensiones macroscópicas, la mayoría de sus propiedades estarán relacionadas con su composición química y estructura cristalina [13]. Para un objeto de este tamaño los átomos superficiales tienen un rol despreciable en las propiedades del material [13]. Sin embargo, cuando el tamaño del material se reduce a la escala nanométrica, la fracción de átomos

superficiales ya no es despreciable. Como puede observarse en la **Figura 1.5**, para un cristal de 5 nm que posee alrededor de 8000 átomos totales, la fracción de átomos superficiales es de aproximadamente 0,2 y para uno de 2 nm (alrededor de 500 átomos totales) de 0,5 [13]. El incremento en la cantidad de átomos superficiales produce el aumento de la contribución superficial a la energía total, cuya variación asciende a varios órdenes de magnitud cuando el tamaño del objeto pasa de la escala del centímetro a la del nanómetro [14–16].

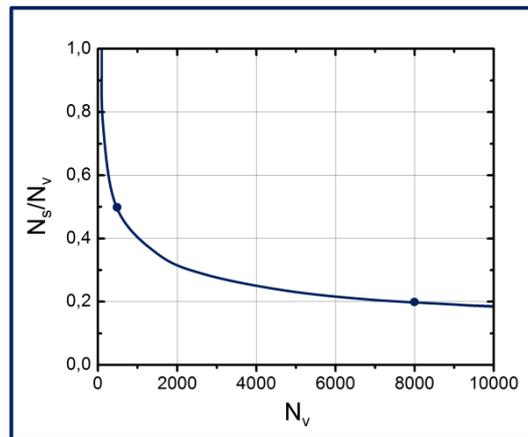


Figura 1.5. Fracción de átomos superficiales en función del total de átomos para partículas esféricas; N_v y N_s : número de átomos totales y superficiales, respectivamente. Réplica de la Figura 1.1 de Bréchnignac *et al* [13].

Las diferencias entre las propiedades de los nanomateriales y las de los materiales en la macroescala tienen origen en el efecto de la superficie que puede hacer a los nanomateriales más reactivos químicamente que en su forma macroscópica, y afecta su solubilidad, temperatura de fusión y propiedades eléctricas [7,17]. No obstante, fenómenos de naturaleza cuántica también influyen en el comportamiento de la materia en la nanoescala afectando sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas [7,17].

La clave para la comprensión de los fenómenos que tienen lugar en la nanoescala está en relacionarlos con diferentes aspectos (forma, tamaño, composición, cristalinidad, ordenamiento, etc.) que caracterizan a las nanoestructuras. Esto claramente conduce a la necesidad de desarrollar métodos para la preparación de nanoestructuras con dimensiones y geometrías controladas, dando lugar a una importante área de investigación: la nanosíntesis.

1.5 Nanosíntesis

La nanosíntesis es una subárea dentro de la nanotecnología abocada al diseño y desarrollo de métodos para la fabricación de materiales con dimensiones nanométricas. Sus principales objetivos son la producción de nanomateriales de manera reproducible, que posean la morfología deseada, una distribución uniforme de tamaño y forma, controlando su estructura cristalina, composición, pureza y estabilidad respecto de su evolución morfológica y química [18].

Existen dos estrategias para la síntesis de nanomateriales y nanoestructuras: la “*top-down*” (de arriba hacia abajo) y la “*bottom-up*” (de abajo hacia arriba).

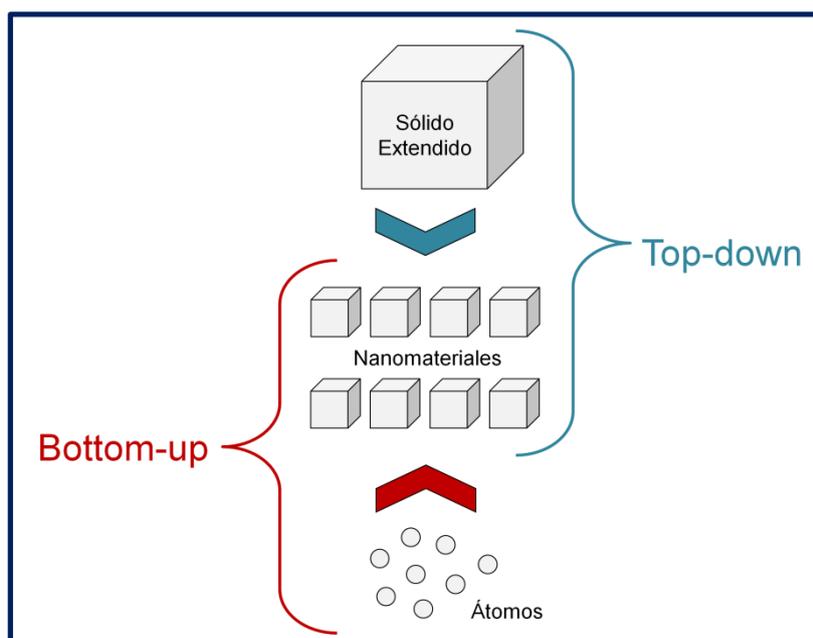


Figura 1.6. Esquema de los tipos de enfoques en el área de nanosíntesis.

El enfoque *top-down* incluye todos aquellos métodos mediante los cuales el nanomaterial se obtiene a partir de la disgregación de los materiales extendidos [2] (**Figura 1.6**). Esto puede ser imaginado como la tarea de esculpir un bloque de roca; se remueve el material que no es requerido hasta obtener la escultura final. Dentro de este enfoque, los métodos más empleados son la ablación láser, en la cual una muestra de un sólido masivo embebida en

un líquido es impactada con un láser a fin de romper el sólido para producir el nanomaterial [2]; y la nanolitografía, que consiste en el grabado de una superficie mediante la remoción de átomos por acción de luz, electrones, iones, fuerza mecánica o reacciones químicas o electroquímicas [14,19]. Por otra parte, en los métodos *bottom-up*, el nanomaterial se obtiene a partir del ensamblado de átomos o moléculas de manera análoga a la construcción de una casa a partir de ladrillos [2] (**Figura 1.6**). La síntesis de polímeros representa un perfecto ejemplo de la estrategia *bottom-up* donde las especies químicas de partida, los monómeros, actúan como bloques de construcción individuales que se conectan químicamente hasta producir una estructura supramolecular: el polímero [14]. Ambas estrategias son ampliamente utilizadas para la fabricación de nanomateriales presentando ventajas y desventajas. La estrategia *top-down* tiene, en algunos casos, la desventaja del bajo control que se logra sobre la estructura superficial de los nanomateriales producidos, ya que se generan imperfecciones e irregularidades que pueden modificar sensiblemente sus propiedades físicas y químicas. En el caso de las litografías, el control es óptimo pero los rendimientos son bajos. La estrategia *bottom-up*, por otra parte, permite un gran control a nivel superficial, dado que los procesos de formación son gobernados por reacciones químicas que suceden a nivel molecular, y altísimos rendimientos de síntesis; no obstante, el control morfológico es más difícil de alcanzar y la variedad de estructuras factibles de producir resulta limitada.

Las **nanopartículas** son nanomateriales que exhiben sus tres dimensiones en la escala nanométrica. En particular, las nanopartículas de metales nobles (Au, Ag) han sido ampliamente estudiadas debido a sus promisorias aplicaciones en catálisis [20–24], reconocimiento de biomoléculas [25], propiedades ópticas dependientes del tamaño y de la forma [26–28], estudios de dispersión Raman amplificada en superficie (SERS) [29–34] y aplicaciones biomédicas [35,36]. Con rendimientos de síntesis de los más altos, los métodos coloidales de vía húmeda permiten producir nanopartículas metálicas a partir de la reducción de sus correspondientes precursores disueltos en el seno de un líquido. En este tipo de síntesis coloidal, los principales factores que afectan la morfología y la estabilidad de las

nanopartículas son: la naturaleza química de la especie precursora (compuesto organometálico, especie compleja, etc.), el solvente (polar o no polar), el/los agentes estabilizantes (iones, detergentes, polímeros, etc.), la naturaleza del agente reductor (borohidruro de sodio, citrato de sodio, etc.) y el pH del medio [18].

1.6 Objetivos y Organización de la Tesis

Durante las últimas décadas, las investigaciones en el área de la nanosíntesis han tenido como objetivo primordial el diseño y desarrollo de métodos para la producción de nuevas nanoestructuras como consecuencia de su demanda tanto en ciencia básica como aplicada. La calidad de un método de síntesis puede juzgarse en términos de, al menos, cuatro características principales: el control morfológico que brinde, su complejidad experimental, la pureza de sus productos y sus costos de implementación. El control morfológico se refiere a la obtención de nanomateriales con una distribución uniforme de tamaños y formas (morfoloía) y composición controlada, características altamente dependientes de la reproducibilidad del método. Por otra parte, vías sintéticas con bajo número de etapas y procedimientos experimentales sencillos son deseables para favorecer altos rendimientos de síntesis. Además, para lograr un alto grado de pureza de los productos es preciso diseñar métodos de síntesis que produzcan remanentes de reacción y co-productos de bajo nivel contaminante y/o de fácil eliminación. De lo contrario, el agregado de laboriosas etapas de purificación conducirá a la disminución de los rendimientos de síntesis. No menos importante resulta el analizar los costos de implementación de la síntesis (reactivos y solventes, materiales de laboratorio, equipamiento de monitoreo, energía, etc.) dado que este aspecto cobra importancia cuando la producción debe pasar de escala de laboratorio a planta piloto y, eventualmente, a escala industrial. El contexto descrito es pertinente para la valoración del presente trabajo ya que se encuentra situado en el área de la nanosíntesis. La tesis doctoral aborda el estudio y desarrollo de métodos de síntesis de química coloidal para la preparación de nanomateriales: nanopartículas de plata y de oro, y

nanoestructuras híbridas metalo-inorgánicas formadas por partículas de materiales inorgánicos y nanopartículas de metales nobles (plata y oro). El trabajo desarrollado comprende el estudio experimental de la descomposición térmica de óxidos/hidróxidos de plata y oro que se emplea como proceso de base para el desarrollo de estos nuevos métodos de síntesis. Los dos objetivos principales son identificar y comprender los fenómenos fisicoquímicos que intervienen y desarrollar métodos reproducibles, de baja complejidad experimental y de bajo costo de implementación que permitan obtener nanomateriales de morfología y composición controlada con un alto grado de pureza para aplicaciones concretas.

La tesis doctoral consta de 7 capítulos que comprenden introducción, materiales y métodos, resultados, discusiones y conclusiones. En el **capítulo 2** se describen los detalles experimentales y las técnicas empleadas, así como también los fundamentos necesarios para la interpretación de los resultados de los capítulos posteriores. Los capítulos 3, 4, 5 y 6 constituyen la sección de resultados y discusión. El **capítulo 3** presenta la reacción de descomposición del óxido de plata como método para la producción de nanopartículas de plata y el estudio de los efectos de diferentes variables sintéticas de este proceso. En el **capítulo 4** se describe la decoración de partículas sustrato con nanopartículas de plata empleando la reacción anterior. El **capítulo 5** trata sobre el crecimiento de las nanopartículas de plata depositadas sobre partículas sustrato utilizando el método del sembrado. En el **capítulo 6** se presenta la descomposición del hidróxido de oro y su empleo para la producción de nanopartículas de oro y nanoestructuras híbridas sustrato/Au, de manera análoga al caso de plata. Por último, en el **capítulo 7** se presentan las conclusiones generales, realizando la valoración de los resultados de la presente tesis en relación a los métodos de síntesis pre-existentes considerando las ventajas a nivel de: control morfológico, complejidad experimental, pureza de los productos y costos de implementación.

1.7 Bibliografía

- [1] H.-E. Schaefer, *Nanoscience*, Springer, 2010.
- [2] B.S. Murty, P. Shankar, B. Raj, B.B. Rath, J. Murday, *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*, 2013.
- [3] J. Richter, R. Seidel, R. Kirsch, M. Mertig, W. Pompe, J. Plaschke, et al., Nanoscale palladium metallization of DNA, *Adv. Mater.* 12 (2000) 507–510.
- [4] J. Mosterín, *Ciencia, Filosofía y Racionalidad*, Primera Ed, Edisa S.A, Barcelona, 2013.
- [5] S.A. Johnson, *Nanoscopy for nanoscience: How super-resolution microscopy extends imaging for nanotechnology*, WIREs Nanomed Nanobiotechnol. (2014).
- [6] S.M. Lindsay, *Introduction to Nanoscience*, Oxford University Press, 2010.
- [7] A. Dowling, R. Clift, N. Grobert, D. Hutton, R. Oliver, O. O’neill, et al., *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*, 2004.
- [8] E. Commission, *Nanotechnologies Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities*, 2013.
- [9] S.A. Edwards, *The Nanotech Pioneers*, 2006.
- [10] L. Feng, S.H. Li, Y.S. Li, H.J. Li, L.J. Zhang, J. Zhai, et al., Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1857–1860.
- [11] M. Faraday, *Of Gold (and Other Metals) to Light*, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* (1857) 145–181.
- [12] M. Knoll, E. Ruska, *Das Elektronenmikroskop*, *Z. Phys.* 78 (1932) 318–339.
- [13] C. Bréchnignac, P. Houdy, M. Lahmani, *Nanomaterials and nanochemistry*, 2007.
- [14] G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials*, 2004.
- [15] G.L. Hornyak, J. Dutta, H.F. Tibbals, A.K. Rao, *Introduction to nanoscience*, 2008.
- [16] C.N.R. Rao, P.J. Thomas, G.U. Kulkarni, *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*, 2007.
- [17] E. Roduner, *Size matters: why nanomaterials are different*, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 583–592.

- [18] M.A. Pérez, Chapter 6: Growth mechanisms of metal nanoparticles, in: M.M. Mariscal, S.A. Dassie (Eds.), *Recent Adv. Nanosci.*, Research Signpost, Kerala, India, 2007: pp. 143–160.
- [19] A. Biswas, I.S. Bayer, A.S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel, *Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects*, *Adv. Colloid Interface Sci.* 170 (2012) 2–27.
- [20] H.-J. Freund, N. Nilius, T. Risse, S. Schaueremann, A fresh look at an old nano-technology: catalysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 8148–67.
- [21] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, Application of heterogeneous gold catalysis with increased durability: Oxidation of CO and hydrocarbons at low temperature, *Gold Bull.* 39 (2006) 3–8.
- [22] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today.* 36 (1997) 153–166.
- [23] C. Langhammer, E.M. Larsson, Nanoplasmonic in situ spectroscopy for catalysis applications, *ACS Catal.* 2 (2012) 2036–2045.
- [24] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L.M. Liz-Marzán, J. Dzubielia, Y. Lu, M. Ballauff, Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 5577.
- [25] S.J. Park, T. V. Duncan, B.L. Sanchez-Gaytan, S.J. Park, Bifunctional nanostructures composed of fluorescent core and metal shell subdomains with controllable geometry, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 11205–11210.
- [26] A.I. Henry, J.M. Bingham, E. Ringe, L.D. Marks, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, Correlated structure and optical property studies of plasmonic nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 9291–9305.
- [27] L.M. Liz-Marzán, Nanometals: Formation and color, *Mater. Today.* 7 (2004) 26–31.
- [28] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 668–677.
- [29] S. Xu, B. Zhao, W. Xu, Y. Fan, Preparation of Au-Ag coreshell nanoparticles and application of bimetallic sandwich in surface-enhanced Raman scattering (SERS), *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 257-258 (2005) 313–317.
- [30] A. Sánchez-Iglesias, P. Aldeanueva-Potel, W. Ni, J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, R.A. Alvarez-Puebla, et al., Chemical seeded growth of Ag nanoparticle arrays and their application as reproducible SERS substrates, *Nano Today.* 5 (2010) 21–27.
- [31] Y. Yang, J. Shi, G. Kawamura, M. Nogami, Preparation of Au–Ag, Ag–Au

- core-shell bimetallic nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering, *Scr. Mater.* 58 (2008) 862–865.
- [32] S. Pande, S.K. Ghosh, S. Praharaj, S. Panigrahi, S. Basu, S. Jana, et al., Synthesis of normal and inverted gold-silver core-shell architectures in β -cyclodextrin and their applications in SERS, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 10806–10813.
- [33] Q. Zhang, C.H. Moran, X. Xia, M. Rycenga, N. Li, Y. Xia, Synthesis of Ag nanobars in the presence of single-crystal seeds and a bromide compound, and their surface-enhanced Raman scattering (SERS) properties, *Langmuir.* 28 (2012) 9047–54.
- [34] Y.K. Cho, I.H. Kim, K.S. Shin, Green Synthesis of Ag Thin Films on Glass Substrates and Their Application in Surface-Enhanced Raman Scattering, *Bull. Korean Chem. Soc.* 34 (2013) 2942–2946.
- [35] S. Rana, A. Bajaj, R. Mout, V.M. Rotello, Monolayer coated gold nanoparticles for delivery applications, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 64 (2012) 200–216.
- [36] S. Egger, R.P. Lehmann, M.J. Height, M.J. Loessner, M. Schuppler, Antimicrobial properties of a novel silver-silica nanocomposite material, *Appl. Environ. Microbiol.* 75 (2009) 2973–2976.

Capítulo 2:

Fundamentos, Materiales y Métodos

2.1 Fundamentos

En esta sección se discutirán brevemente algunos conceptos teóricos que serán de utilidad para la discusión e interpretación de los resultados experimentales de los próximos capítulos.

2.1.1 Principales Procesos de la Síntesis Coloidal de Nanopartículas

Los principales procesos que tienen lugar durante la síntesis coloidal de nanopartículas (NPs) son: la nucleación, el crecimiento y los fenómenos que afectan su estabilidad morfológica. Todos estos procesos son determinantes de la morfología de las NPs y, en general, ocurren en forma simultánea, complejizando la evaluación de sus respectivas contribuciones a las características morfológicas finales.

2.1.1.1 Nucleación y Crecimiento de Nanopartículas

El término **nucleación** se refiere al proceso de formación de una fase condensada (núcleos) a partir de una solución metaestable o sobresaturada de los precursores del material [1,2]. Cuando este proceso tiene lugar en el seno de una fase dispersante o disolvente donde las especies precursoras se encuentran disueltas, se lo denomina **nucleación homogénea** [3]. Cuando la nueva fase se forma en la interfaz de una superficie de otro material, el proceso se denomina **nucleación heterogénea** [3].

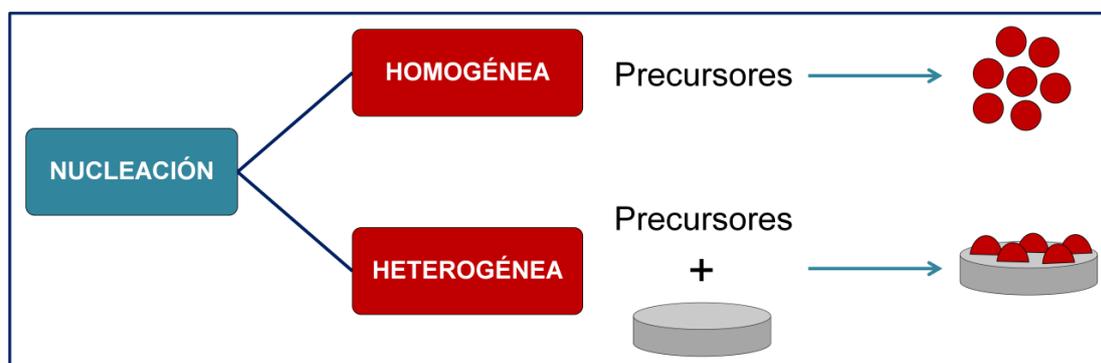


Figura 2.1. Esquema de los tipos de nucleación.

En la síntesis coloidal, las NPs se forman, generalmente, mediante un proceso de nucleación homogénea. Para comprender los aspectos fundamentales de este proceso es preciso considerar algunas de las conclusiones principales de la teoría clásica de la nucleación homogénea. Empleando la aproximación capilar, la cual trata al núcleo de la nueva fase como un material extendido (*bulk*), el cambio de energía libre para la formación de una partícula esférica de la nueva fase (ΔG_r) puede describirse como la suma de los cambios de energía libre asociados al volumen (ΔG_{vol}) y a la superficie (ΔG_{sup}) [4–7], de acuerdo a:

$$\Delta G_r = \Delta G_{vol} + \Delta G_{sup} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Al reemplazar por las correspondientes expresiones de ΔG_{vol} y ΔG_{sup} se obtiene:

$$\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 |\Delta G_v| + 4\pi r^2 \gamma \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde r es el radio de la partícula, ΔG_v es la diferencia de energía libre *bulk* entre la fase existente y la nueva fase y γ es la energía libre superficial por unidad de área.

El valor de radio para el cual esta función (ΔG_r) adopta un valor máximo se denomina radio crítico (r^*) [7]. Agrupando las magnitudes constantes y re-expresando ΔG_r en función de la magnitud adimensional $R=r/r^*$, se obtiene:

$$\Delta G_R = -k R^3 + k' R^2 \quad \text{Ec. 2.3}$$

De las dos contribuciones de esta ecuación, la positiva está asociada a la generación de la nueva superficie y la negativa se relaciona con la formación de enlaces dentro del volumen encerrado por esta superficie en la nueva fase [4,5]. Como se muestra en la **Figura 2.2.A**, el cambio de energía libre total (ΔG_R) aumenta para radios más pequeños que el r^* , mientras que para valores mayores que r^* la variación es opuesta y ΔG_R disminuye.

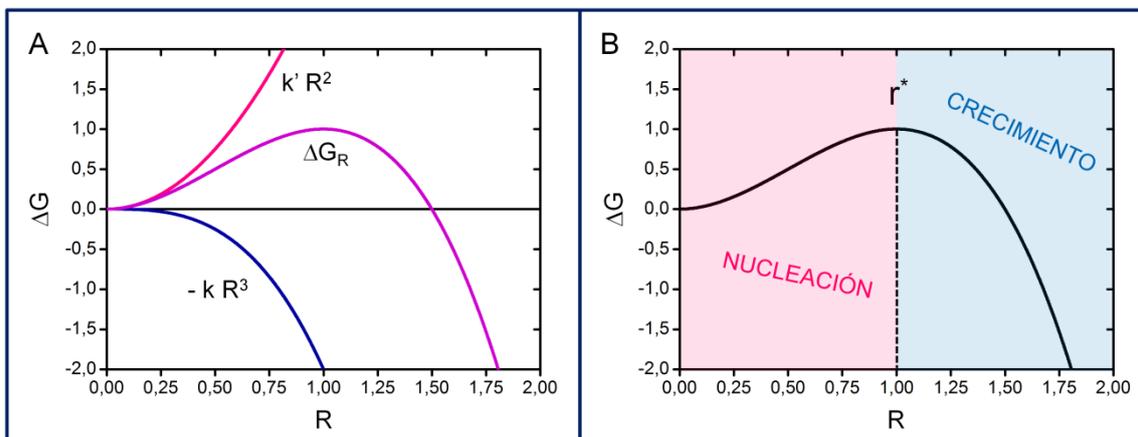


Figura 2.2. Cambio de energía libre total para la formación de una partícula esférica de la nueva fase en función de R y: **A.** contribuciones asociadas al volumen y a la superficie, **B.** zonas de nucleación y de crecimiento. [7]

De acuerdo a esta teoría, se define la nucleación como el proceso que da lugar a la formación de partículas con tamaños inferiores al radio crítico (**Figura 2.2.B**) [7], mientras que el **crecimiento** corresponde al proceso que produce el aumento de tamaño de los núcleos de la nueva fase (**Figura 2.3**) una vez que éstos han alcanzado su tamaño crítico ($r > r^*$, **Figura 2.2.B**) [7]. Dado que la nucleación y el crecimiento tienen lugar con un aumento y disminución de ΔG_r , respectivamente, puede establecerse que la nucleación es un proceso no espontáneo (o endergónico) ya que se debe costear energéticamente la generación de la superficie de la nueva fase, mientras que el crecimiento es favorable desde el punto de vista termodinámico (proceso exergónico).

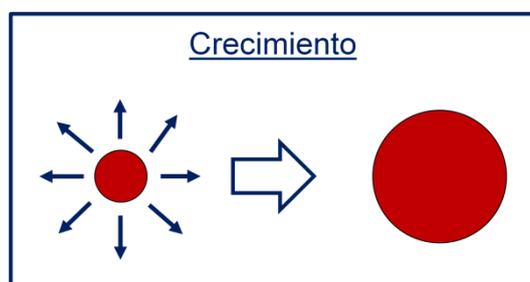


Figura 2.3. Esquema del crecimiento de una partícula.

2.1.1.2 Estabilidad Morfológica de Nanopartículas

Los sistemas coloidales consisten en una fase dispersa de tamaño comprendido entre 1 y 1000 nm distribuída uniformemente en un medio de dispersión [8,9]. La fase dispersa y el medio de dispersión pueden tener diversos estados de agregación, dando lugar a una gran variedad de coloides [8]. Dentro de esta variedad se encuentran los sistemas formados por NPs suspendidas en un medio líquido. Las NPs poseen una gran relación superficie/volumen, exhibiendo una energía superficial mayor a la correspondiente al material extendido. Esta característica hace que estos sistemas resulten termodinámicamente inestables y, por lo tanto, tienden naturalmente a reducir el área superficial a través de diversos procesos que inducen cambios morfológicos. Éstos pueden clasificarse según si afectan a la partícula en forma individual o al sistema de modo global. Dentro del primer grupo de procesos se encuentran: la relajación superficial, la reestructuración superficial, la adsorción superficial (química ó física) y la segregación de fases [6,10,11]. Dentro del grupo de procesos que minimizan la energía libre superficial del sistema coloidal en modo global se encuentran: el madurado de Ostwald, la aglomeración o agregación, la sedimentación y el sinterizado (**Figura 2.4**), entre otros.

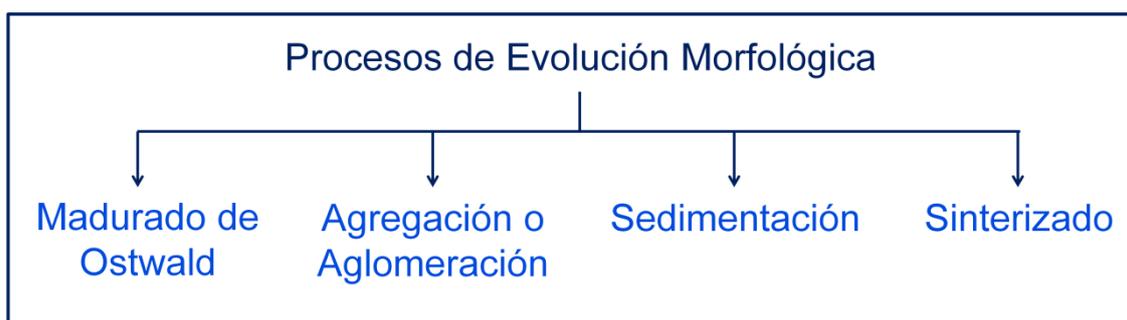


Figura 2.4. Esquema de algunos procesos que inducen evolución morfológica de las partículas de manera global en un sistema coloidal.

El **madurado de Ostwald** es un proceso en el que partículas más grandes crecen a expensas de partículas pequeñas [5,6,12–18]. La fuerza impulsora de este proceso es la diferencia de solubilidad entre partículas de

diferente tamaño, la cual es una consecuencia de sus diferentes valores de energía libre superficial [2]. Así, la evolución morfológica tiene lugar gracias a la disolución de partículas pequeñas, difusión del material soluble y su posterior deposición sobre las partículas más grandes [2,18]. En base a esta definición, este proceso está limitado a coloides en los cuales el material disperso sea soluble en el medio de dispersión. El proceso de **agregación** o **aglomeración**, por otra parte, consiste en la unión de dos o más partículas como resultado de colisiones causadas por el movimiento browniano formando un agregado en el que se distingue la morfología de las partículas iniciales [3,8,9] (**Figura 2.5.A**). El área superficial resultante es prácticamente la suma de las áreas de los componentes por separado [19]. Este proceso es producido por fuerzas de atracción de tipo van del Waals [19]. La **sedimentación** es la agregación inducida adicionalmente por la acción de la gravedad [20] (**Figura 2.5.B**).

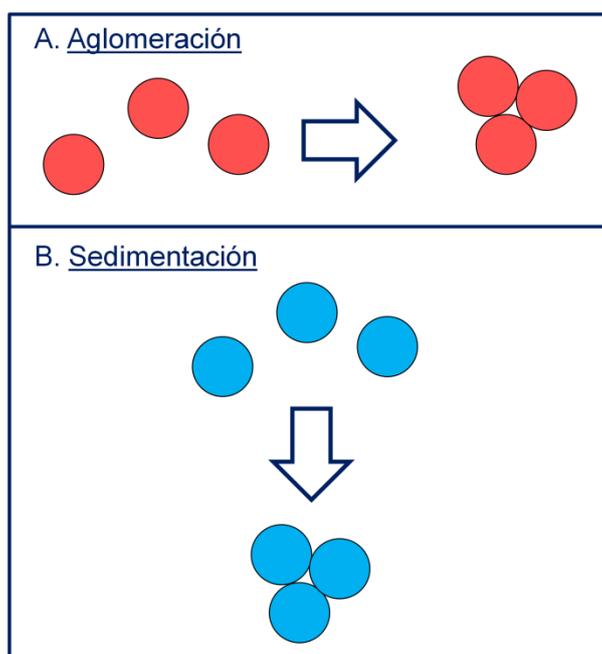


Figura 2.5. Esquema de los procesos de aglomeración y sedimentación.

El término **sinterizado** se refiere a la unión de dos o más partículas seguida de un reordenamiento superficial que genera una partícula de mayor tamaño en la que no pueden reconocerse las morfologías de las partículas originarias (**Figura 2.6**) [3,8,21]. El sinterizado activado térmicamente tiene lugar a temperaturas elevadas (aproximadamente dos tercios de la temperatura

de fusión del material en cuestión) [22,23] pero su efecto a temperatura ambiente es, en general, despreciable [3,8]. Otros mecanismos como el de disolución/precipitación (químico) o el de corrosión/deposición (electroquímico) permiten el sinterizado de cúmulos de partículas a temperaturas más bajas [18].



Figura 2.6. Esquema del sinterizado.

2.1.2 Estabilización de Coloides

La estabilidad de un coloide puede analizarse tanto desde el punto de vista nanoscópico como microscópico. En la escala nanoscópica, el análisis de la estabilidad considera los cambios morfológicos de forma y tamaño de las NPs (sección anterior). A escala microscópica, en cambio, el análisis de la estabilidad considera al sistema disperso en su conjunto.

La estabilización de las partículas en suspensión puede tener origen electrostático, estérico o una combinación de ambos. La estabilización electrostática es el resultado de la existencia de una doble capa eléctrica alrededor de las NPs que genera repulsión coulombica entre ellas cuando éstas se encuentran dispersas en soluciones electrolíticas [2,10]. Dado que este tipo de estabilización depende fuertemente del control de la fuerza iónica del medio dispersante, los disolventes deben tener elevada constante dieléctrica para formar soluciones electrolíticas que permitan la existencia de iones libres, como es el caso del agua. Por otra parte, la **estabilización estérica** se produce cuando se aproximan partículas que poseen una barrera física a su alrededor constituida por una capa de macromoléculas adsorbidas en la superficie impidiendo su agregación [2,10,24,25]. Este proceso de

estabilización suele emplearse en medios no polares, donde la baja solubilidad de los electrolitos dificulta la estabilización electrostática.

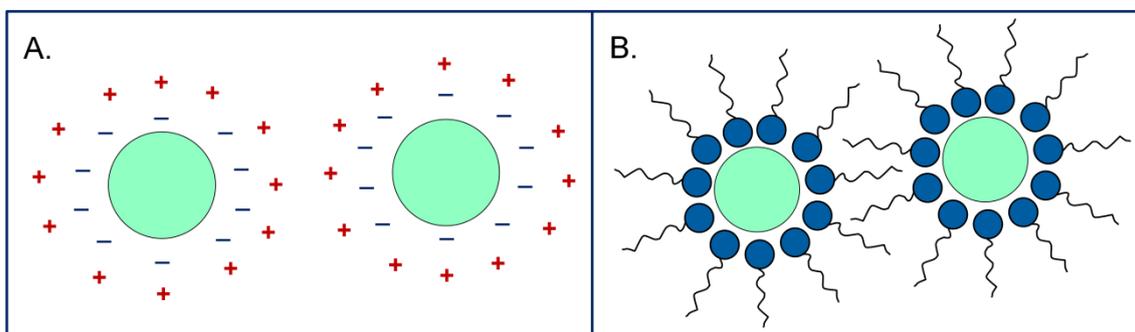


Figura 2.7. Esquema de estabilización: **A.** electrostática y **B.** estérica.

En ciertos casos es posible la **estabilización electro-estérica** que es una combinación entre ambos tipos de estabilizaciones [2].

2.1.3 [Interacción entre Materiales y Mojado](#)

Para la discusión e interpretación de los resultados experimentales de la síntesis de nanoestructuras híbridas que combinan dos materiales (óxidos y metales nobles) resulta útil discutir algunos conceptos relacionados con la interacción entre materiales.

Cuando un líquido se encuentra sobre la superficie de un sólido, puede esparcirse para formar una capa continua o diferentes tipos de gotas, situación habitualmente referida como **mojado** [20,26].

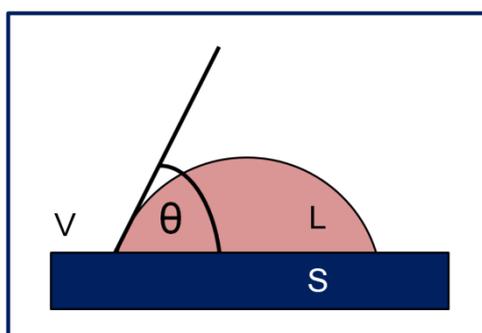


Figura 2.8. Esquema que representa la situación en la cual un líquido (L) se encuentra en contacto con un sólido (S) en presencia de una fase vapor (V) definiendo un ángulo de contacto (θ).

La **Figura 2.8** muestra la situación correspondiente a un líquido sobre una superficie sólida sometidos a la presión constante de un gas, indicándose también un parámetro de análisis: el **ángulo de contacto** (θ). La **Figura 2.9** muestra esquemáticamente las diferentes formas en que un líquido puede interactuar con la superficie sólida dando lugar a una variedad de valores para θ .

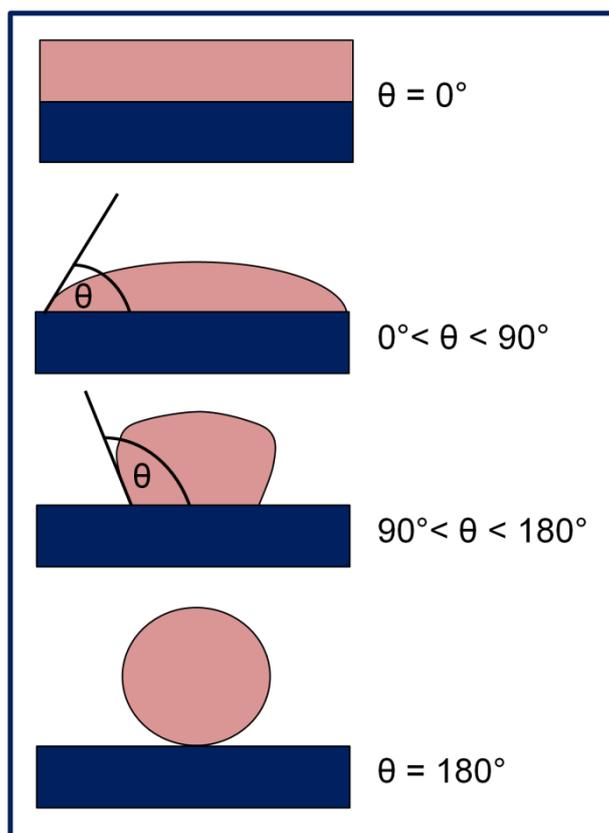


Figura 2.9. Esquema de situaciones de mojado con diferentes ángulos de contacto.

El valor del ángulo de contacto es el resultado del balance entre las fuerzas de cohesión del sólido y del líquido y de las fuerzas de adhesión entre ellos. La variación en el ángulo de contacto da información sobre la interacción entre el sólido y el líquido (**Figura 2.9**). Un ángulo de contacto igual a cero corresponde a la situación de “mojado perfecto”, donde el líquido se espase sobre la superficie del sólido como resultado de fuerzas de adhesión líquido-superficie mayores que las fuerzas de cohesión del líquido [20,26]. Otra posibilidad es un “mojado parcial” donde el ángulo de contacto se encuentra

entre 0 y 90°, situación en la cual las fuerzas de adhesión líquido-superficie son comparables en magnitud con las fuerzas de cohesión del líquido [20,26]. Un valor de θ entre 90 y 180° se considera un mojado pobre y las fuerzas de adhesión líquido-superficie son sensiblemente menores que las fuerzas de cohesión del líquido [20,26].

El equilibrio mecánico de un sistema formado por un líquido en contacto con una superficie sólida a una dada presión es descrito por la ecuación de Young que relaciona el ángulo de contacto (θ) con parámetros físicos de los componentes del sistema como las tensiones superficiales del líquido (γ_L) y del sólido sustrato (γ_S), y la energía libre de la interacción líquido-sólido (γ_{LS}) que da cuenta de la fuerza de adhesión entre ambos materiales [20,26]. Para un sistema a presión constante, su expresión resulta [25]:

$$\gamma_S = \gamma_L \cdot \cos \theta + \gamma_{LS} \quad \text{Ec. 2.4}$$

Si bien esta ecuación fue deducida para la interacción entre un líquido y una superficie sólida [20], su empleo puede ser extendido a la situación de un sólido disperso sobre la superficie de un segundo sólido como en el caso de la nucleación heterogénea de NPs sobre la superficie de otro material sustrato [25].

2.1.4 Nanopartículas Metálicas y Radiación Electromagnética

Dado que es frecuente el empleo del análisis de las propiedades ópticas de nanopartículas de metales nobles, como el caso de oro y plata, como una estrategia de caracterización, en esta sección discutiremos aspectos generales del origen de este fenómeno.

Cuando una NP metálica interacciona con un campo electromagnético oscilante (**Figura 2.10**), se produce la oscilación coherente de los electrones de la banda de conducción del metal que constituye la NP, fenómeno conocido como **resonancia del plasmón superficial** (RPS) [25,27]. Las NPs de metales como oro o plata exhiben máximos de extinción de RPS que son dependientes de la forma, el tamaño y la composición del medio de dispersión. Estos

máximos resultan de contribuciones de modos de oscilación dipolares, cuadrupolares y de orden mayor [25,27].

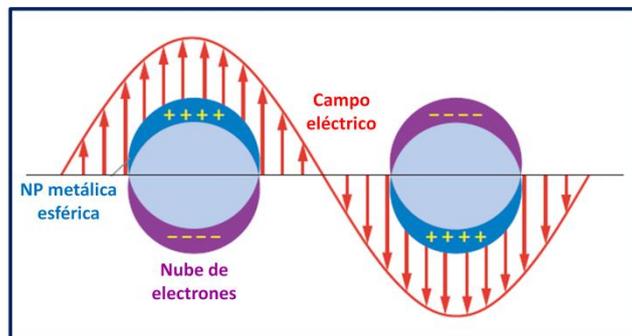


Figura 2.10. Esquema de plasmones superficiales localizados de NPs metálicas. Adaptación al español de la Figura 1 de Lu *et al* [28].

Los picos de RPS se obtienen para la condición de máxima interacción que ocurre a la frecuencia de resonancia natural de los electrones de conducción. La extinción de la radiación se compone de dos términos principales: la absorción y la dispersión. La extinción está principalmente gobernada por la absorción para moléculas y NPs pequeñas ($d < 2$ nm), mientras que para macromoléculas y NPs más grandes, la dispersión es el fenómeno de mayor contribución. El espectro de extinción de una suspensión de NPs metálicas puede obtenerse mediante espectroscopia UV-Visible. La extinción (Ext) se relaciona con la atenuación de la intensidad de la radiación incidente (I_0) de acuerdo a la siguiente ecuación [29]:

$$Ext = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_d} \right) = \frac{b N C_{ext}}{2,303} \quad \text{Ec. 2.5}$$

donde I_d es la intensidad de radiación resultante del paso de la luz incidente por la suspensión de NPs de concentración de (N) a través de una distancia (b) y C_{ext} es la sección eficaz de extinción de una sola NP.

La teoría de Mie permite predecir el espectro de extinción de partículas metálicas submicrométricas esféricas a partir de la solución exacta de las ecuaciones de Maxwell [30–32]. Para NPs no esféricas, las ecuaciones de Maxwell no se pueden resolver analíticamente, en estos casos para la obtención de la respuesta óptica se emplean métodos numéricos [33–36].

De manera general, los estudios teóricos de las respuestas ópticas asociadas a NPs indican que sus espectros de extinción dependen sensiblemente del tamaño [34], de la forma [34], del acoplamiento interpartícula [37,38], de la naturaleza química del material [33] y del medio ambiente circundante en el cual se encuentran dispersas [29,34,35,39]. Debido a esto, la comparación entre los espectros experimentales y los obtenidos a partir de métodos teóricos es una herramienta útil para la caracterización de NPs.

A continuación se discutirán algunas características de los espectros de extinción teóricos de NPs de plata (AgNPs) y de oro (AuNPs), que serán de utilidad en el análisis y discusión de los resultados.

2.1.4.1 Espectros de Extinción Teóricos de AgNPs

La **Figura 2.11** muestra espectros de extinción teóricos generados en base a un código FORTRAN desarrollado por el grupo de investigación dirigido por el Dr. Eduardo A. Coronado, INFIQC (UNC-CONICET) [40]. Los espectros de esferas de Ag inmersas en agua de diferentes diámetros muestran que el incremento del tamaño conduce al aumento de la sección eficaz de extinción y el máximo del pico de RPS dipolar se desplaza hacia mayores longitudes de onda (**Figura 2.11.A**, 1). Además, se resuelven las contribuciones de orden superior a la RPS dipolar: cuadrupolar y octupolar en máximos de extinción claramente definidos (**Figura 2.11.A**, 2 y 3, respectivamente). Estos máximos de extinción se ubican a longitudes de onda menores que el pico de RPS dipolar. Con el aumento del tamaño de las AgNPs, la sección eficaz de los picos de RPS cuadrupolar y octupolar también aumenta y la posición de éstos se desplaza hacia longitudes de onda mayores. Estos resultados son una guía cualitativa sobre el comportamiento esperado para un experimento en el cual el proceso predominante es el crecimiento de AgNPs. Asimismo, si la población de AgNPs es polidispersa, como generalmente sucede con muestras reales, el comportamiento óptico corresponderá al resultante de la contribución de AgNPs de distintos tamaños, hecho que hace más compleja la interpretación de los resultados.

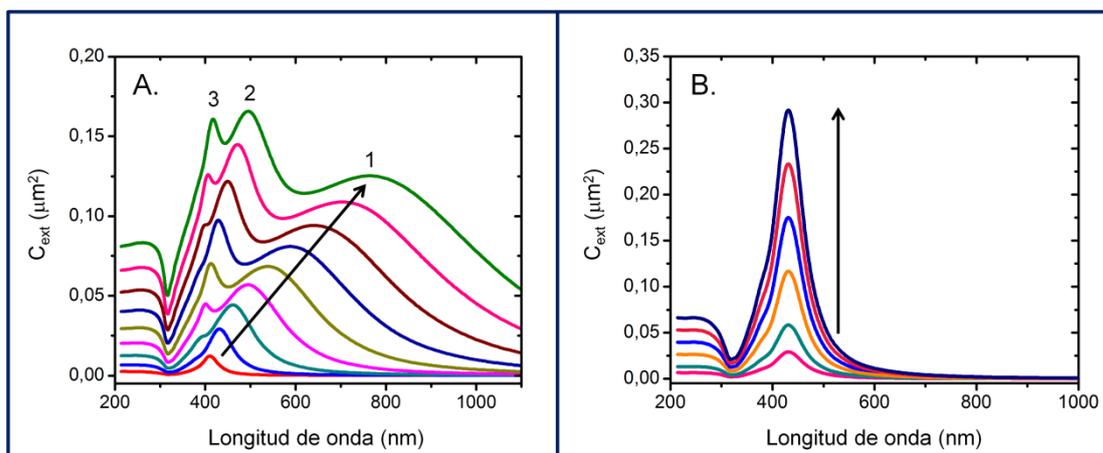


Figura 2.11. Espectros de extinción calculados mediante la teoría de Mie para AgNPs esféricas en agua: **A.** con distintos diámetros desde 40 nm (en rojo) hasta 200 nm (en verde) en intervalos de 20 nm y **B.** para un número creciente de esferas de 60 nm.

La **Figura 2.11.B** muestra el cambio espectral con el aumento de la cantidad de esferas (de 60 nm de diámetro) no interactuantes alineadas en la dirección de propagación de la radiación electromagnética. El incremento del número de esferas, da lugar al aumento de la intensidad del pico de extinción a un valor de longitud de onda constante, ya que el tamaño de las AgNPs no se modifica. Una evolución espectral de este tipo puede observarse en sistemas experimentales en los cuales el número de partículas aumenta constantemente como consecuencia de un proceso de nucleación continua.

Dado que la nucleación y el crecimiento son procesos predominantes en los métodos de síntesis coloidal de AgNPs [1,7,41,42], las tendencias espectrales representadas en la **Figura 2.11** constituyen una guía cualitativa importante para interpretar la evolución espectral de estos sistemas experimentales.

2.1.4.2 Espectros de Extinción Teóricos de AuNPs

De manera similar al caso de las AgNPs, a medida que se incrementa el tamaño de AuNPs el máximo de RPS dipolar se desplaza hacia mayores longitudes de onda, aumenta la sección eficaz de extinción y se resuelven picos debidos a contribuciones de orden superior (cuadrupolar, octupolar, etc) a

menores longitudes de onda que las del máximo de la RPS dipolar (**Figura 2.12.A**). Los máximos correspondientes a estas contribuciones se desplazan hacia mayores longitudes de onda con el aumento del tamaño de las AuNPs y, de manera simultánea, aumenta la sección de extinción del espectro.

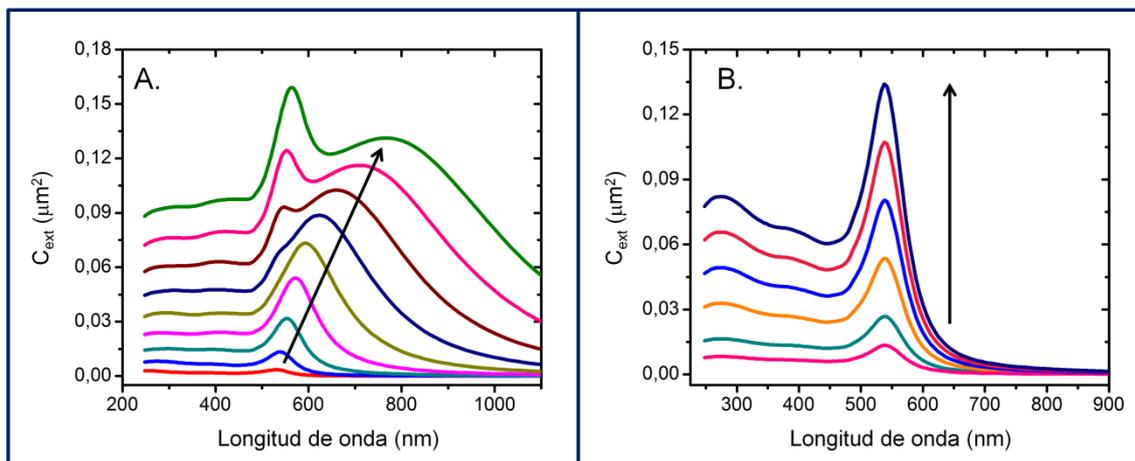


Figura 2.12. Espectros de extinción calculados mediante la teoría de Mie para AuNPs esféricas en agua: **A.** con distintos diámetros desde 40 nm (en rojo) hasta 200 nm (en verde) en intervalos de 20 nm y **B.** para un número creciente de esferas de 60 nm.

En la **Tabla 2.1** se indican los valores de los máximos de los picos de RPS dipolar para AgNPs y AuNPs en función del diámetro de acuerdo a los espectros teóricos anteriores.

Diámetro NPs (nm)	Máximo de RPS dipolar (nm)	
	Ag	Au
10	395	523
20	398	524
30	403	528
40	410	528
50	420	533
60	431	538
70	446	547
80	461	552

Tabla 2.1. Valores del máximo de RPS dipolar para AgNPs y AuNPs en función del diámetro de partícula.

Resulta evidente la diferencia existente entre las posiciones de los máximos para AgNPs y AuNPs. Asimismo, puede observarse que cuando una AgNP cambia su tamaño de 40 nm a 80 nm, la posición del máximo se desplaza 51 nm hacia mayores longitudes de onda, mientras que para AuNPs, el corrimiento es de sólo 24 nm. Así, el corrimiento del máximo de RPS dipolar en función del tamaño es más pronunciado para AgNPs que para AuNPs.

Al igual que para AgNPs, los cambios espectrales observados en la **Figura 2.12.A** para AuNPs son, cualitativamente, los esperados de acuerdo al crecimiento como proceso predominante. En la **Figura 2.12.B** se representan los espectros de extinción teóricos para un proceso gobernado por nucleación continua.

2.1.5 Microscopías Electrónicas

En esta sección presentamos las principales características de los diferentes tipos de microscopías electrónicas empleadas en la caracterización de las nanoestructuras.

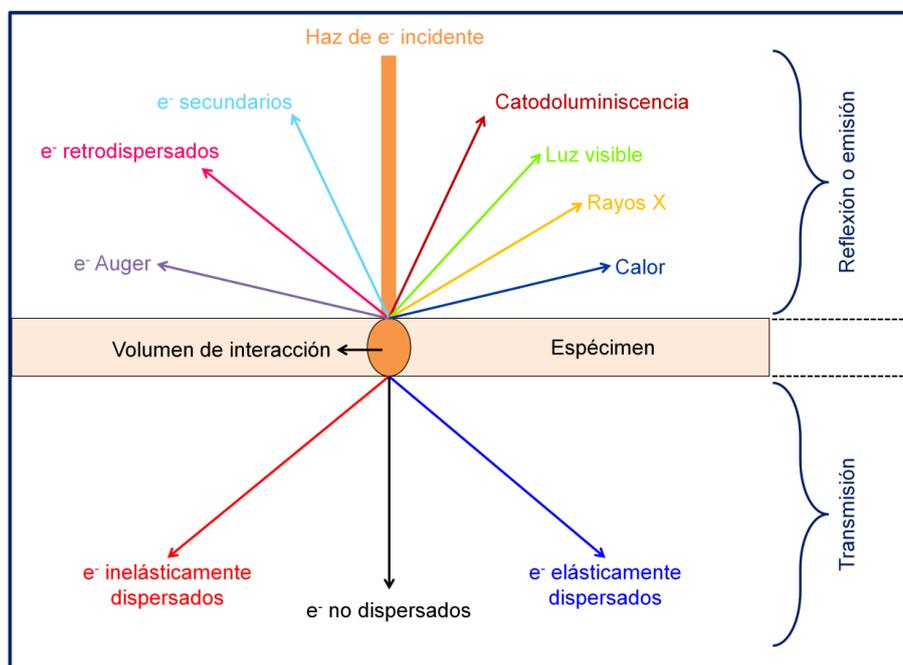


Figura 2.13. Esquema representativo de las señales obtenidas como producto de la interacción de un haz de electrones incidente con la muestra.

Cuando un haz de electrones entra en contacto con un material (muestra o espécimen) interacciona de diferentes formas, dando lugar a una serie de señales como se esquematiza en la **Figura 13** según si los electrones resultan transmitidos, dispersados o reflejados.

2.1.5.1 Microscopía de Transmisión Electrónica

La microscopía de transmisión electrónica (TEM) se basa en la obtención de una imagen a partir de la detección de electrones transmitidos cuando el haz de electrones incidente interacciona con una muestra ultradelgada [43].

El contraste de la imagen obtenida depende del modo de operación con el que se trabaja. El modo de operación más común es el campo claro. En este caso, la imagen se forma directamente por atenuación y absorción de los electrones por la muestra. Así, el contraste (C) se puede definir cuantitativamente en términos de la diferencia de intensidad entre dos áreas adyacentes de la muestra [43]:

$$C = \frac{I_2 - I_1}{I_1} = \frac{\Delta I}{I_1} \quad \text{Ec. 2.6}$$

donde I_1 es la intensidad en la zona 1, I_2 es la intensidad en la zona 2 y ΔI es la diferencia de intensidad entre ambas zonas.

La intensidad del haz transmitido dependerá de la densidad de electrones (número/área) dispersados que llegan al detector. Ésta se encuentra directamente relacionada con el número atómico y el espesor de la muestra en la dirección del haz. Como resultado de esta relación, las zonas de mayor espesor o formadas por elementos de mayor número atómico resultan más oscuras que aquellas con menor espesor o constituidas por elementos más livianos.

El equipo TEM produce una imagen del espécimen que es una proyección en dos dimensiones del objeto real. Además, puede proveer información del patrón de difracción, imágenes con contraste de difracción y el espectro de rayos X, entre otros.

2.1.5.2 Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución

La microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) permite obtener imágenes relacionadas con la estructura atómica de la muestra. Con este tipo de microscopía, se alcanza una resolución de 0,08 nm empleando correctores de aberración esférica [43] y si además, se corrige la aberración cromática, se puede obtener hasta 0,05 nm de resolución.

A diferencia de la TEM convencional, en HRTEM la absorción de la muestra no se utiliza para la formación de imágenes. En este caso, las ondas de electrones salientes (transmitidos y dispersados) interfieren con sí mismas durante su propagación y la fase de la onda de electrones lleva información sobre la muestra que permite formar una imagen denominada de interferencia.

2.1.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite obtener una gran variedad de información de la muestra. En esta técnica, se barre con un haz de electrones sobre un área de la muestra y se colectan los electrones reflejados en cada punto con distintos tipos de detectores.

El tipo de detección más común es el de **electrones secundarios** como resultado de dispersiones inelásticas del haz incidente. Debido a que en SEM los electrones incidentes son de baja energía, penetran sólo cortas distancias de la superficie y son dispersados. Consecuentemente las imágenes de electrones secundarios proveen información sobre la topografía de la superficie independientemente del número atómico de los componentes de la muestra.

Los **electrones retrodispersados o retrodifundidos** provienen de la dispersión elástica del haz primario con los núcleos, razón por la cual su detección es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie. Aún cuando este tipo de detección permite obtener imágenes de superficie de menor resolución que la que proveen los electrones secundarios, es importante porque brinda información de la distribución elemental en la muestra.

Además, es posible la detección de **rayos X** los cuales son formados por una secuencia compleja de procesos: el haz primario ioniza electrones de las capas internas de los átomos de la muestra generando orbitales vacantes; cuando los electrones de orbitales de mayor energía llenan estas vacancias tiene lugar la emisión del exceso de energía como un fotón de rayos X. Esta emisión es característica de la naturaleza de cada elemento de la tabla periódica debido a que estas energías están cuantizadas. La detección de rayos X es el fundamento de la técnica denominada **Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)** la cual permite la identificación elemental. Según el software disponible, el procesamiento de la información permite obtener únicamente espectros de rayos X o también, distribuciones bidimensionales de los elementos presentes en la muestra (mapeos de la distribución elemental).

2.1.5.4 Microscopía de Barrido de Transmisión Electrónica

La microscopía de barrido de transmisión de electrones (STEM) se basa en los mismos principios de la SEM, se barre con un haz de electrones la muestra y se recolecta información para producir la imagen [44]. La diferencia con SEM es que también se pueden detectar los electrones transmitidos si la muestra es lo suficientemente delgada. Así, este tipo de microscopios pueden poseer detectores de electrones secundarios, retrodispersados, EDS, y operarse en las modalidades de campo claro y campo oscuro [44].

En la **sección 2.1.5.1** se explicó brevemente la modalidad de campo claro en la cual la imagen se forma a partir de la absorción de los electrones por la muestra (**Figura 2.14**) [45]. En cambio, la modalidad de campo oscuro es una configuración en la cual se ilumina la muestra con un haz cuidadosamente alineado de manera de minimizar la cantidad de electrones directamente transmitidos que entran al plano de la imagen [45]. De esta manera, se colectan principalmente los electrones dispersados por la muestra (**Figura 2.14**) [45]. Esta técnica puede mejorar notablemente el contraste de muestras transparentes para campo claro [45]. Los objetos de mayor espesor o número atómico se visualizan más brillantes sobre un fondo oscuro. Sin embargo, la cantidad de electrones detectados es menor que para el caso del

campo claro por lo cual, las imágenes resultantes del campo oscuro presentan un menor grado de detalle.

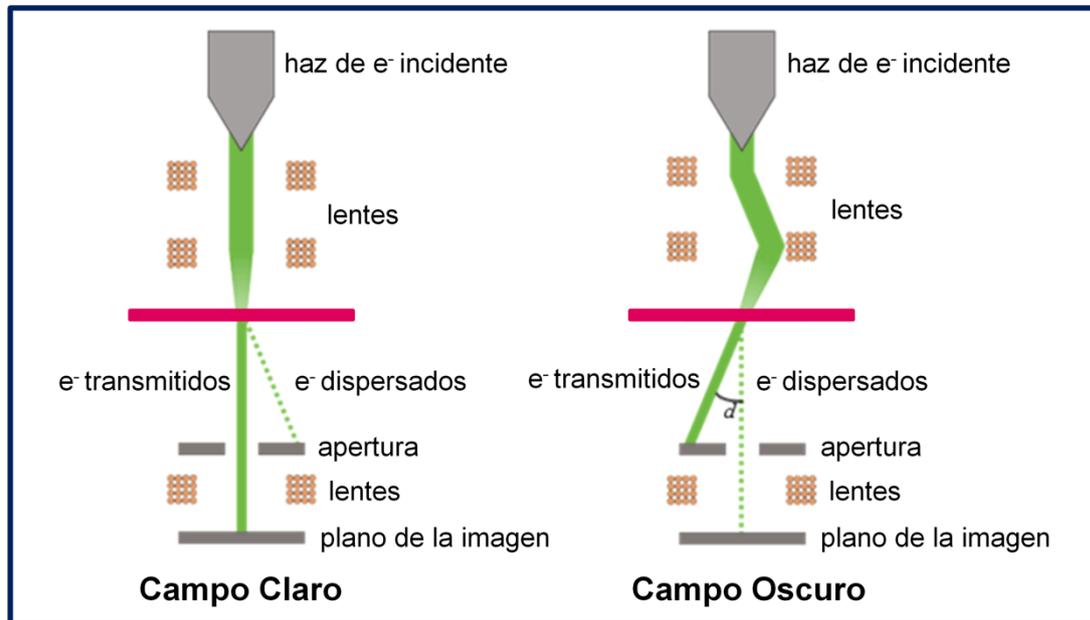


Figura 2.14. Esquema representativo de las diferencias en las configuraciones de campo claro y campo oscuro. Adaptación al español de la Figura 1 de Klein *et al* [45].

2.1.6 Dispersión Dinámica de Luz

La dispersión dinámica de luz (DLS) es una técnica fisicoquímica empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión o macromoléculas en solución (proteínas o polímeros) [46]. Mide la velocidad del movimiento browniano de las partículas y la relaciona con sus tamaños [46]. Cuanto más grande es la partícula, menor resulta la velocidad de su movimiento. La velocidad del movimiento browniano está definida por una propiedad conocida como el coeficiente de difusión traslacional [46]. El tamaño de la partícula se calcula a partir de este coeficiente y la ecuación de Stokes-Einstein:

$$d_H = \frac{k T}{3 \pi \eta D} \tag{Ec. 2.7}$$

donde d_H es el diámetro hidrodinámico, D es el coeficiente traslacional de difusión, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y η es la

viscosidad del medio. Es importante remarcar que el diámetro así calculado es el diámetro hidrodinámico, valor que se refiere a cómo difunde una partícula dentro de un fluido. Así, el resultado obtenido por DLS es el diámetro de una esfera hipotética que difunde a la misma velocidad que una partícula que posee el mismo coeficiente traslacional de difusión [46]. El radio calculado es indicativo del tamaño aparente de partículas dinámicas solvatadas por lo cual, este radio, generalmente, es mayor al real [46].

2.1.7 Espectroscopia Raman Amplificada en Superficie

La espectroscopia Raman amplificada en superficie (SERS) implica el aumento de la señal de dispersión Raman de una molécula en varios órdenes de magnitud [47–49]. Para conseguir este efecto, la molécula de interés debe ser adsorbida sobre una superficie metálica o estar ubicada cerca de la misma (10 nm como distancia máxima) [49]. Este efecto de amplificación de la señal Raman proviene mayoritariamente de la interacción de la radiación electromagnética con superficies metálicas nanoestructuradas (por ejemplo NPs metálicas), la cual produce la excitación de las resonancias plasmónicas superficiales del metal [47–49].

El orden del incremento de la señal puede ser hasta de 10^{14} , permitiendo la detección de una única molécula [50].

2.2 Materiales

Todas las soluciones acuosas fueron preparadas con agua ultrapura obtenida mediante un sistema Milli-Q/Milli-Ro ($18,5 \text{ m}\Omega\text{cm}^{-1}$) y utilizando reactivos químicos de calidad proanálisis, sin ningún tratamiento de purificación ulterior, a saber: ácido tetracloroáurico ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$, *Carlo Erba* y *Aldrich*); nitrato de plata (AgNO_3 , *Carlo Erba* y *Aldrich*); hidroquinona (H_2Q , *Anhedra* y *Fluka*); bromuro de potasio (KBr , *Anhedra*); ácido acético glacial (HAc , *Timper* y *Aldrich*); acetato de Sodio (NaAc , *Anhedra* y *Sigma*); hidróxido de sodio (NaHO , *J. T. Baker* y *Sigma-Aldrich*); hidróxido de amonio (NH_4HO , *Anhedra*); tetraetil ortosilicado (TEOS , *Aldrich*) y Rodamina 6G (*Exciton*).

Se utilizaron solventes orgánicos de calidad proanálisis: acetona (*Fisher Scientific*); etanol (*Decon Laboratories*); acetonitrilo (*Sigma-Aldrich*) e isopropanol (*Sigma-Aldrich*).

Se utilizaron suspensiones de partículas preparadas a partir de polvos comerciales: óxido de Titanio (polvo, anatasa, P25 *Degussa* y *Aldrich*); hidroxiapatita (HAp, *Sigma-Aldrich*); sílica polvo, tamaño promedio informado 0,2-0,3 μm (*Sigma*), y sílica gel, tamaño promedio informado 10-40 μm (*Sigma*).

Las soluciones de $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ y AgNO_3 se almacenaron en la oscuridad a fin de evitar la descomposición fotoquímica de las especies precursoras (Au(III) y Ag(I)), respectivamente. Las soluciones de H_2Q (agente reductor) se prepararon en el día a fin de minimizar la disminución de su concentración debida a su reacción con el oxígeno molecular.

2.3 Métodos

2.3.1 Mezclas Reactivas

En este trabajo, se sintetizan NPs metálicas (Ag y Au) mediante la estrategia *bottom-up*. Un experimento típico consiste en ajustar la composición de las soluciones de los precursores metálicos para formar sus óxidos/hidróxidos que por descomposición térmica forman NPs metálicas. Por lo tanto, la composición de estas soluciones es relevante, así como también la modalidad con la que se agregan los reactantes y las condiciones de incubación como temperatura y agitación. Los valores de pH informados en algunos casos fueron determinados luego de la homogeneización de los reactivos mediante el empleo de cinta indicadora de pH.

En la presente tesis, utilizaremos el término “**mezcla reactiva**” para referirnos a las soluciones que poseen los reactivos necesarios para dar lugar al cambio químico que produce NPs. A continuación, describiremos la composición de las mezclas reactivas para cada grupo de experimentos.

2.3.2 Descomposición del Óxido de Plata en Medios Acuosos

Las mezclas reactivas son soluciones alcalinas de AgNO_3 , con concentraciones adecuadas de base y de precursor de manera de dar lugar a la precipitación de óxido de plata (Ag_2O). Para AgNO_3 0,1 mM, se debió emplear una concentración de base igual o superior a 0,2 mM a los efectos de alcanzar el producto de solubilidad del $\text{Ag}(\text{OH})$ ($K_{ps} = 2 \times 10^{-8}$ [51]).

La precipitación del Ag_2O se controló con el agregado de cantidades variables de NH_4OH para formar NH_3 en el medio de reacción, el cual actúa como agente acomplejante del catión $\text{Ag}(\text{I})$. En la **Figura 2.15** se muestra el espectro de extinción resultante de la formación del precipitado de Ag_2O a partir de una solución alcalina de $\text{Ag}(\text{I})$ (línea roja). Debido a la capacidad acomplejante de NH_3 , su adición produce la redisolución total del Ag_2O dando lugar a un espectro con valores de extinción muy bajos en todo el intervalo de longitudes de onda estudiado (línea azul).

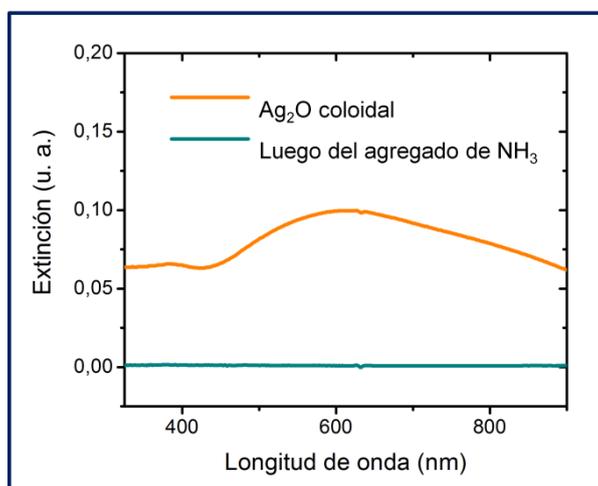


Figura 2.15. Espectro de extinción del Ag_2O obtenido a partir de una solución de AgNO_3 y NaHO y, luego del agregado de NH_3 (concentración final: 0,1 mM de AgNO_3 , 1 mM de NaHO y 10 mM de NH_3).

Las partículas de Ag_2O sintetizadas en estas condiciones presentan un tamaño superior a los 500 nm (ver **apéndice A.1**) [40,52], por lo cual, nos referiremos a ellas como micropartículas de Ag_2O .

En este caso, la mezcla reactiva se compone mínimamente de AgNO_3 y NaHO , los cuales permiten la formación de Ag_2O , cuya descomposición térmica

produce AgNPs. Para este grupo de experimentos el agregado de NaHO es el último paso del procedimiento de preparación de la mezcla reactiva y representa el inicio de la reacción. Estas mezclas reactivas fueron incubadas en oscuridad a distintas temperaturas.

2.3.3 Descomposición del Óxido de Plata en Mezclas de Solventes

Estos experimentos son parte de la investigación acerca del efecto de los cambios en la polaridad del medio sobre la precipitación de Ag_2O y su posterior descomposición térmica. Para esto, se emplearon medios mixtos formados por agua y diferentes solventes como acetona, acetonitrilo, etanol e isopropanol. Nos referiremos a estos disolventes como **co-solventes** ya que son miscibles en agua y cumplen como mínimo la función de modificar la constante dieléctrica del medio.

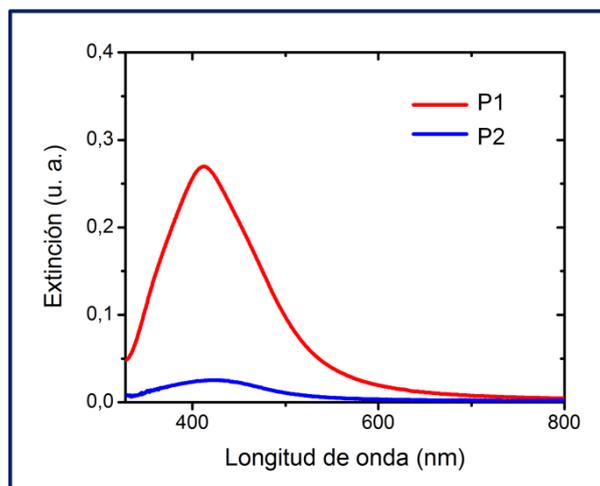


Figura 2.16. Espectros de extinción obtenidos luego de 2 días de incubación a temperatura ambiente de mezclas reactivas formadas por 0,1 mM de AgNO_3 , 1 mM de NH_3 y 0,2 mM de NaHO en un medio acetona:agua 10:90 con diferentes secuencias de adición de los componentes (protocolos **P1** y **P2**).

Se estudiaron dos protocolos de preparación de estas mezclas reactivas que difieren en la secuencia de adición de los componentes. La **Figura 2.16** muestra los espectros resultantes de la incubación de mezclas reactivas de igual composición preparadas con diferente secuencia de adición de los componentes. En cada caso la mezcla reactiva se obtiene de una solución

acuosa de AgNO_3 amoniacal a la cual se agrega: NaHO y después acetona (protocolo 1, **P1**) (línea roja) o bien, acetona y luego NaHO (protocolo 2, **P2**) (línea azul).

Los dos protocolos dan lugar a espectros de extinción que presentan un único pico correspondiente a la RPS de AgNPs, no obstante, el **P1** genera un pico aproximadamente 10 veces más intenso que el del **P2** ($\sim 0,3$ y $\sim 0,03$ u. a., respectivamente). Esto se debe a que cuando la acetona se agrega al final (**P1**), el medio posee los reactantes necesarios para el avance de la reacción de descomposición del Ag_2O (Ag^+ y HO^-) antes del agregado del co-solvente. Así, el cambio de polaridad tiene lugar de manera repentina disparando el proceso. En cambio, en **P2** la mezcla reactiva no se forma hasta el agregado final de NaOH y, consecuentemente, la dinámica de la reacción de descomposición térmica del Ag_2O es diferente. Estas diferencias entre ambos protocolos claramente afectan la reactividad de las mezclas y sus rendimientos de reacción. El hecho de que **P1** produce mayores rendimientos de reacción representa una ventaja de gran utilidad para la producción de AgNPs y es utilizado en tal sentido en la **sección 2.2.7. P2**, por otra parte, permite la homogeneización de los solventes para un avance progresivo de la reacción y, por tanto, un mayor control y reproducibilidad del proceso. Debido a esto, todos los experimentos del capítulo 3 que emplean co-solventes se llevaron a cabo mediante el protocolo de mezclado **P2**. Este procedimiento se sistematizó realizando el mezclado de los solventes bajo agitación constante durante 5 minutos, previo a la adición de la base.

Como se discutirá en los capítulos que siguen, la acetona tiene un rol fundamental en los métodos sintéticos desarrollados en la presente tesis. Por este motivo, es importante demostrar que actúa sólo como co-solvente modificando la polaridad del medio sin reducir al catión Ag(I) . Con este propósito, se llevó a cabo un experimento control en el cual se monitorea espectroscópicamente la evolución en el tiempo de AgNO_3 disuelto en una mezcla agua:acetona 50:50 (**Figura 2.17**). Luego de 21 días de incubación, no se observan picos relacionados con la presencia de Ag(0) indicando que al menos durante este intervalo de tiempo no hay reacción entre Ag(I) y acetona.

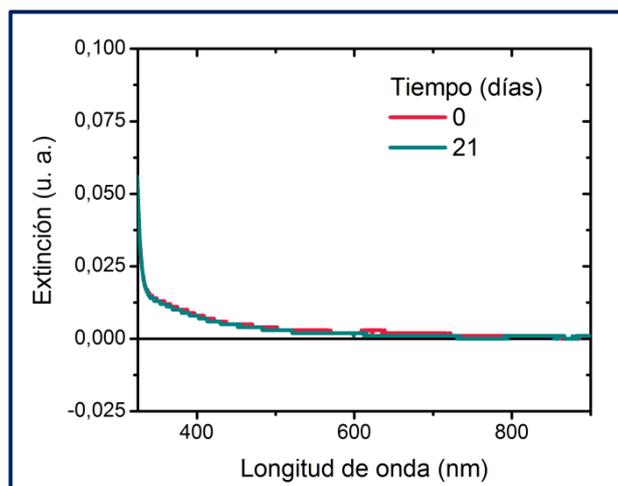


Figura 2.17. Espectros de extinción de una solución de AgNO_3 0,1 mM incubada a temperatura ambiente en un medio acetona:agua 50:50.

2.3.4 [Descomposición del Hidróxido de Oro](#)

Se prepararon mezclas reactivas mediante la neutralización y alcalinización con base fuerte (NaOH) de soluciones de $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ de manera de producir la precipitación del hidróxido de oro ($\text{Au}(\text{HO})_3$; $K_{ps} = 3,16 \times 10^{-48}$ [51]). Los experimentos realizados con mezclas de solventes (agua y acetona) se llevaron a cabo empleando el protocolo de mezclado **P2**. Todas las mezclas reactivas se incubaron a temperatura ambiente y en oscuridad.

2.3.5 [Partículas Sustrato](#)

Las **partículas sustrato** se utilizan como plataforma para la construcción de nanoestructuras (NEs) de mayor complejidad. En este sentido, se prepararon NEs híbridas formadas por micropartículas de óxidos (o fosfatos) como sustrato para la nucleación heterogénea de NPs de metales nobles (AgNPs o AuNPs). Se prepararon suspensiones acuosas stock de cada partícula sustrato, las que se sometieron a ultrasonido durante 10 minutos previamente a su adición a soluciones reactivas.

2.3.5.1 Partículas Sustrato Comerciales

Se trabajó con partículas comerciales de TiO_2 , SiO_2 e HAp. En estos casos, se prepararon suspensiones stock a partir de una masa de sustrato y un volumen de agua conocidos.

La caracterización de las partículas comerciales obtenida mediante microscopias electrónicas mostró que no poseen morfología (forma y tamaño) definida (ver capítulo 4). Esto impide calcular con precisión el número de partículas por unidad de volumen. Debido a esto, como medida de la cantidad utilizada en cada experimento se utilizó la concentración de material sustrato en molaridad (M).

2.3.5.2 Síntesis de Partículas de Sílica

Se emplearon también partículas de sílica u óxido de silicio (SiO_2) esféricas sintetizadas mediante el método de Stöber [53–55] por el Lic. Nicolás Passarelli, integrante del grupo del Dr. Coronado, (INFIQC). La síntesis se llevó a cabo empleando TEOS (0,36 M) y H_2O (24,08 M) como precursores en medio etanólico e NH_4OH (0,414 M) como catalizador. Esta mezcla se incubó durante 12 horas a temperatura ambiente bajo agitación constante, dando lugar a la formación de partículas de SiO_2 de un diámetro promedio de 209 nm determinado por DLS. A pesar de que este tamaño se encuentra comprendido dentro de la nanoescala, nos referiremos a este conjunto de partículas como micropartículas de SiO_2 (SiO_2MPs) con el objeto de diferenciarlas con claridad de las NPs metálicas.

Las partículas así obtenidas tienen tamaño y forma definida, por lo cual, la concentración se puede calcular suponiendo que el coloide está formado por esferas de igual tamaño utilizando la siguiente ecuación [56]:

$$[\text{SiO}_2\text{MPs}] = \frac{6 [\text{TEOS}] \text{MM}_{\text{Sílica}}}{\pi d^3 \delta_{\text{SílicaMPs}}} \quad \text{Ec. 2.8}$$

donde d es el diámetro promedio de las SiO_2MPs ; $\text{MM}_{\text{Silica}}$ es la masa molar del SiO_2 y $\delta_{\text{SilicaMPs}}$ es la densidad de una SiO_2MP ($2,0 \text{ g/cm}^3$ [57]). La concentración de SiO_2MPs en la suspensión etanólica resultó de $2,3 \times 10^{15}$ partículas por litro de suspensión ($\text{SiO}_2\text{MPs/L}_{\text{susp}}$). 10 mL de esta suspensión se centrifugaron para separar las SiO_2MPs de los remanentes de reacción y co-productos. Luego, las SiO_2MPs se resuspendieron en agua para dar una suspensión stock de concentración final de $5,8 \times 10^{14} \text{ SiO}_2\text{MPs/L}_{\text{susp}}$.

En la **Figura 2.18** se muestra una imagen TEM de las SiO_2MPs obtenidas. Las partículas exhiben un tamaño de aproximadamente 200 nm, hecho que está en buen acuerdo con lo determinado por DLS.

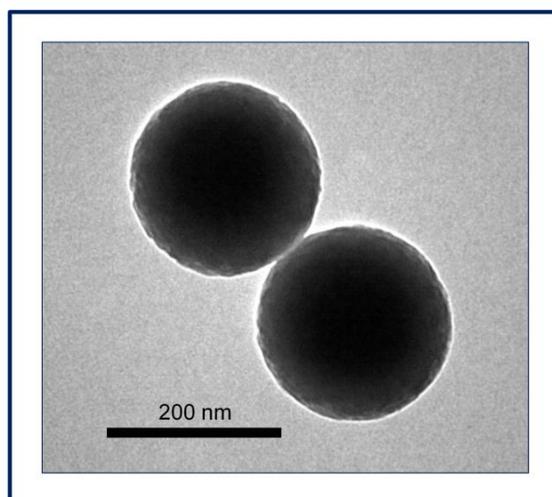


Figura 2.18. Imagen TEM de las SiO_2MPs sintetizadas con el método de Stöber.

2.3.6 Síntesis de Nanoestructuras Híbridas

La síntesis NEs híbridas formadas por micropartículas de óxidos (o fosfatos) y AgNPs se detalla en el capítulo 4. Asimismo, pueden encontrarse detalles de la síntesis de NEs del tipo óxidos/AuNPs en el capítulo 6.

La secuencia de adición de los componentes de las mezclas reactivas durante la síntesis de nanoestructuras es la siguiente: en primer lugar, el precursor metálico (AgNO_3 ó $\text{H}[\text{AuCl}_4]$) y el agente acomplejante en el caso de plata, a continuación, una alícuota de la suspensión stock de partículas sustrato y, en último lugar, la base, indicando el inicio de reacción. La preparación de las

mezclas reactivas se llevó a cabo bajo agitación constante, la que fue suspendida luego de la homogeneización de los reactantes.

Cabe aclarar que los experimentos finales del capítulo 6 (**Figuras 6.10-15**) se llevaron a cabo empleando un protocolo experimental que consiste en la alcalinización gradual de suspensiones formadas por $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ y SiO_2MPs en un medio acetona:agua 90:10. Este procedimiento de síntesis se llevó a cabo bajo agitación constante incubando la mezcla reactiva en un baño de hielo ($T \approx 0^\circ\text{C}$). La concentración de base final (1 mM) se obtiene mediante la adición de alícuotas de una solución concentrada de NaHO en tres etapas llevadas a cabo a intervalo de 2 horas, para establecer la concentración de NaHO en 0,1, 0,5 y 1 mM, respectivamente. Debido a que la concentración obtenida después de la primera adición es suficiente para permitir la formación de $\text{Au}(\text{HO})_3$, esta etapa establece el inicio de la reacción.

2.3.7 [Método del Sembrado para Plata](#)

El estudio del crecimiento de AgNPs y NEs se llevó a cabo empleando el método del sembrado, que consiste en llevar a cabo el crecimiento de semillas mediante su adición a soluciones metaestables de los agentes precursor y reductor. Estas soluciones se denominan habitualmente baños de crecimiento [1].

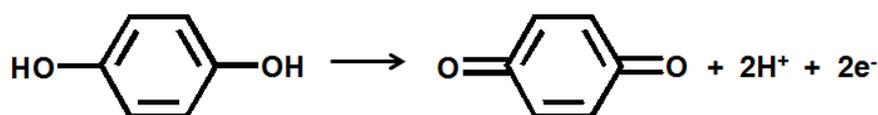
En la bibliografía, se dispone de una gran variedad de composiciones de baños de crecimiento para AuNPs. Sin embargo, el crecimiento de Ag mediante el método del sembrado ha sido menormente estudiado. Para investigar este aspecto, se desarrollaron baños de crecimiento preparados con AgNO_3 (precursor), 1,4-dihidroxibenceno, tradicionalmente denominado hidroquinona (H_2Q) (reductor) y ácido acético (HAc) como regulador del pH del medio, a los cuales se adicionaron diferentes tipos de semillas. Es preciso enfatizar que la denominación “**semilla**” se emplea para cualquier objeto utilizado como iniciador del fenómeno de ruptura de metaestabilidad de un baño de crecimiento (perturbación). Así, se emplearon semillas de diferente naturaleza química (AgNPs, NEs y partículas sustrato) a los efectos de caracterizar la dependencia de la metaestabilidad de estas soluciones con las características

de los nanoobjetos adicionados.

Para este conjunto de experimentos, la mezcla reactiva se compone de, por lo menos, AgNO_3 e H_2Q para dar lugar al cambio químico correspondiente. Sin embargo, para que esta mezcla pueda emplearse como baño de crecimiento es necesario controlar su reactividad. Para esto se regula el pH del medio empleando HAc. La elección del HAc se basa en que, al pH de trabajo (6,5), presenta una capacidad buffer moderada (máxima a pH~5). Además, esta especie no interfiere en la reacción química entre Ag^+ e H_2Q , ya que el anión Ac^- no es un buen agente acomplejante del catión Ag^+ . Así, los baños de crecimiento se prepararon a partir de soluciones de AgNO_3 acidificadas con HAc a las que se adicionó H_2Q bajo agitación constante. En los experimentos de “control”, se estudia la metaestabilidad de los baños en ausencia de partículas semillas. Los experimentos del crecimiento de AgNPs, se llevaron a cabo mediante la adición de semillas a los baños de crecimiento bajo agitación constante, la que fue suspendida luego de la homogeneización de la mezcla. Se variaron las concentraciones de precursor y de reductor a fin de estudiar sus efectos en el crecimiento de AgNPs. La incubación de las mezclas reactivas y de los experimentos de “control” se llevó a cabo a temperatura ambiente en todos los casos.

La H_2Q presenta un espectro de extinción que consiste en un único pico ubicado a 288 nm [58] como muestra la **Figura 2.19**. Favorablemente, la posición de este pico no se superpone con el comportamiento plasmónico exhibido por AgNPs.

La oxidación de la H_2Q da lugar a la formación de p-benzoquinona, o simplemente quinona (Q), de acuerdo a la hemicupla:



Ec. 2.9

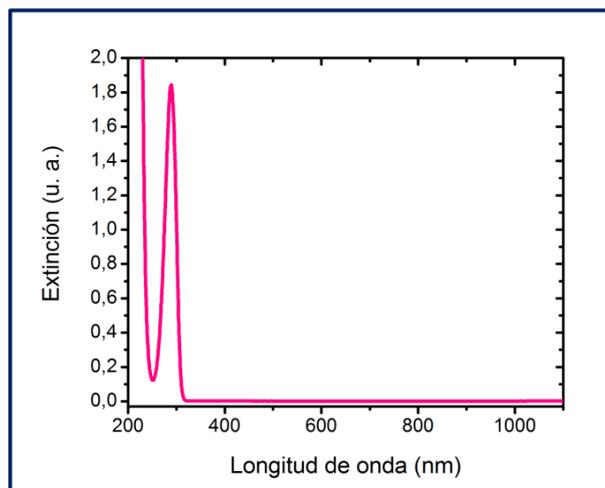


Figura 2.19. Espectro de extinción de una solución acuosa de H₂Q 0,72 mM.

Las AgNPs empleadas como semillas se sintetizaron mediante el método de la descomposición térmica del Ag₂O ya que sus remanentes de reacción o productos secundarios no son interferentes de importancia en la posterior utilización de estas partículas. La síntesis fue llevada a cabo en un medio de composición mixta acetona:agua que se obtiene a partir de adicionar 10 mL de acetona a 50 mL de una solución de AgNO₃, NH₃ e NaHO de acuerdo al protocolo **P1** descrito en la **sección 2.3.3**. Las suspensiones de AgNPs así producidas exhiben tamaños medios menores a los obtenidos a partir de la descomposición térmica del Ag₂O en otras condiciones experimentales.

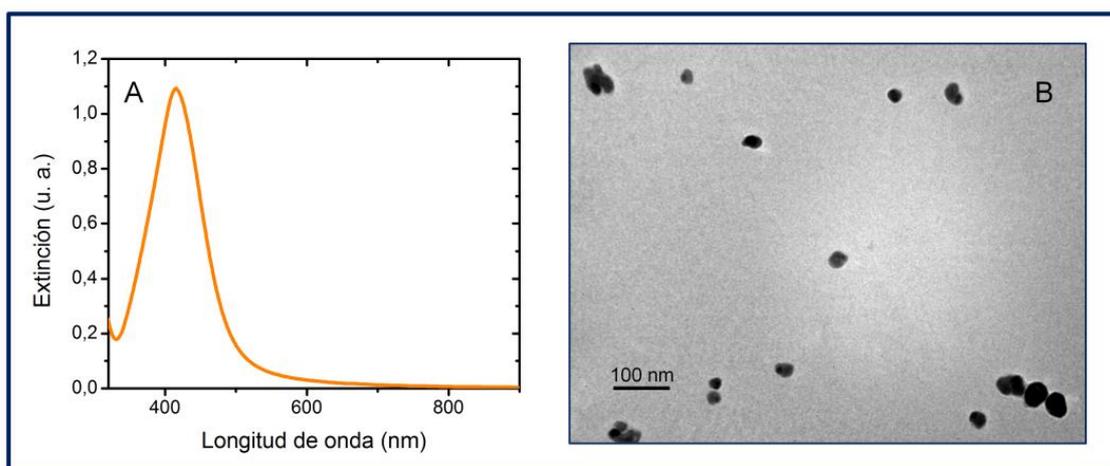


Figura 2.20 A. Espectro de una suspensión de AgNPs producida a partir de la incubación de AgNO₃ 0,1 mM, NaHO 1 mM y 1 mM NH₃ en un medio con 16,7% de acetona durante 6 días a temperatura ambiente. **B.** Imagen TEM de las AgNPs.

El máximo de extinción (**Figura 2.20.A**) se ubica a 416 nm, lo cual implica un tamaño aproximado entre 40 y 50 nm según la **Tabla 2.1**. Esto está en un razonable acuerdo con el tamaño que se observa en la imagen TEM (**Figura 2.20.B**)

2.3.8 Caracterización

En el área de síntesis, la caracterización del producto es una etapa fundamental ya que permite saber si éste presenta las características deseadas. De lo contrario, la caracterización brinda la información necesaria para poder diseñar nuevas estrategias de síntesis.

Como ya se mencionó anteriormente, las NPs metálicas de Ag y Au exhiben propiedades ópticas en la región del espectro visible pudiendo ser caracterizadas de manera rutinaria por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Visible). Debido a la simpleza experimental, el bajo costo de implementación y la accesibilidad en el lugar de trabajo (INFIQC), esta técnica ha sido el medio de caracterización principal utilizado durante esta tesis. Adicionalmente, algunas muestras fueron caracterizadas por microscopía de transmisión electrónica, equipamiento disponible en CIAP, INTA, Córdoba. Estas técnicas proporcionan información diferente de la muestra y presentan aspectos positivos y negativos. La espectroscopia UV-Visible permite realizar mediciones *in situ* y, a su vez, los resultados son representativos de la población de NPs del sistema de estudio. No obstante, la multiplicidad de factores que contribuyen al comportamiento óptico del conjunto de NPs de la muestra hace compleja la interpretación de los espectros experimentales mediante modelos teóricos. La TEM, por otra parte, provee información directa de la morfología de las NPs observadas que, sin embargo, representan una porción limitada del sistema. Asimismo, esta técnica de ultra-alto vacío demanda de un proceso de preparación de muestra mediante el cual se interfiere con el proceso en desarrollo al separar las partículas del medio reactivo (*ex situ*). La información parcial de cada una de estas técnicas resulta complementaria en el análisis cualitativo/cuantitativo de las muestras.

Adicionalmente a la información obtenida por TEM, se empleó DLS para la caracterización de la distribución de tamaños de las NPs sintetizadas.

Algunas muestras también fueron caracterizadas mediante otras técnicas de microscopía electrónica (SEM, STEM, EDS, HRTEM) que permiten obtener imágenes de mayor resolución (en dos dimensiones y de topografía) e información de la distribución de elementos y del ordenamiento cristalino de la muestra. Dicha caracterización fue llevada a cabo por la autora de la presente tesis en el Laboratorio de Microscopía “Kleberg Advanced Microscopy Center” dirigido por Dr. Miguel J. Yacamán, en la Universidad de Texas en San Antonio (*University of Texas at San Antonio, UTSA*), Texas, EEUU.

2.3.8.1 Espectroscopia UV-Visible

Los espectros de extinción (también denominados “perfiles espectrales”) fueron registrados en distintos espectrofotómetros Shimadzu UV-1200 (INFIQC), Cary 100 UV-Vis y Thermo Scientific Evolution 220 UV-Vis (UTSA), empleando celdas de cuarzo de 1 cm de paso óptico en un intervalo de longitud de onda 200-1100 nm.

En la mayoría de los experimentos realizados en este trabajo, se registran los espectros de extinción de mezclas reactivas a distintos tiempos de incubación. Por lo tanto, nos referiremos a este conjunto de espectros como “evolución espectral temporal” o simplemente “evolución espectral”.

Las soluciones no acuosas se midieron corrigiendo su absorbancia empleando la mezcla de solventes como referencia en cada caso. Además, fue necesario el empleo de una tapa de cuarzo para evitar la evaporación del solvente durante la medición.

2.3.8.2 Preparación de Muestras para Microscopia

Las muestras para microscopía electrónica fueron preparadas depositando gotas sucesivas de la suspensión de NPs sobre grillas comerciales y dejando evaporar el solvente a sequedad a temperatura

ambiente. Las grillas empleadas fueron de cobre con 300 mesh recubiertas con FOMVAR® completamente y parcialmente (*Lacey carbon* y *Holey carbon*).

Las grillas que se analizaron por STEM fueron lavadas con etanol y luego con una mezcla 1:1 metanol:cloroformo a fin de eliminar los restos de materia orgánica. Sin este procedimiento, resulta dificultoso obtener imágenes nítidas con los detectores de electrones secundarios y retrodispersados de este equipo. En ningún caso, fue necesario un recubrimiento metalizado de las muestras.

2.3.8.3 Microscopía Electrónica

Se utilizó un microscopio de transmisión electrónica JEOL 1220 (CIAP, INTA, Córdoba, Argentina) y un JEOL 1230 (UTSA). Ambos fueron operados a 80 kV. También se empleó frecuentemente un STEM modelo Hitachi 5500 (UTSA) equipado con detectores de electrones secundarios, retrodispersados, campo claro y campo oscuro. En este caso, se trabajó con una diferencia de potencial de 30 kV. Este equipo puede alcanzar una resolución espacial de 4 Å en muestras altamente conductoras.

Algunas muestras también fueron analizadas en un HRTEM modelo JEOL2010F (UTSA) de resolución 1,9 Å. Adicionalmente se empleó un microscopio STEM de resolución atómica modelo JEOL ARM 200F (UTSA) con corrección de aberración esférica, operando a 120 kV, el cual puede alcanzar una resolución de 0,78 Å. En este equipo se llevaron a cabo los análisis de EDS para la determinación de la composición elemental de las muestras y de la distribución espacial de los distintos elementos. Para esto, se registraron las señales de emisión de rayos X correspondientes a las capas K del oxígeno y del silicio y, L de la plata y del oro.

2.3.8.4 DLS

Las mediciones de DLS fueron llevadas a cabo en un equipo Beckman Coulter-Delsa Nano C (INFIQC) empleando una fuente laser de 658 nm y un ángulo de detección de 165°.

2.3.8.5 SERS

Todos los espectros Raman fueron registrados empleando un espectrómetro Horiba Jobin Y-von LabRaman HR (INFIQC) con una fuente laser de He-Ne de 632,82 nm (laser rojo) en un intervalo de número de onda 100-4000 cm^{-1} . Las medidas fueron realizadas empleando celdas de cuarzo conteniendo suspensiones de SiO_2 MPs o de SiO_2 MPs con AgNPs en presencia de Rodamina 6G.

2.3.8.6 Análisis Estadístico del Diámetro de las Nanopartículas

Con el objeto de analizar la distribución de tamaños de las poblaciones de NPs obtenidas, se construyeron histogramas (frecuencia relativa en función del diámetro de partícula). Para esto, se midieron los diámetros de NPs a partir de diferentes imágenes TEM empleando el software *ImageJ*. En el caso de partículas que no presentan morfología perfectamente esférica, se consideró la dimensión de mayor longitud como medida del diámetro. El tamaño medio y la dispersión de la población fueron obtenidos mediante el ajuste de los datos con una función gaussiana.

2.4 Bibliografía

- [1] M.A. Pérez, Chapter 6: Growth mechanisms of metal nanoparticles, in: M.M. Mariscal, S.A. Dassie (Eds.), Recent Adv. Nanosci., Research Signpost, Kerala, India, 2007: pp. 143–160.
- [2] T. Tadros, Encyclopedia of Colloid and Interface Science, 2013.
- [3] D. Myers, Surfaces, interfaces, and colloids, 1999.
- [4] E.B. McClurg, Homogeneous nucleation theory, 1997.
- [5] K.W. Kolasinski, Surface Science Foundations of Catalysis and Nanoscience, 2013.
- [6] G.L. Hornyak, J. Dutta, H.F. Tibbals, A.K. Rao, Introduction to nanoscience, 2008.
- [7] E.E. Finney, R.G. Finke, Nanocluster nucleation and growth kinetic and

- mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters, *J. Colloid Interface Sci.* 317 (2008) 351–374.
- [8] D.H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, 1988.
- [9] J. Gregory, *Particles in Water: Properties and Processes*, 2006.
- [10] G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials*, 2004.
- [11] C.N.R. Rao, P.J. Thomas, G.U. Kulkarni, *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*, 2007.
- [12] A.D. McNaught, A. Wilkinson, IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed., Blackwell Scientific Publication, Oxford, 1997.
- [13] W. Ostwald, *Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper (Studies on the formation and transformation of solid bodies)*, *Z. Phys. Chem.* 22 (1897) 289–330.
- [14] W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*, Leipzig, Germany, 1896.
- [15] J.A. Marqusee, J. Ross, Theory of Ostwald ripening: Competitive growth and its dependence on volume fraction, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 536–543.
- [16] P.W. Voorhees, The Theory of Ostwald Ripening, *J. Stat. Phys.* 38 (1985) 231–252.
- [17] P.W. Voorhees, Ostwald Ripening of Two-Phase Mixtures, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 22 (1992) 197–215.
- [18] B. Liu, H.C. Zeng, Symmetric and Asymmetric Ostwald Ripening in the Fabrication of Homogeneous Core-Shell Semiconductors, *Small.* 1 (2005) 566–571.
- [19] J. Polte, X. Tuaev, M. Wuithschick, A. Fischer, A.F. Thuenemann, K. Rademann, et al., Formation Mechanism of Colloidal Silver Nanoparticles: Analogies and Differences to the Growth of Gold Nanoparticles, *ACS Nano.* 7 (2012) 5791–5802.
- [20] T. Cosgrove, ed., *Colloid Science Principles, methods and applications*, 2010.
- [21] S.-J.L. Kang, *Sintering*, 2005.
- [22] C. Herring, Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena, *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 301.
- [23] R.L. Coble, Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 787–792.
- [24] S. Nath, S. Jana, M. Pradhan, T. Pal, Ligand-stabilized metal nanoparticles in organic solvent, *J. Colloid Interface Sci.* 341 (2010) 333–352.

- [25] M.L. C. Dupas, P. Houdy, *Nanoscience*, 2007.
- [26] Q. Fu, T. Wagner, Interaction of nanostructured metal overlayers with oxide surfaces, *Surf. Sci. Rep.* 62 (2007) 431–498.
- [27] S.A. Maier, H.A. Atwater, Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures, *Appl. Phys. Reviews*. 98 (2005).
- [28] X. Lu, M. Rycenga, S.E. Skrabalak, B. Wiley, Y. Xia, Chemical Synthesis of Novel Plasmonic Nanoparticles, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 60 (2009) 167–192.
- [29] P. Mulvaney, Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles, *Langmuir*. 12 (1996) 788–800.
- [30] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Ann. Phys.* 25 (1908) 377–445.
- [31] G. Mie, Contributions to the Optics of Turbid Media, Particularly of Colloidal Metal Solutions, *Ann. Phys.* 25 (1908) 377–445.
- [32] W. Hergert, T. Wriedt, eds., *The Mie Theory Basics and Applications*, Volumen 16, Springer Series in Optical Sciences, 2012.
- [33] J. Zhao, A.O. Pinchuk, J.M. McMahon, S. Li, L.K. Ausman, A.L. Atkinson, et al., Methods for Describing the Electromagnetic Properties of Silver and Gold Nanoparticles, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 1710–1720.
- [34] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 668–677.
- [35] E.A. Coronado, R. Encina, F.D. Stefani, Nanoscale Optical properties of metallic nanoparticles: manipulating light, heat and forces at the nanoscale, *Nanoscale*. 3 (2011) 4042–4059.
- [36] E.M. Perassi, J.C. Hernandez-Garrido, M.S. Moreno, E.R. Encina, E.A. Coronado, P.A. Midgley, Using Highly Accurate 3D Nanometrology to Model the Optical Properties of Highly Irregular Nanoparticles: A Powerful Tool for Rational Design of Plasmonic Devices, *Nano Lett.* 10 (2010) 2097–104.
- [37] E.R. Encina, E.A. Coronado, Plasmon Coupling in Silver Nanosphere Pairs, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 3918–3923.
- [38] P.K. Jain, W. Huang, M.A. El-sayed, On the Universal Scaling Behavior of the Distance Decay of Plasmon Coupling in Metal Nanoparticle Pairs: A Plasmon Ruler Equation, *Nano Lett.* 7 (2007) 2080–2088.
- [39] S. Underwood, P. Mulvaney, Effect of the Solution Refractive Index on the Color of Gold Colloids, *Langmuir*. 10 (1994) 3427–3430.

- [40] R. Moiraghi, Tesis Doctoral: Estudios Experimentales de la Formación, Crecimiento y la Estabilidad de Nanopartículas de Metales Nobles, 2013.
- [41] M.A. Watzky, R.G. Finke, F. Collins, Transition Metal Nanocluster Formation Kinetic and Mechanistic Studies. A New Mechanism When Hydrogen Is the Reductant: Slow, Continuous Nucleation and Fast Autocatalytic Surface Growth, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 10382–10400.
- [42] M.A. Watzky, R.G. Finke, Nanocluster Size-Control and “ Magic Number ” Investigations. Experimental Tests of the “ Living-Metal Polymer ” Concept and of Mechanism-Based Size-Control Predictions Leading to the Syntheses of Iridium (0) Nanoclusters Centering about Four Sequential M, *Chem. Mater.* 9 (1997) 3083–3095.
- [43] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, segunda ed, Springer, 2009.
- [44] A. Ponce, S. Mejía-Rosales, M. José-Yacamán, Scanning Transmission Electron Microscopy Methods for the Analysis of Nanoparticles, in: M. Soloviev (Ed.), *Nanoparticles Biol. Med.*, 2012.
- [45] N.D. Klein, K.R. Hurley, Z.V. Feng, C.L. Haynes, Dark Field Transmission Electron Microscopy as a Tool for Identifying Inorganic Nanoparticles in Biological Matrices, *Anal. Chem.* 87 (2015) 4356–4362.
- [46] W.I. Goldberg, Dynamic Light Scattering, *Am. J. Phys.* 67 (1999) 1152–1160.
- [47] E.C. Le Ru, M. Meyer, P.G. Etchegoin, E.C. Le Ru, E. Blackie, Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 13794–13803.
- [48] P.L. Stiles, J.A. Dieringer, N.C. Shah, R.P. Van Duyne, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 1 (2008) 601–626.
- [49] E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, 2009.
- [50] E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, Single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 63 (2012) 65–87.
- [51] S. Kotrly, L. Sucha, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry* (Analytical Chemistry Series, I-118), 1985.
- [52] O.A. Douglas-Gallardo, R. Moiraghi, M.A. Macchione, J.A. Godoy, M.A. Pérez, E.A. Coronado, et al., Silver oxide particles/silver nanoparticles interconversion: susceptibility of forward/backward reactions to the chemical environment at room temperature, *RSC Adv.* 2 (2012) 2923.
- [53] W. Stöber, A. Fink, Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1968) 62–69.

- [54] G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski, Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction, *J. Non. Cryst. Solids*. 104 (1988) 95–106.
- [55] J.J. Razink, N.E. Schlotter, Correction to “Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction” by G . H . Bogush , M . A . Tracy and C . F . Zukoski IV , *Journal of Non-Crystalline Solids* 104 (1988) 95 – 106, *J. Non. Cryst. Solids* 353 (2007) 2932–2933.
- [56] M.A. Macchione, O.A. Douglas-Gallardo, L.A. Pérez, N. Passarelli, R. Moiraghi, A. Spitale, et al., One-step/one-pot decoration of oxide microparticles with silver nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 428 (2014) 32–35.
- [57] A. Van Blaaderen, A. Vrij, Synthesis and Characterization of Monodisperse Colloidal Organo-silica Spheres, *J. Colloid Interface Sci.* 156 (1993) 1–18.
- [58] S. Xu, B. Zhao, W. Xu, Y. Fan, Preparation of Au-Ag core-shell nanoparticles and application of bimetallic sandwich in surface-enhanced Raman scattering (SERS), *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 257-258 (2005) 313–317.

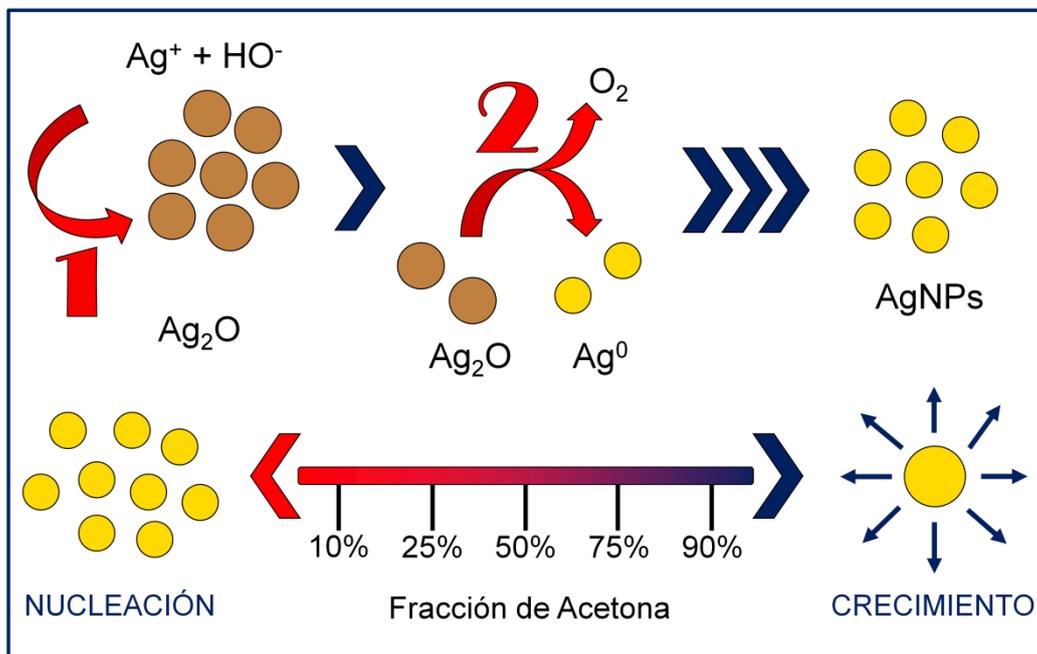
Capítulo 3:

Termolabilidad del Óxido de Plata

RESUMEN

En este capítulo se presentan los resultados de la investigación realizada sobre la estabilidad de coloides de Ag_2O en medios puramente acuosos o medios mixtos. A temperatura ambiente, los coloides acuosos de Ag_2O presentan descomposición térmica para formar AgNPs, proceso que resulta activado por el aumento de la temperatura. El empleo de mezclas de acetona y agua como medio de formación aumenta los rendimientos de síntesis y permite favorecer diferentes procesos, nucleación homogénea o crecimiento, según la relación de solventes empleada. Esta ruta sintética permite producir AgNPs con una distribución uniforme de tamaños mediante una única etapa de síntesis de bajo costo de implementación que involucra procedimientos experimentales sencillos. Asimismo, los remanentes de reacción y co-productos producidos son de bajo nivel contaminante y de fácil purificación. Todas estas características hacen de esta vía de síntesis una muy promisoría.

El estudio de las generalidades de la estabilidad térmica de los coloides acuosos de Ag_2O fue realizado por la Dra. Raquel Moiraghi [1] y el Dr. Oscar Douglas-Gallardo [2]. El estudio aquí abordado representa una continuación y profundización de sus investigaciones haciendo foco en la reacción de descomposición como método de síntesis de AgNPs.

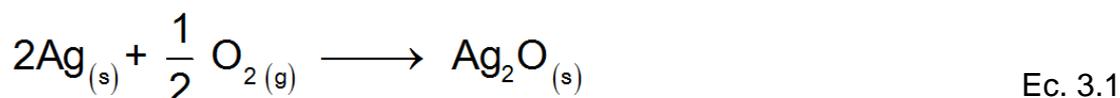


Resumen gráfico. En la parte superior, el esquema representa de manera general, la descomposición térmica del Ag_2O coloidal como método sintético de AgNPs. En una primera etapa, se precipita el Ag_2O a partir de una solución alcalina de Ag^+ y a continuación, éste se descompone a temperatura ambiente para dar lugar a AgNPs y O_2 . En la parte inferior, se representa el efecto de la fracción de acetona sobre los procesos de nucleación y crecimiento de AgNPs.

3.1 Introducción

3.1.1 Estabilidad Termoquímica del Óxido de Plata

La plata metálica (Ag(0)) reacciona con oxígeno molecular (O₂) para dar lugar a diferentes óxidos: Ag₂O (óxido de plata (I)), AgO y Ag₂O₃; siendo el primero el más estable desde el punto de vista termodinámico a temperatura ambiente y en condiciones atmosféricas dado que los óxidos de plata en estados de oxidación superiores (II y III) son más difíciles de obtener y estabilizar [3]. Estos últimos, generalmente, pueden ser obtenidos a bajas temperaturas y altas presiones de oxígeno [4]. El Ag₂O se obtiene a temperatura ambiente por exposición de Ag(0) a una atmósfera de O₂ de acuerdo a:

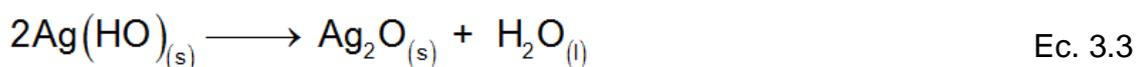


Fue Le Chatelier, en 1887, el primero en demostrar la reversibilidad de la reacción **3.1** [5] y, por consiguiente, también el primero en notar que el Ag₂O puede descomponerse para regenerar plata metálica. En 1905, Lewis informa por primera vez una temperatura de descomposición para el Ag₂O que resultó superior a los 300 °C [6]. La cinética de la reacción y su mecanismo fueron ampliamente estudiados de manera experimental y teórica durante toda la primera mitad del siglo XX [7–17]. Al momento de inicio del presente trabajo, el valor más bajo informado de temperatura de descomposición del Ag₂O en ambiente gaseoso correspondía a 170 °C [8]. Este hecho presentaba al Ag₂O a temperatura ambiente como un material muy versátil con múltiples aplicaciones. El Ag₂O se estudió para su empleo como: catalizador de reacciones de oxidación [18,19]; sensor [20,21]; ánodo de celdas de combustible [4]; material para la absorción de luz en celdas fotovoltaicas [22]; material para dispositivos con respuesta óptica y para el almacenamiento de datos [23,24].

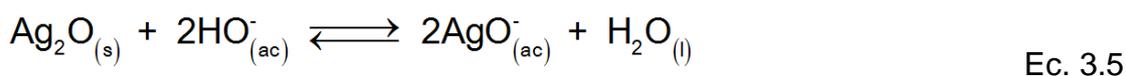
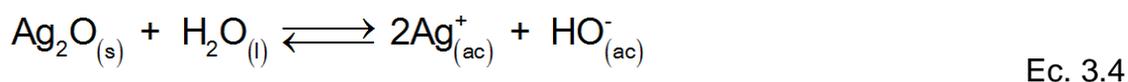
El Ag_2O también puede obtenerse mediante su precipitación en solución acuosa a partir de los iones Ag^+ e HO^- . Soluciones alcalinas del catión Ag^+ dan lugar a la precipitación del hidróxido correspondiente ($K_{ps} = 2 \times 10^{-8}$ [25]), de acuerdo a la siguiente reacción:



El hidróxido se deshidrata espontáneamente produciendo Ag_2O , de acuerdo a:



Asimismo, se atribuye al Ag_2O un carácter anfotérico de acuerdo a los siguientes equilibrios [26]:



Debido a su simpleza, la precipitación del Ag_2O en medio acuoso constituye uno de los métodos más utilizados para la síntesis de este material. Posteriormente al proceso de precipitación del Ag_2O (**Ec. 3.2 y 3.3**), el sólido es separado y secado [7,13–15]. Es notable que este método haya sido utilizado de manera extendida durante mucho tiempo aún en ausencia de estudios sobre la estabilidad de Ag_2O en medios acuosos. De hecho, al momento en el que se iniciaron los estudios sobre Ag_2O en el grupo de investigación, los registros sobre su descomposición térmica en medio acuoso eran inexistentes. El empleo tan difundido de la síntesis húmeda del Ag_2O indicaría que se llevó a cabo la extrapolación de su comportamiento en ambiente gaseoso al medio acuoso, desatendiendo un posible efecto del ambiente.

A fines de 2008, experimentos realizados en nuestro laboratorio revelaron la existencia de un proceso de descomposición de coloides acuosos de Ag_2O a temperatura ambiente [27]; hecho experimental que constituye un descubrimiento.

3.1.2 Descomposición de Coloides Acuoso de Óxido de Plata. Antecedentes en el Grupo de Investigación

Un punto de vista para el análisis de la relevancia de este descubrimiento es la importancia del Ag_2O como material, ya que esta nueva información reconfigura el contexto de conocimiento sobre este material. En tal sentido, resulta clave para el análisis crítico revisar la relación entre las propiedades y aplicaciones atribuidas al Ag_2O en la bibliografía, y su método de preparación. Dado que la preparación por precipitación implica la obtención del Ag_2O en condiciones experimentales en las cuales el óxido es inestable, se debe considerar la posibilidad de que el material estudiado no corresponda a Ag_2O puro.

Por otra parte, la inestabilidad de los coloides acuosos de Ag_2O parece haber pasado inadvertida por muchos autores que muestran la obtención de AgNPs a partir de soluciones alcalinas de Ag^+ y reductores variados [28–30]. Las soluciones alcalinas de Ag^+ son condiciones suficientes para que la reacción de descomposición del Ag_2O tenga lugar produciendo AgNPs, por lo tanto, en presencia de un agente reductor el conjunto de procesos durante una síntesis por vía húmeda debe incluir necesariamente la reacción de descomposición.

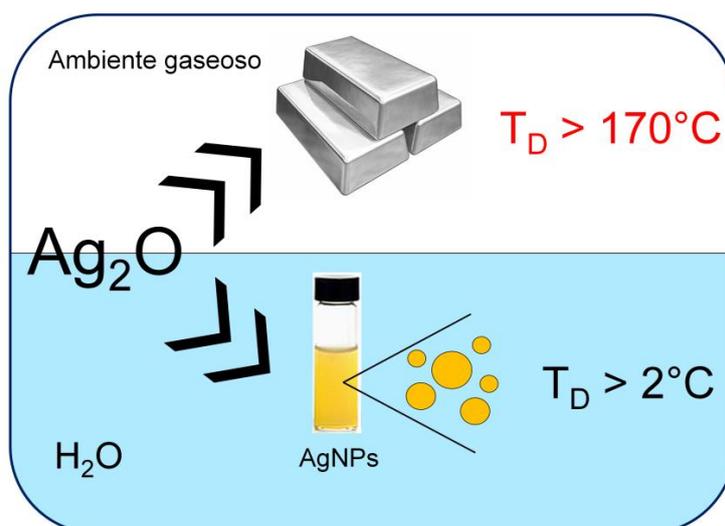


Figura 3.1. Esquema de la descomposición de Ag_2O en ambientes gaseosos y en suspensión coloidal destacando las diferencias en las temperaturas de descomposición del proceso en ambos medios.

La **Figura 3.1** representa de manera esquemática un aspecto sobresaliente de la estabilidad del Ag_2O : la relación existente entre el ambiente y la temperatura de descomposición (T_D).

El estudio de las generalidades de la estabilidad térmica de los coloides acuosos de Ag_2O fue realizado por la Dra. Raquel Moiraghi [1] y el Dr. Oscar Douglas-Gallardo [2]. A continuación, se mostrarán los resultados más relevantes obtenidos durante sus investigaciones.

Una solución reactiva de AgNO_3 en medio alcalino, preparada con concentraciones de ión plata y base suficientes (0,1 mM AgNO_3 y 1 mM NaOH) para dar un producto ligeramente mayor que el valor de K_{ps} , forma una suspensión coloidal de partículas de Ag_2O . El espectro UV-Visible de esta mezcla reactiva presenta valores de extinción relativamente pequeños en la zona del visible (capítulo 2, **Figura 2.15**), aspecto indicativo de que, en estas condiciones, no se producen micropartículas de Ag_2O en cantidades apreciables.

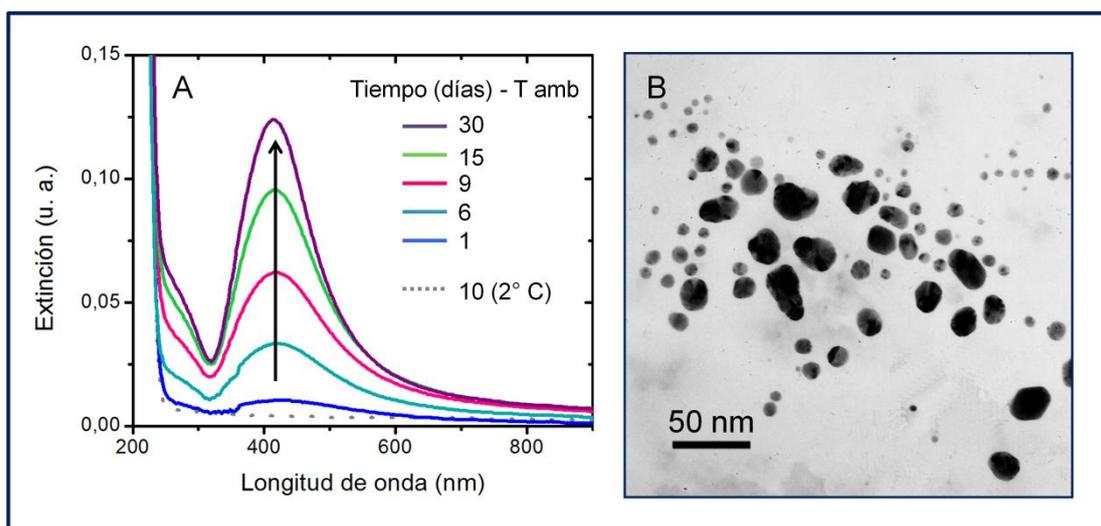


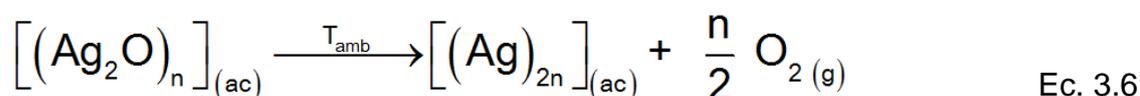
Figura 3.2. A. Espectro de extinción UV-Visible para una solución 0,1 mM de AgNO_3 y 1 mM de NaOH : luego de 10 días de incubación a 2 °C y la evolución espectral temporal a temperatura ambiente. **B.** Imagen TEM de las AgNPs producidas por la incubación de la mezcla reactiva anterior durante 30 días.

En la **Figura 3.2.A** se muestran los perfiles espectrales correspondientes a la incubación de la mezcla reactiva a dos valores diferentes de temperatura. El perfil espectral en línea discontinua color gris corresponde al de una mezcla

reactiva de igual composición incubada a 2 °C durante un mes. Durante la incubación a esta temperatura, las características espectrales de la mezcla reactiva permanecen inalteradas indicando que el Ag₂O en ambiente acuoso es estable a esta temperatura.

Sin embargo, la incubación de la mezcla reactiva a temperatura ambiente da lugar a una evolución espectral muy diferente. Con tan sólo un día de incubación se obtiene un perfil espectral con un máximo de extinción alrededor de 413 nm. Con el transcurso del tiempo, la intensidad de este pico aumenta mientras que su posición permanece prácticamente constante. El pico alrededor de 400 nm es una característica espectral consistente con la presencia de AgNPs cuya RPS dipolar se posiciona alrededor de estas longitudes de onda (capítulo 2). La **Figura 3.2.B** muestra una imagen TEM de las AgNPs obtenidas a partir de la incubación de la mezcla reactiva durante 30 días, resultado consistente con los resultados de espectroscopia UV-Visible.

Este estudio permitió concluir que **los coloides acuosos de Ag₂O se descomponen a temperatura ambiente para dar AgNPs** [27] según:



La reacción de descomposición de Ag₂O supone la formación de oxígeno molecular (O₂); ya que si bien podría formarse también peróxido de hidrógeno (H₂O₂), esta especie es termodinámicamente inestable [31], no representando un interferente importante en el estudio de este proceso de descomposición.

Como ya se mencionó, paralelamente a la relevancia de la reacción de descomposición (**Ec. 3.6**) dentro del área de la síntesis de NPs, el estudio realizado también tiene importancia en la caracterización de las propiedades del Ag₂O. El carácter termolábil de este óxido en medio acuoso es un aspecto a considerar cuando este material se prepara mediante su precipitación en solución acuosa, el proceso de síntesis debe llevarse a cabo a temperaturas menores o iguales a 2 °C para reducir la contaminación de Ag₂O con Ag(0).

Este conocimiento, asimismo, permite reanalizar las diferencias encontradas por distintos autores, por ejemplo, para el caso de los valores de constantes dieléctricas de partículas esféricas de Ag_2O [32–34] desde una nueva perspectiva: las discrepancias pueden tener origen en diferentes grados de contaminación del material (Ag_2O) con plata metálica resultantes de la estrategia de síntesis empleada.

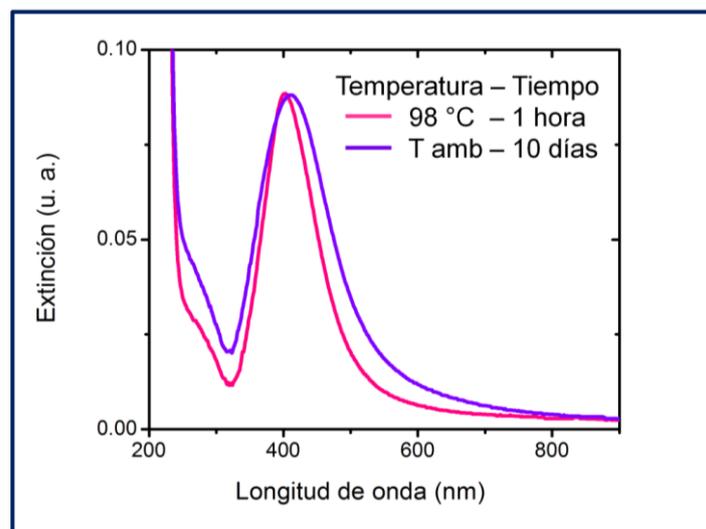


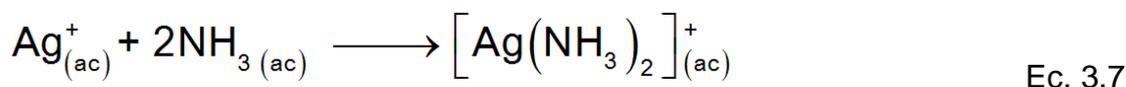
Figura 3.3. Espectros de extinción UV-Visible de AgNPs producidas a partir de la incubación de mezclas reactivas compuestas por 0,1 mM AgNO_3 y 1 mM NaOH a distintas temperaturas y por diferentes períodos de tiempo.

En la **Figura 3.3** se muestran los espectros de extinción correspondientes a dos mezclas reactivas con igual composición de Ag^+ y de álcali incubadas a distintas temperaturas: ambiente (alrededor de 25 °C) y, 98 °C por diferentes períodos de tiempo. Ambos perfiles espectrales exhiben un único pico de RPS que se ubica a 413,5 nm y 402,5 nm para la incubación a ~25 °C y 98 °C, respectivamente; los cuales presentan valores de intensidad similares. La incubación de la mezcla reactiva en condiciones ambientales produce un perfil con un pico de ancho mayor que el observado para la mezcla incubada a 98 °C, siendo principalmente notable este efecto para longitudes de onda mayores que la del máximo de extinción (413,5 nm). Este rasgo es indicativo de que la distribución de tamaños de las AgNPs producidas a ~25 °C es más amplia que la que se obtiene a mayor temperatura. Dadas las pequeñas diferencias en los valores de la longitud de onda del máximo y la

similitud de los valores de intensidad de extinción de los picos entre ambos experimentos; se puede suponer, en una aproximación razonable, que las cantidades de AgNPs obtenidas en ambas condiciones son comparables. Es decir, que la incubación de la solución reactiva durante 1 hora a 98 °C produce una cantidad de AgNPs equivalente a la que se obtiene por incubación durante 10 días a 25 °C. Estos resultados muestran que **la reacción de descomposición del Ag₂O en medio acuoso se acelera con el aumento de la temperatura de incubación** [27]. Este hecho permite clasificar al Ag₂O como una especie termolábil en estas condiciones. Por otra parte, la opción de reducir los tiempos de reacción le confiere mayor aplicabilidad al método, permitiendo sintetizar AgNPs con distintos fines.

En la mayoría de los métodos de la química coloidal para la síntesis de NPs, la nucleación de la nueva fase tiene lugar a partir de especies solubles cuando sucede la reducción del precursor. En contraste con esta característica general, en un método con base en la descomposición térmica del Ag₂O, la nueva fase se genera a partir de la precipitación del mismo y la nucleación de Ag(0) tendría lugar sobre la superficie del óxido. Esta característica contribuye favorablemente a la etapa de nucleación, la cual es un proceso endergónico, pero también hace a la morfología de las AgNPs dependiente, por un lado, de los cambios en la distribución de formas y tamaños de las partículas de Ag₂O formadas durante la precipitación y también, de su posterior dinámica como sistema coloidal. Así, resulta razonable establecer que existe una relación directa entre las condiciones de precipitación del Ag₂O y la morfología de las AgNPs resultantes.

Las condiciones de precipitación del Ag₂O pueden variarse modificando las concentraciones de Ag⁺ y de HO⁻, o bien, agregando un ligando que acompleje al catión Ag⁺. El NH₃ actúa como ligando del catión Ag⁺ para formar el ion complejo diaminplata (I), [Ag(NH₃)₂]⁺, de acuerdo a la siguiente reacción de acomplejamiento [35]:



En presencia de NH_3 , el equilibrio químico correspondiente a la precipitación del Ag_2O se ve afectado porque se establece una competencia entre esta reacción (**Ec. 3.2 y 3.3**) y la reacción de acomplejamiento de Ag^+ (**Ec. 3.7**), la cual impulsa la redisolución del Ag_2O (capítulo 2, **sección 2.3.2**). Resulta interesante analizar la morfología de las AgNPs producidas en condiciones en las que la reacción de precipitación del Ag_2O se encuentra desalentada debido a la disminución de la concentración de NaOH y a la presencia de NH_3 . No obstante, esto también ralentiza el proceso global de descomposición térmica, razón por la cual, es necesario activar este proceso mediante calentamiento para obtener resultados en escalas razonables de tiempo.

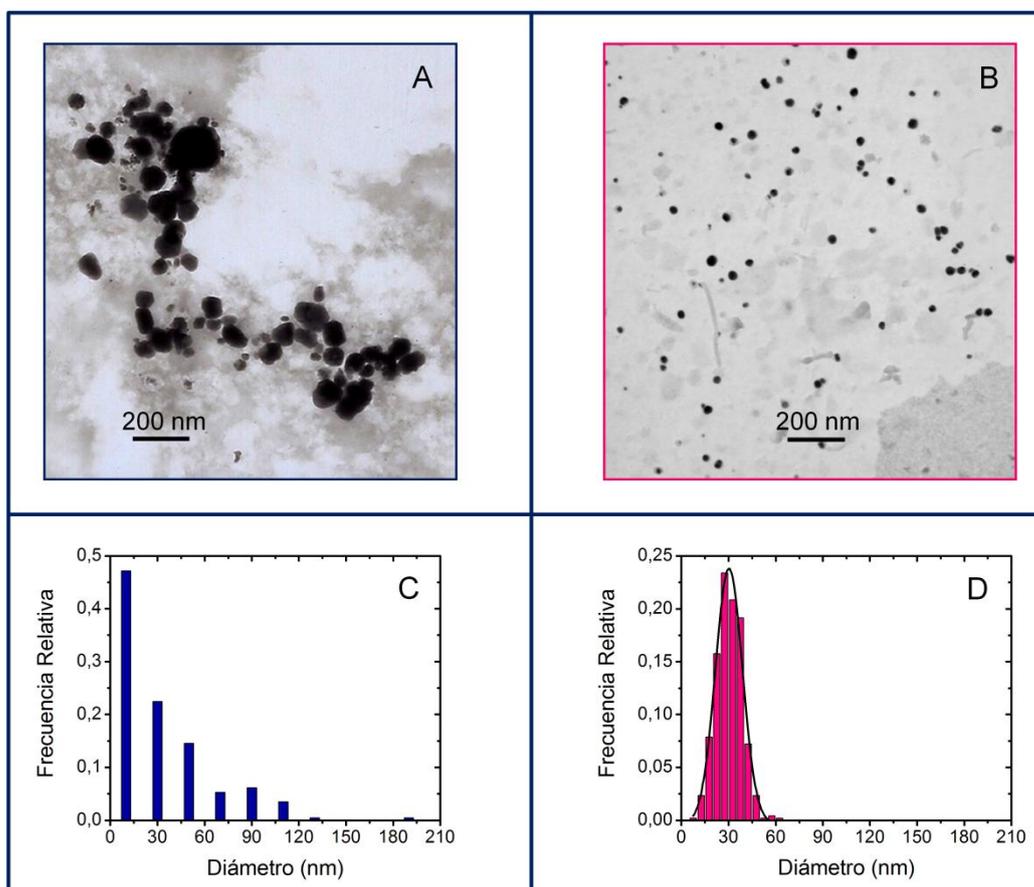


Figura 3.4. Resultados de la incubación de dos mezclas reactivas: 0,1 mM AgNO_3 y 1 mM NaOH durante 30 días a temperatura ambiente (izquierda) y 0,1 mM AgNO_3 , 0,2 mM NaOH y 1 mM NH_3 durante 1 hora a 98 °C (derecha). Imágenes TEM (A y B) e histogramas (C y D).

La parte superior de la **Figura 3.4** muestra imágenes TEM de las AgNPs obtenidas en diferentes condiciones de síntesis y la parte inferior los correspondientes histogramas. Los resultados en las condiciones usuales de precipitación de Ag_2O (**Figura 3.4**, izquierda), muestran que la descomposición térmica a temperatura ambiente en estas condiciones produce una población de AgNPs con una frecuencia máxima para un diámetro de 10 nm y una dispersión de tamaños entre 10 y 190 nm. En cambio, cuando se emplean condiciones que desalientan la precipitación de Ag_2O (**Figura 3.4**, derecha), la activación mediante el calentamiento conduce a la formación de AgNPs con morfología más controlada (diámetros entre 10 y 65 nm). La distribución de tamaños puede ajustarse mediante una función gaussiana centrada en 30,2 nm con una dispersión de 8,6 nm. Claramente, **este conjunto de condiciones mejora el control morfológico obtenido durante la síntesis de AgNPs mediante el método de descomposición del Ag_2O** [27].

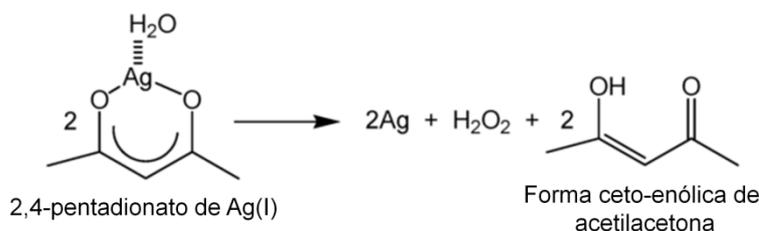
3.1.3 Aportes de Otros Grupos de Investigación

En esta sección discutiremos resultados de otros grupos de investigación que resultan pertinentes para el estudio de la descomposición de coloides acuosos de Ag_2O .

En modo casi simultáneo con nuestro artículo sobre la termolabilidad de coloides de Ag_2O acuosos [27], Semenova *et al* informaron sobre la formación de AgNPs a partir del compuesto de coordinación $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{HO}$, en ausencia de reductor para temperaturas de reacción cercanas a la ebullición del agua [36]. Semenova *et al* postulan que la especie que se descompone es el $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{HO}$ [36,37], sin fundamentos experimentales o bibliográficos que sustenten su propuesta. Cabe destacar que todos los sistemas experimentales estudiados por estos autores comprenden pH alcalinos y la presencia de NH_3 , por lo tanto en este medio de reacción están presentes tanto la especie $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{HO}$ como el Ag_2O . La presencia de NH_3 enmascara la reacción de descomposición del Ag_2O conduciendo a una propuesta inconsistente con las conclusiones de nuestro trabajo.

El NH_3 modifica las condiciones de precipitación del Ag_2O , como se mencionó anteriormente, no obstante, también podría actuar como agente reductor en algunas condiciones [35]. Semenova *et al* aseguran que la síntesis de AgNPs se lleva a cabo en ausencia de reductor aún cuando utilizan altas concentraciones de NH_3 (aproximadamente 6 M) y altas temperaturas de incubación, condiciones que pueden incrementar el efecto reductor del NH_3 . Por el contrario, nuestro trabajo muestra que es posible obtener AgNPs únicamente a partir de soluciones acuosas alcalinas de Ag^+ , en ausencia de NH_3 , indicando de manera directa la descomposición del Ag_2O . Se debe destacar que no sólo se concluye sobre la termolabilidad de Ag_2O a partir de la formación AgNPs, nuestros experimentos también demostraron que es posible obtener depósitos estables de Ag_2O para temperaturas próximas al punto de congelación del agua. Además, nuestros estudios en presencia de NH_3 se llevaron a cabo utilizando bajas concentraciones de esta especie y a temperatura ambiente, de manera de minimizar su poder reductor y aprovechar su capacidad de acomplejamiento.

La descomposición térmica de Ag_2O acuoso muestra curiosamente aspectos en común con la reacción del complejo 2,4-pentadionato de $\text{Ag}(\text{I})$ acuoso informada por Giuffrida *et al* en 2009 [38]. Ambas reacciones son espontáneas, tienen lugar bajo condiciones de activación similares y en medio acuoso y, finalmente, dan lugar a la formación del mismo producto: AgNPs. La descomposición del complejo 2,4-pentadionato de $\text{Ag}(\text{I})$ es explicada por Giuffrida *et al* en términos de la simetría de coordinación anómala del ión plata que le confiere carácter reductor a la molécula de agua ubicada en la primera esfera de coordinación del complejo, tal como indica la siguiente ecuación:



Ec. 3.8

Desde nuestro punto de vista, resulta más apropiado atribuir un mayor carácter oxidante al ion plata en dicha coordinación (**Ec. 3.8**), aun cuando ambas interpretaciones sean equivalentes en el resultado final. Este argumento resulta extrapolable al caso del Ag_2O , ya que el catión Ag^+ podría presentar en la superficie del Ag_2O una coordinación similar a la que presenta en el complejo 2,4-pentadionato de $\text{Ag}(\text{I})$.

Desde el punto de vista fisicoquímico, los resultados anteriormente discutidos aportan información de la química de la reacción de descomposición del Ag_2O en condiciones no estudiadas anteriormente. Asimismo, resulta interesante profundizar la investigación sobre los mecanismos que subyacen a este proceso con el objeto de incrementar la comprensión alcanzada sobre el fenómeno. Por otra parte, se tiene el contexto de los hechos: la reacción ocurre espontáneamente y puede ser aplicada como conocimiento empírico independientemente del grado de comprensión del mecanismo de reacción. En este contexto, la reacción de descomposición térmica del Ag_2O representa la base para el desarrollo de una nueva vía de síntesis para producir AgNPs. Esta ruta sintética resulta promisoriosa ya que se obtienen AgNPs con una distribución uniforme de tamaños mediante una única etapa de síntesis que involucra procedimientos experimentales sencillos. Asimismo, los remanentes de reacción (Na^+ , HO^- y NH_3) y co-productos producidos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$) son de bajo nivel contaminante y de fácil purificación. La posibilidad de una purificación sencilla es un aspecto que redundaría en una mayor variedad de aplicaciones de las AgNPs como material de partida en la preparación de NEs más complejas. Además, como no se producen productos secundarios tóxicos a partir de este método de síntesis, las AgNPs así producidas podrían emplearse en el área de nanomedicina [36]. El hecho de que la descomposición del Ag_2O sucede aún a temperatura ambiente le confiere al método sintético la cualidad de insumir bajos costos energéticos, lo cual hace a este método más apropiado para su uso a nivel industrial.

3.2 Resultados y Discusión

3.2.1 Variables Sintéticas Estudiadas

Una parte importante del trabajo desarrollado en esta tesis se centró en ampliar el estudio de la reacción de descomposición de los coloides acuosos de Ag_2O caracterizando diferentes variables experimentales a fin de emplear esta reacción como vía de síntesis de AgNPs. El objetivo de estos estudios es conocer los efectos de diferentes variables sobre la morfología de las AgNPs y determinar las condiciones en las cuales es posible obtener reproducibilidad y control morfológico. Este conocimiento es clave para diseñar métodos sintéticos lo suficientemente versátiles que permitan obtener distintos productos (AgNPs de diferentes tamaños y morfologías) de acuerdo a la demanda de cada aplicación específica.

3.2.1.1 Polaridad del Medio de Reacción

Como se mencionó en la **sección 3.1.2**, todas las variables experimentales que afecten la reacción de precipitación del Ag_2O pueden influir en la morfología de las AgNPs generadas por la descomposición del óxido. En este contexto, se estudió la influencia de las propiedades dieléctricas del medio en la precipitación del Ag_2O y en su subsiguiente descomposición. Se utilizaron mezclas de agua y co-solventes en distintas proporciones con el objeto de producir medios de reacción con constantes dieléctricas efectivas diferentes. De esta manera se generaron ambientes de reacción de polaridad menor a la del medio completamente acuoso. Los co-solventes utilizados fueron isopropanol, acetona, etanol y acetonitrilo, sus constantes dieléctricas se indican en la **Figura 3.5**.

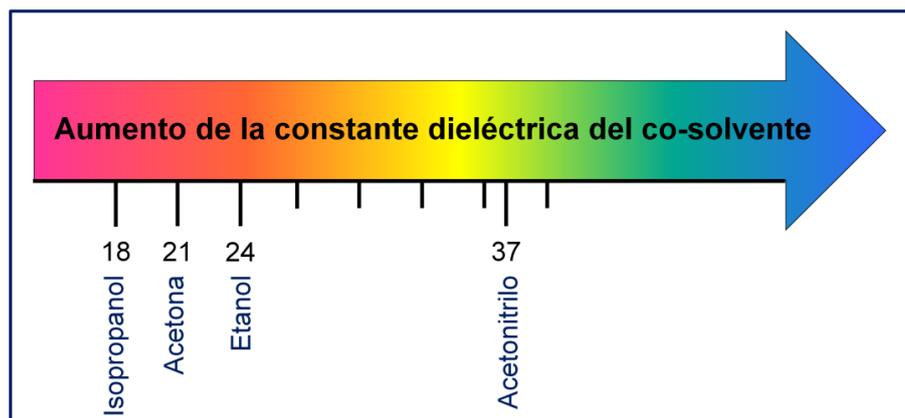


Figura 3.5. Constantes dieléctricas de los co-solventes empleados.

3.2.1.1.A. Medio Mixto Acetona:Agua

El comportamiento óptico de las mezclas reactivas en medios mixtos acetona:agua es particularmente rico y se mostrará que su análisis cualitativo permite describir el efecto del medio sobre los procesos de nucleación y crecimiento. Para una mayor claridad en la descripción y el análisis, consideraremos en primera instancia la discusión de dos casos destacados.

En la **Figura 3.6** se muestra la evolución espectral de mezclas reactivas preparadas con NH_3 como agente acomplejante y relaciones entre solventes acetona:agua 50:50 (**Figura 3.6.A**) y 75:25 (**Figura 3.6.B**).

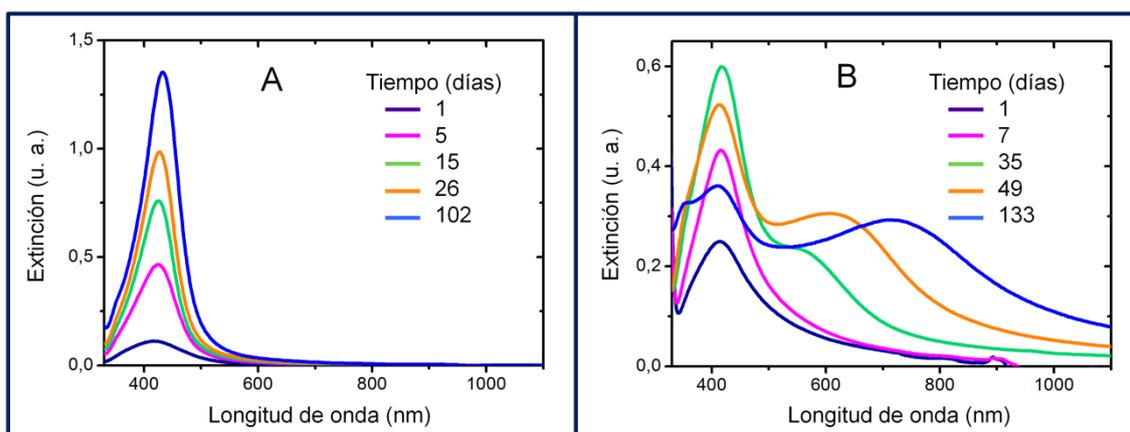


Figura 3.6. Evolución espectral temporal correspondiente al madurado a temperatura ambiente de mezclas reactivas compuestas por 0,1 mM AgNO_3 , 0,2 mM NaOH y 1 mM NH_3 en medios acetona:agua: **A.** 50:50 y **B.** 75:25.

Para la mezcla con 50% de acetona (**Figura 3.6.A**), se obtienen perfiles espectrales con un único pico de extinción centrado entre 418 y 433 nm. La intensidad de este pico aumenta gradualmente con el transcurso del tiempo de madurado, aproximadamente desde 0,10 u. a. hasta 1,35 u. a. (medido en la posición de la longitud de onda de cada máximo). Este máximo de extinción corresponde en cada caso a la RPS asociada con AgNPs de diámetro menor a 60 nm (ver capítulo 2, **tabla 2.1**). El aumento de la intensidad del pico de extinción a longitud de onda prácticamente constante puede interpretarse en términos generales mediante un proceso de nucleación continua de AgNPs producidas por la descomposición del Ag_2O . En otras palabras, esta reacción genera AgNPs de manera continua durante el tiempo de madurado dando lugar al aumento del número de NPs en el sistema disperso. El aumento de la fracción de acetona hasta 75% da lugar, por otra parte, a una evolución espectral de mayor complejidad (**Figura 3.6.B**), la que analizaremos considerando sus cambios durante diferentes intervalos de tiempo de maduración. Durante la primera semana, se observa una evolución espectral similar a la descrita en la figura anterior: aumenta la intensidad de extinción del pico de RPS ubicado a 415 nm característico de AgNPs de tamaños menores a 50 nm (líneas azul oscuro y magenta). Consecuentemente, la interpretación propuesta es nuevamente la nucleación de AgNPs generada por la descomposición del Ag_2O como proceso determinante de los cambios en el medio de reacción. Para 35 días de madurado, el perfil espectral exhibe un pico a 417 nm de mayor intensidad que los correspondientes a tiempos de reacción menores. El aumento gradual de la intensidad de este pico durante este período es indicativo de un proceso de nucleación continua, que resulta en un aumento continuo de la cantidad de AgNPs pequeñas. No obstante para este tiempo de reacción también se observan contribuciones adicionales a longitudes de onda mayores que 417 nm que definen un “hombro” en el perfil (542 nm). Este fenómeno óptico puede atribuirse a la presencia de AgNPs anisotrópicas o esféricas de mayor tamaño que aquellas asociadas con el pico principal (417 nm). Estas NPs de mayor tamaño o anisotrópicas han sido generadas por un proceso de crecimiento. Es decir, esta etapa intermedia del madurado se encuentra gobernada simultáneamente por los procesos de

nucleación y crecimiento. Después de 49 días, el perfil espectral exhibe dos máximos de extinción perfectamente resueltos a 430 nm y a 606 nm. El pico a 430 nm tiene menor intensidad que el correspondiente a los 35 días, indicando la disminución de la cantidad de AgNPs de tamaños pequeños. El segundo pico (606 nm) del perfil de 49 días se encuentra a una longitud de onda mayor que la del hombro descrito para el espectro de 35 días, indicando un aumento del tamaño de una fracción de las AgNPs. En esta etapa, el proceso de nucleación ocurre a una velocidad menor que el proceso de crecimiento. Esto explica la disminución de la extinción del pico cercano a 400 nm dado que el crecimiento de las AgNPs pequeñas produce una disminución de la cantidad de partículas asociadas con esta resonancia. Asimismo, este “consumo” de AgNPs pequeñas no puede ser compensado porque el proceso de nucleación se encuentra ralentizado, resultando en la fenomenología descrita. Transcurridos 133 días de incubación (espectro color azul), el perfil espectral consta de 3 picos correspondientes a RPS de diferentes órdenes ubicados a 361,5 nm; 410,5 nm y 710,5 nm. La presencia de modos de oscilación de orden superior da cuenta del crecimiento de los núcleos de AgNPs.

Otro aspecto interesante de destacar es la excepcional estabilidad de los coloides de AgNPs producidos por este método ya que como puede observarse a partir de la **Figura 3.6.B** las suspensiones coloidales son estables al menos por 133 días sin sufrir aglomeración apreciable.

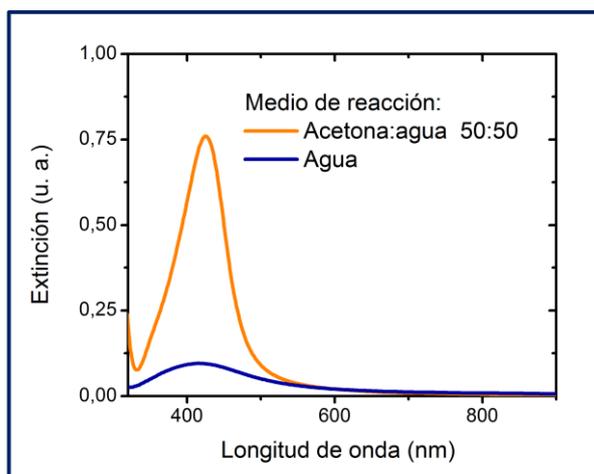


Figura 3.7. Espectros de extinción UV-Visible resultantes de la incubación durante 15 días a temperatura ambiente de dos mezclas reactivas: 0,1 mM AgNO_3 y 1 mM NaOH en agua y 0,1 mM AgNO_3 , 0,2 mM NaOH y 1 mM NH_3 en un medio acetona:agua 50:50.

En la **Figura 3.7** se muestran dos espectros UV-Visible de dos mezclas reactivas incubadas a temperatura ambiente durante el mismo período de tiempo en dos medios diferentes: agua (línea azul) y acetona:agua 50:50 (línea naranja). Los espectros muestran la presencia de un pico de RPS ubicado a 416 nm para el caso de la mezcla reactiva incubada en medio acuoso y 425 nm para la incubada en acetona:agua. La cercanía en la posición de ambos picos indica la presencia de AgNPs de tamaño menor a 60 nm en ambos casos de estudio. Si se comparan las extinciones de estos picos de RPS, se obtiene que la intensidad del pico correspondiente a la mezcla acetona:agua 50:50 es 8 veces mayor que la obtenida para el pico perteneciente al caso del medio acuoso. Este resultado es indicativo de que el medio enriquecido con acetona permite mayores rendimientos de reacción que el medio acuoso. Hasta aquí hemos analizado los resultados considerando sus aspectos en común sin atender mayormente a las diferencias de composición en cada experimento. No obstante, el análisis de estas diferencias contribuye a reforzar las conclusiones ya obtenidas. La composición de la mezcla reactiva incubada en acetona:agua 50:50 tiene una menor concentración de NaHO comparado con la del medio acuoso y NH_3 como agente acomplejante, condiciones que, tal como se discutirá más adelante (**sección 3.2.1.2**), ralentizan el proceso de precipitación del Ag_2O y, por consiguiente, disminuyen la velocidad del proceso global que conlleva a la formación de AgNPs. La mayor cantidad de AgNPs obtenida en el medio acetona:agua 50:50 comparada con la del medio acuoso es un resultado claramente indicativo de un mayor efecto de la polaridad del medio frente a la ralentización del proceso debido a la composición de la mezcla reactiva. Este análisis revela que no sólo hay un aumento en el rendimiento de reacción sino que también existe un efecto catalítico de la naturaleza del medio en la reacción de descomposición térmica de Ag_2O .

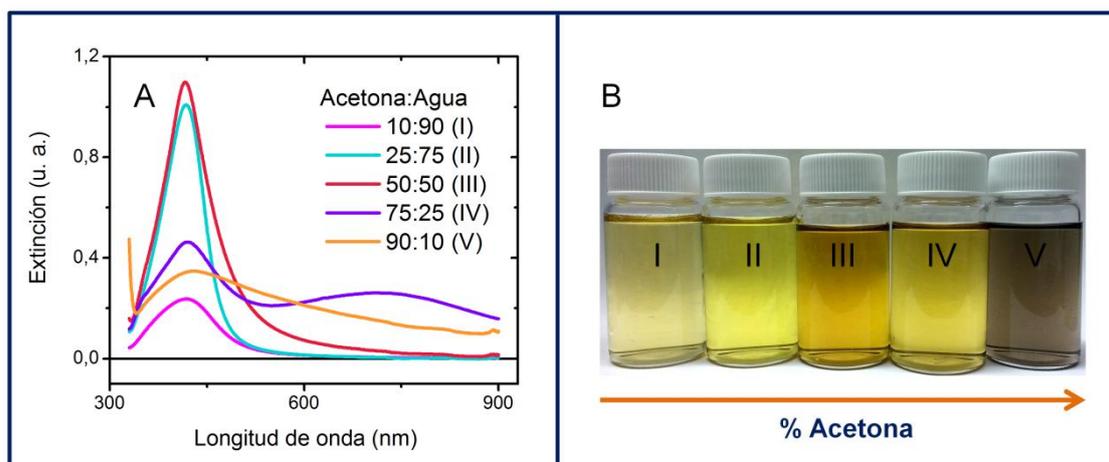


Figura 3.8. **A.** Espectros de extinción UV-Visible resultantes de la incubación durante 4 semanas a temperatura ambiente de mezclas reactivas formadas por 0,1 mM AgNO_3 , 0,2 mM NaOH y 1 mM NH_3 en distintas proporciones de acetona:agua. **B.** Fotografía de las suspensiones de AgNPs obtenidas luego de 19 días de incubación de las mezclas reactivas anteriores.

La **Figura 3.8.A** presenta los perfiles espectrales registrados a igual tiempo de reacción en función de diferentes fracciones de acetona:agua. El comportamiento óptico de mezclas reactivas incubadas en medios con fracciones de acetona crecientes hasta un 50% del volumen (10:90, 25:75 y 50:50 inclusive) comprende espectros formados por un único pico de RPS cercano a 400 nm. En particular, el pico está ubicado a 418 nm para el medio con 10% de acetona (línea magenta), 418 nm para 25% acetona (línea turquesa) y 417 nm para 50% acetona (línea terracota). La cercanía de las posiciones de los picos indica la presencia de AgNPs de tamaños menores a 50 nm (ver capítulo 2, **tabla 2.1**) en los 3 casos analizados. La evolución espectral temporal resultante en acetona:agua 10:90 y 25:75, no mostrada en el presente trabajo, consiste en el aumento de la intensidad del pico de RPS tal como muestra la evolución óptica de la mezcla reactiva en acetona:agua 50:50 (**Figura 3.6.A**). Este comportamiento se relaciona con un proceso de nucleación continua. Otro aspecto interesante es que las posiciones de los picos de los perfiles espectrales de las mezclas reactivas con 10%, 25% y 50% de acetona son similares pero su intensidad aumenta conforme aumenta la proporción de acetona. Esto da cuenta de que el rendimiento del proceso de nucleación continua crece con el aumento de la proporción de acetona hasta

50:50 acetona:agua, siendo de este modo evidente el efecto catalítico de esta variable.

Por otra parte, el incremento de la acetona hasta el 75% del volumen (línea lila) permite obtener AgNPs más grandes que 50 nm como se discutió anteriormente. Para un 90% de acetona (línea naranja), el espectro presenta un pico ancho con extinciones altas en la zona de longitudes de onda mayores a 400 nm. Estos valores de extinción no nulos en el intervalo de 400 a 900 nm dan cuenta de la presencia de micropartículas de Ag, así este resultado se correlaciona con un proceso de crecimiento favorecido en relación a la nucleación.

Estos resultados muestran que los coloides de Ag_2O también son inestables en mezclas de acetona:agua y se descomponen para dar AgNPs. Asimismo, el agregado de acetona al medio de reacción aumenta el rendimiento de síntesis con respecto al medio acuoso puro. Los medios enriquecidos con acetona nos permiten acceder a un mayor control morfológico de la síntesis de AgNPs, ya que el uso de distintas fracciones de acetona permite la descomposición del Ag_2O para producir AgNPs de diferentes tamaños.

Resulta razonable suponer que el rol de la acetona en estos experimentos es principalmente como modulador de la constante dieléctrica del medio (co-solvente) sin influir en el proceso de reducción del AgNO_3 , ya que la acetona no reacciona con el catión Ag(I) (ver capítulo 2, **sección 2.3.3**). Pese a este conocimiento, los autores de un artículo publicado en 2010 [39] muestran la síntesis de AgNPs a partir de Ag_2O y acetona, atribuyendo a la acetona el rol de agente reductor. Nuestra evidencia permite explicar este resultado experimental a partir de la inestabilidad de los coloides de Ag_2O , una explicación más consistente con el conocimiento de la química del catión Ag^+ .

3.2.1.1.B. Otras Mezclas de Solventes

Se estudió el efecto de mezclas de agua y otros co-solventes como isopropanol, etanol y acetonitrilo en el proceso de precipitación-descomposición del Ag_2O . En la **Figura 3.9**, se muestran los perfiles espectrales registrados en

función de diferentes fracciones de etanol:agua (**Figura 3.9.A**), de acetonitrilo:agua (**Figura 3.9.B**) e isopropanol:agua (**Figura 3.9.C**). En cada caso los perfiles espectrales corresponden a diferentes fracciones co-solvente:agua registrados a igual tiempo de reacción con el mismo patrón de colores para los tres casos estudiados.

La constante dieléctrica de la acetona es 21 y las constantes del etanol y acetonitrilo son superiores: 24 y 37 respectivamente. Para el caso de mezclas de etanol:agua y acetonitrilo:agua, los espectros correspondientes a distintas fracciones no presentan picos en el intervalo de interés comprendido entre 200 y 800 nm (**Figura 3.9.A y B**). Los perfiles espectrales de las distintas proporciones de ambas mezclas de solventes presentan extinciones no nulas y prácticamente constantes en todo el intervalo que dan cuenta de la dispersión originada por micropartículas de Ag. En particular, las mezclas de 50:50 y 90:10 etanol:agua y, 75:25 y 90:10 acetonitrilo:agua presentan perfiles espectrales con extinciones más altas que las del resto de las proporciones. Cabe notar que los espectros de estas mezclas mostrados en la **Figura 3.9 A y B** son comparables por tener igual tiempo de reacción (19 días).

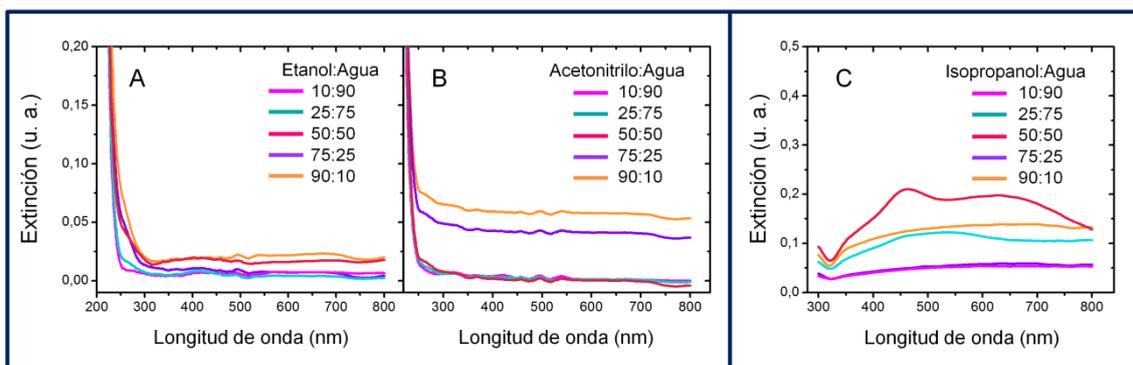


Figura 3.9. Perfiles espectrales correspondientes a mezclas reactivas 0,1 mM AgNO_3 , 0,2 mM NaOH y 1 mM NH_3 incubadas a temperatura ambiente en medios: etanol:agua (**A**, luego de 19 días de incubación), acetonitrilo:agua (**B**, luego de 19 días de incubación) e isopropanol:agua (**C**, luego de 2 horas de incubación).

La **Figura 3.9.C** muestra los espectros resultantes de mezclas reactivas en medios compuestos por diferentes fracciones de isopropanol y agua. En este caso, las mezclas reactivas que contenían el complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ se

colorearon inmediatamente luego de agregar el isopropanol al medio antes del agregado de la base, lo cual indica que existe una reacción de óxido-reducción entre este alcohol y el catión Ag^+ . Los espectros registrados a las 2 horas (**Figura 3.9.C**) presentan picos anchos y extinciones no nulas a lo largo del intervalo estudiado indicando la presencia de NPs y micropartículas de Ag. Por lo tanto, este solvente no es apropiado para evaluar su efecto como co-solvente ya que al ser oxidado por $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ no permite estudiar el proceso de precipitación-descomposición del Ag_2O de manera aislada.

La acetona, el acetonitrilo y el etanol tienen constantes dieléctricas menores a la del agua por lo cual, los tres tipos de medios mixtos tienen una polaridad menor a la del medio acuoso puro. Sin embargo, los resultados obtenidos para el caso de la acetona son bien diferentes a los encontrados para etanol y acetonitrilo. El etanol y el acetonitrilo actúan como antisolventes reduciendo la solubilidad por disminución de la solvatación de las especies presentes. Esto promueve la precipitación de Ag_2O y su descomposición térmica para formar AgNPs que rápidamente crecen en todas las proporciones de solventes estudiadas. Asimismo, no puede descartarse la existencia de un proceso de aglomeración de AgNPs como consecuencia de la disminución de la constante dieléctrica. Contrariamente, la riqueza de los resultados obtenidos para las mezclas de acetona y agua indica que este solvente además de contribuir a la disminución de la polaridad del medio, tiene algún efecto adicional relacionado con su naturaleza química.

3.2.1.2 Efecto de la Concentración de NH_3

Con el objeto de estudiar el efecto de la concentración del agente complejante en el proceso de precipitación-descomposición de Ag_2O como vía para la producción de AgNPs, se llevaron a cabo experimentos manteniendo la proporción acetona:agua constante y variando la concentración de NH_3 . La **Figura 3.10** muestra los perfiles espectrales registrados a igual tiempo de reacción en función de la fracción acetona:agua 50:50 y 75:25 (líneas lilas y fucsias, respectivamente) para dos valores diferentes de concentración de NH_3 : 1 mM (líneas continuas) y 50 mM (líneas discontinuas).

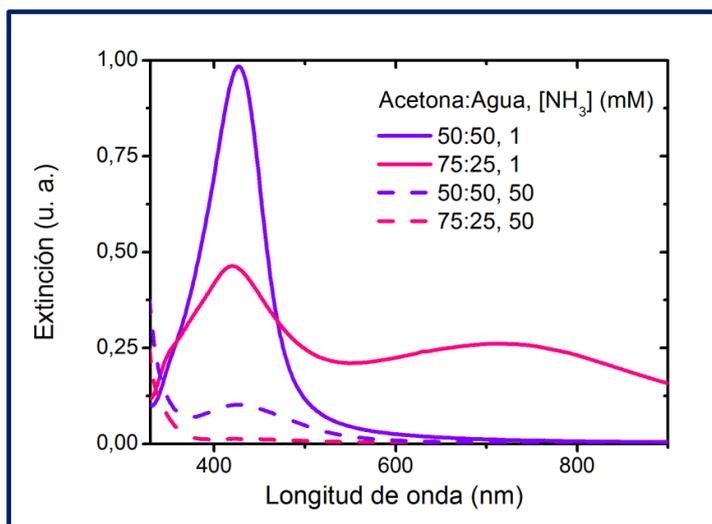


Figura 3.10. Espectros de extinción UV-Visible resultantes de la incubación a temperatura ambiente durante 1 mes de mezclas reactivas compuestas por 0,1 mM AgNO_3 , 0,2 mM NaOH y diferentes concentraciones de NH_3 en medios con diferentes proporciones de acetona.

Al comparar los valores de extinción de los picos obtenidos para las mezclas acetona:agua 50:50, se observa que la intensidad del pico obtenido con 1 mM de NH_3 es aproximadamente 10 veces mayor que para el caso de 50 mM de NH_3 a igual tiempo de reacción. Para 75% de acetona, también se obtiene un valor de extinción en el pico mayor cuando se emplea la menor concentración de agente complejante. Estos resultados indican que el rendimiento del proceso de precipitación-descomposición del Ag_2O depende de la concentración de agente complejante; con 50 mM de NH_3 la reacción produce menor cantidad de AgNPs en el mismo tiempo de reacción que con 1 mM. De manera general, el incremento de la concentración de NH_3 produce una disminución en la velocidad del proceso global de precipitación-descomposición del Ag_2O .

3.2.1.3 Efecto del Ultrasonido

El empleo de la temperatura como medio de activación para mezclas reactivas incubadas en medios mixtos acetona:agua no es recomendable, ya que ésta produce la evaporación del solvente más volátil, alterando la relación

entre ambos solventes. Por lo tanto, se estudió el efecto del ultrasonido como herramienta para la activación de la reacción en estos sistemas. En la **Figura 3.11.A** se observa la evolución espectral de una mezcla reactiva en un medio acetona:agua 50:50 con tiempos de sonicado crecientes. Puede observarse el aumento de la intensidad del pico de RPS centrado a 414 nm conforme aumenta el tiempo de sonicado, indicando un incremento de la cantidad de AgNPs producidas. En la **Figura 3.11.B** se comparan los perfiles espectrales de la mezcla reactiva sometida al ultrasonido por 45 minutos luego de un día de incubación final en comparación con otra mezcla reactiva de igual composición sin el tratamiento con ultrasonido. Claramente, dadas las diferencias en los valores de extinción observados se puede concluir que el ultrasonido activa el proceso de descomposición de Ag_2O .

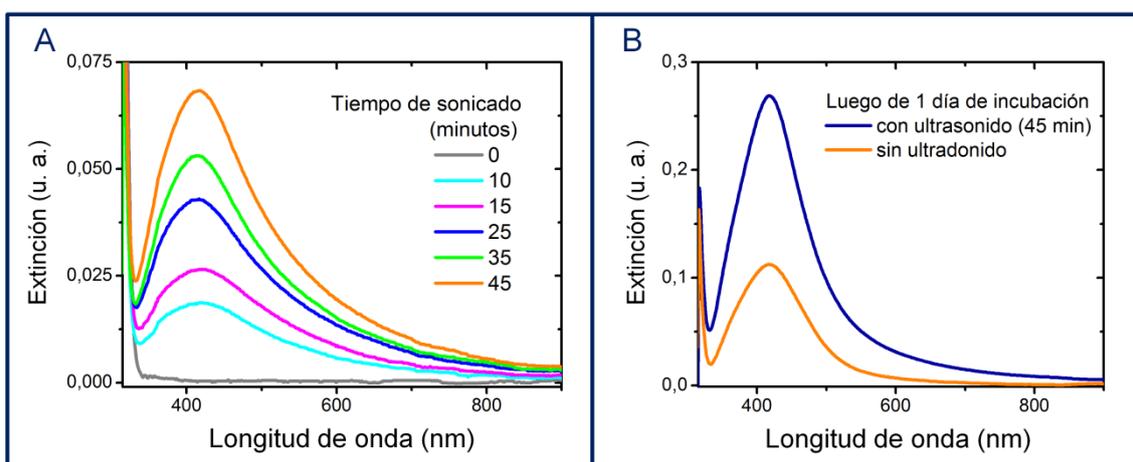


Figura 3.11. A. Espectros de extinción UV-visible obtenidos para una solución de AgNO_3 0,1 mM, NaOH 0,2 mM, NH_3 1 mM en acetona:agua 50:50 incubada a temperatura ambiente con tiempos crecientes de ultrasonido. **B.** Espectros de extinción luego de 1 día de incubación de soluciones de composición similar con y sin tratamiento con ultrasonido.

3.2.2 Reproducibilidad del Método de Síntesis

Una de las características más importantes de un método sintético, si no la más importante, es su confiabilidad, es decir, cuán reproducible es el resultado que se obtiene. Este aspecto es poco abordado en la bibliografía enmascarando los grandes problemas de reproducibilidad de los métodos de

síntesis coloidales de NPs. Sin embargo, para desarrollar métodos sintéticos confiables es crucial analizar la reproducibilidad de los sistemas estudiados.

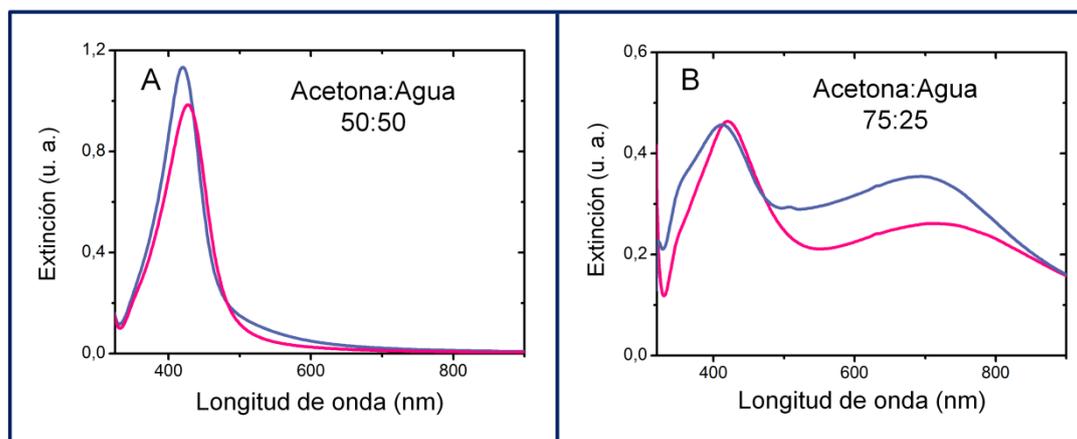


Figura 3.12. Espectros de extinción UV-Visible de dos conjuntos de poblaciones de AgNPs producidas por la descomposición de mezclas reactivas (0,1 mM AgNO_3 , 0,2 mM NaOH y 1 mM NH_3) incubadas 1 mes a temperatura ambiente en medios acetona:agua: **A.** 50:50 y **B.** 75:25.

En la **Figura 3.12.A** se muestran los espectros correspondientes a dos mezclas reactivas de igual composición incubadas en un medio acetona:agua 50:50 bajo las mismas condiciones y, en la **Figura 3.12.B**, una situación similar para un medio acetona:agua 75:25. Para el caso del medio con 50% de acetona, ambos experimentos muestran espectros con un único pico ubicado aproximadamente a 400 nm (exactamente a 420 nm para el espectro azul y 427 nm para el espectro fucsia) indicativo de la presencia de AgNPs de tamaño menor a 60 nm. Este tipo de perfil espectral, tal como mencionamos anteriormente, es característico de un mecanismo de reacción gobernado por nucleación continua. Por otra parte, los espectros correspondientes a los experimentos en acetona:agua 75:25 muestran dos picos de RPS que corresponden a la presencia de AgNPs de mayor tamaño resultantes de un proceso de crecimiento favorecido sobre el de nucleación. Este conjunto de resultados muestra que las características generales del efecto de las distintas fracciones de acetona sobre la morfología de las AgNPs se repiten aún cuando los perfiles espectrales no son exactamente superponibles. Esto indica que el método desarrollado es reproducible, al menos, en términos cualitativos.

3.3 Conclusiones

En este capítulo se destacaron los aspectos sobresalientes de los estudios realizados en el grupo de investigación sobre el proceso de descomposición térmica de los coloides acuosos de Ag_2O a temperaturas mayores a 2°C produciendo AgNPs. Uno de los aspectos relevantes es que la reacción de descomposición es fuertemente activada por el aumento de la temperatura de reacción.

Como parte de la profundización de la investigación realizada en el tema durante esta tesis, se estudió la dependencia del tamaño de las AgNPs formadas a partir de la descomposición térmica del Ag_2O en términos de distintas variables de síntesis. Los medios mixtos acetona:agua con distintas fracciones de acetona permiten la descomposición del Ag_2O produciendo AgNPs de diferentes tamaños como resultado de un proceso gobernado por nucleación continua, o bien, mediante un control dependiente de los procesos de nucleación y de crecimiento. Adicionalmente, en estas condiciones, los rendimientos de reacción resultan mayores que cuando se emplean medios acuosos puros. No obstante, las AgNPs producidas empleando medios mixtos etanol:agua y acetonitrilo:agua no mostraron la gran variedad morfológica exhibida para el caso de mezclas acetona:agua. Este efecto probablemente esté relacionado con la naturaleza química de los distintos co-solventes empleados.

Por otra parte, se investigó el efecto del agregado de NH_3 al medio de reacción como agente acomplejante. El agregado de mayores concentraciones de NH_3 (50 mM) ralentiza el proceso global de precipitación-descomposición del Ag_2O porque en estas condiciones, la reacción de acomplejamiento del catión Ag(I) se desplaza hacia la formación del complejo, interfiriendo, de esta forma, con el progreso de la precipitación del Ag_2O .

El empleo de ultrasonido como condición de activación mostró efectos favorables en el avance de la reacción de interés.

Los resultados obtenidos en la síntesis de AgNPs por descomposición de los coloides de Ag_2O en diversos ambientes químicos toman mayor relevancia debido a que dicha vía de síntesis ofrece grandes ventajas como la

de producir AgNPs con un buen grado de reproducibilidad sintética dando lugar a una distribución uniforme de tamaños mediante una única etapa de síntesis de bajo costo de implementación que involucra procedimientos experimentales sencillos empleando reactivos poco agresivos. Los remanentes de reacción (Na^+ , HO^- y NH_3) y co-productos producidos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$) no se caracterizan por ser moléculas que se adsorban fuertemente sobre la superficie de las AgNPs, por lo cual, se puede decir que son especies de bajo nivel contaminante. Esto sugiere que la purificación de las AgNPs no resultará una etapa extensa ni laboriosa. Además, resulta importante destacar que la síntesis se lleva a cabo sin adicionar agentes reductores al medio de reacción. Los coloides de AgNPs que se obtienen resultan estables durante meses.

3.4 Bibliografía

- [1] R. Moiraghi, Tesis Doctoral: Estudios Experimentales de la Formación, Crecimiento y la Estabilidad de Nanopartículas de Metales Nobles, 2013.
- [2] O.A. Douglas-Gallardo, Trabajo Final de Grado: Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Plata Empleando Métodos Termoquímicos., 2010.
- [3] F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, J. Hernández Méndez, Química Analítica Cualitativa, 18th ed., Madrid, España, 2008.
- [4] E. Sanli, B.Z. Uysal, M.L. Aksu, The oxidation of NaBH_4 on electrochemically treated silver electrodes, *Int. J. Hydrogen Energy*. 33 (2008) 2097–2104.
- [5] H. Le Chatelier, Über die Oxidation des Silbers, *Z. Phys. Chemie*. (1887) 516–518.
- [6] G.N. Lewis, Concerning silver oxide and silver suboxide, *J. Am. Chem. Soc.* 28 (1906) 139–158.
- [7] F.G. Keyes, H. Hara, The pressure of oxygen in equilibrium with silver oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 44 (1922) 479–485.
- [8] A.F. Benton, L.C. Drake, The Thermal Decomposition of Silver Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 2187–2194.
- [9] E.M. Otto, Equilibrium Pressures of Oxygen over $\text{Ag}_2\text{O-Ag}$ at Various Temperatures, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 643–645.
- [10] A.F. Benton, L.C. Drake, Kinetics of Reaction and Adsorption in the System Silver-Oxygen, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 255–263.

- [11] G.C. Hood, G.W. Murphy, The Decomposition of Silver Oxide- An Autocatalytic Reaction, *J. Chem. Educ.* 26 (1949) 169–172.
- [12] B.D. Averbukh, G.I. Chufarov, On the Kinetics of Reduction and Dissociation of Silver Oxide (en ruso), *Zh. Fiz. Khim.* 23 (1949) 37–47.
- [13] W.E. Garner, L.W. Reeves, The Thermal Decomposition of Silver Oxide, *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 254–260.
- [14] P.J. Herley, E.G. Prout, The Thermal Decomposition of Silver Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 1540–1543.
- [15] J.A. Allen, The Thermal Decomposition of Silver(I) Oxide, *Aust. J. Chem.* 13 (1960) 431–442.
- [16] M.M. Dubinin, O. Kadlec, V. Ponec, Catalysis during the Decomposition of Silver Oxide (en ruso), *Kinet. I Katal.* 8 (1967) 292–298.
- [17] B. V L'Vov, Kinetics and mechanism of thermal decomposition of silver oxide, *Thermochim. Acta.* 333 (1999) 13–19.
- [18] F. Derikvand, F. Bigi, R. Maggi, C.G. Piscopo, G. Sartori, Oxidation of hydroquinones to benzoquinones with hydrogen peroxide using catalytic amount of silver oxide under batch and continuous-flow conditions, *J. Catal.* 271 (2010) 99–103.
- [19] W. Wang, Q. Zhao, J. Dong, J. Li, A novel silver oxides oxygen evolving catalyst for water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 7374–7380.
- [20] V.V. Petrov, T.N. Nazarova, A.N. Korolev, N.F. Kopilova, Thin sol–gel SiO₂–SnO_x–AgO_y films for low temperature ammonia gas sensor, *Sensors Actuators B Chem.* 133 (2008) 291–295.
- [21] N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka, H. Tsubomura, The Effect of Reducing Gases on the Conductivities of Metal Oxide Semiconductors, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20 (1981) 721–726.
- [22] Y. Ida, S. Watase, T. Shinagawa, M. Watanabe, M. Chigane, Direct Electrodeposition of 1.46 eV Bandgap Silver (I) Oxide Semiconductor Films by Electrogenenerated Acid, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1254–1256.
- [23] Y. Chiu, U. Rambabu, M.-H.H. Hsu, H.-P.P.D. Shieh, C.-Y.Y. Chen, H.-H.H. Lin, Fabrication and nonlinear optical properties of nanoparticle silver oxide films, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 1996–2001.
- [24] D.M. Newman, P. Panchmatia, Nanoscale silver oxide: a rewritable optical recording medium, *IEE Proceedings. Sci. Meas. Technol.* 150 (2003) 214–217.
- [25] S. Kotrly, L. Sucha, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry* (Analytical Chemistry Series, I-118), 1985.
- [26] H.L. Johnson, F. Cuta, A.B. Garrett, The Solubility of Silver Oxide in

- Water, in Alkali and in Alkaline Salt Solutions. The Amphoteric Character of Silver Hydroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 2311–2325.
- [27] O.A. Douglas-Gallardo, R. Moiraghi, M.A. Macchione, J.A. Godoy, M.A. Pérez, E.A. Coronado, et al., Silver oxide particles/silver nanoparticles interconversion: susceptibility of forward/backward reactions to the chemical environment at room temperature, *RSC Adv.* 2 (2012) 2923.
- [28] Y. Han, X. Lan, T. Wei, H.L. Tsai, H. Xiao, Surface enhanced Raman scattering silica substrate fast fabrication by femtosecond laser pulses, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 97 (2009) 721–724.
- [29] J.J. Wang, Y. Saito, D.N. Batchelder, J. Kirkham, C. Robinson, D.A. Smith, Controllable method for the preparation of metalized probes for efficient scanning near-field optical Raman microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 1–3.
- [30] A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolár, R. Vecerová, N. Pizúrová, et al., Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 16248–16253.
- [31] D. He, A.M. Jones, S. Garg, A.N. Pharm, T.D. Waite, Silver Nanoparticle-Reactive Oxygen Species Interactions: Application of a Charging-Discharging Model, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 5461–5468.
- [32] X.Y. Gao, H.L. Feng, J.M. Ma, Z.Y. Zhang, J.X. Lu, Y.S. Chen, et al., Analysis of the dielectric constants of the Ag₂O film by spectroscopic ellipsometry and single-oscillator model, *Phys. B Condens. Matter.* 405 (2010) 1922–1926.
- [33] B.N. De, J. a. Woollam, Ellipsometric study of Al₂O₃/Ag/Si and SiO₂/Ag/quartz ashed in an oxygen plasma, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 5602–5607.
- [34] L. a. a. Pettersson, P.G. Snyder, Preparation and characterization of oxidized silver thin films, *Thin Solid Films.* 270 (1995) 69–72.
- [35] P. Atkins, D. Shriver, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, M. Weller, et al., *Inorganic Chemistry*, 2009.
- [36] A.A. Semenova, E.A. Goodilin, Y.D. Tretyakov, Direct preparation of anion-free pure silver hydrosols, *Mendeleev Commun.* 21 (2011) 186–187.
- [37] V.K.I. Anna A. Semenova, Nadezda A. Brazhe, Evgeniya Y. Parshina, G. V. Maksimov, E.A. Goodilin, Aqueous Diamminesilver Hydroxide as a Precursor of Pure Silver Nanoparticles for SERS Probing of Living Erythrocytes, *Plasmonics.* 9 (2014) 227–235.
- [38] S. Giuffrida, G. Ventimiglia, S. Sortino, Straightforward green synthesis of “naked” aqueous silver nanoparticles, *Chem. Commun. (Camb).* (2009) 4055–4057.

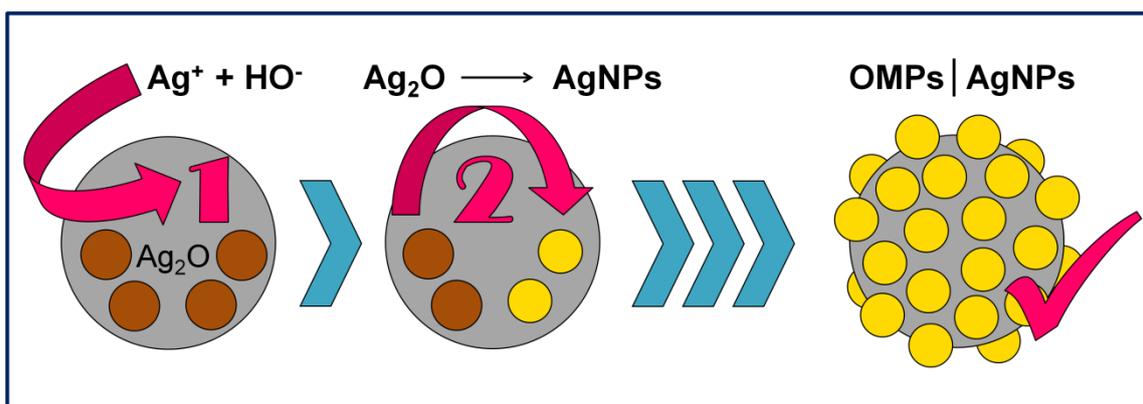
- [39] I. Halaciuga, S. LaPlante, D. V. Goia, Precipitation of dispersed silver particles using acetone as reducing agent, *J. Colloid Interface Sci.* 354 (2011) 620–623.

Capítulo 4:

Nucleación Heterogénea y Descomposición del Óxido de Plata sobre Materiales Sustrato

RESUMEN

En este capítulo se presenta un nuevo método de síntesis de nanoestructuras híbridas formadas por sustratos (óxidos/fosfatos) decorados con nanopartículas de plata, de gran interés en el área de catálisis, donde frecuentemente óxidos sustrato (SiO_2 , TiO_2) se emplean como soporte del material catalíticamente activo. Para la síntesis de este tipo de nanoestructuras fue preciso lograr la nucleación heterogénea del metal noble sobre la superficie del óxido sustrato, aspecto desfavorecido por las bajas fuerzas de adhesión existentes entre ambos materiales. Esta dificultad es solucionada mediante una nueva estrategia de síntesis basada en la descomposición del Ag_2O . Así, el método desarrollado consiste en un único paso sintético sin la necesidad de funcionalización previa de la superficie del sustrato.



Resumen gráfico. El método desarrollado consta de dos reacciones químicas: primero, la precipitación del Ag_2O sobre la superficie del sustrato y, a continuación, su descomposición para dar lugar a la formación de AgNPs directamente adheridas a las micropartículas sustrato.

4.1 Introducción

En la Introducción General (capítulo 1), hemos destacado que las NPs de metales nobles (NMNPs del inglés “noble metal nanoparticles”) exhiben singulares propiedades fisicoquímicas. La variedad de propiedades no es el único factor que motiva el gran interés por estos nanosistemas, otro aspecto crucial es que estas propiedades pueden sintonizarse a partir del diseño inteligente del nanomaterial, lo que hace que sus aplicaciones sean ilimitadas. Los coloides acuosos de estas NPs encuentran aplicación en áreas muy diversas que incluyen desde la nanomedicina hasta la catálisis de procesos químicos. En esta última área en particular, el desarrollo de dispositivos catalíticos está orientado hacia la optimización de los costos y la efectividad del catalizador. Las NMNPs son sistemas adecuados dado que los metales nobles son activos en catálisis y al dispersarlos se logra una gran área superficial expuesta con menor cantidad de material [1–7]. Ahora bien, el aumento de la actividad catalítica se logra magnificando el área expuesta del material activo, lo que implica disminuir el tamaño de las NPs del catalizador. Asimismo, la reutilización de este tipo de catalizadores requiere de su separación de los productos de reacción que frecuentemente se realiza por decantación. Por lo tanto, para trabajar en catálisis con NPs dispersas en un sistema coloidal, resulta necesario analizar tanto su estabilidad frente a la agregación/sedimentación como su capacidad para ser resuspendidas de modo reversible y, de ese modo permitir su reutilización. La estabilidad del sistema coloidal se refiere al tiempo durante el cual permanece como sistema disperso estable sin experimentar agregación o sedimentación. La segunda propiedad se refiere al grado de reversibilidad de las propiedades del sistema coloidal frente a sucesivas etapas de decantación y resuspensión. En tal sentido, las NPs pequeñas son bien estabilizadas como fase dispersa, no obstante, presentan un grado muy bajo de reversibilidad respecto de su resuspensión una vez decantadas; hecho que dificulta su reutilización. Por esto, resulta interesante el desarrollo de nanomateriales capaces de mantener las propiedades del catalizador y de formar coloides con alto grado de

reversibilidad en relación a la resuspensión, aún cuando puedan formar sistemas dispersos de menor estabilidad frente a la agregación/sedimentación. Así, nanoestructuras (NEs) construidas a partir de un óxido sustrato/soporte (material de bajo costo) decorado con NPs del material activo para catálisis usualmente más caro (NMNPs), resultan dispositivos catalíticos de gran interés [2–4,8–12]. A estas NEs las indicaremos de manera general como OMPs|NMNPs, donde OMPs representa al óxido sustrato en forma de micropartículas (MPs) y el símbolo | denota la interfaz óxido|metal noble.

La **Figura 4.1** resume las principales cualidades que se buscan en un catalizador del tipo OMPs|NMNPs.

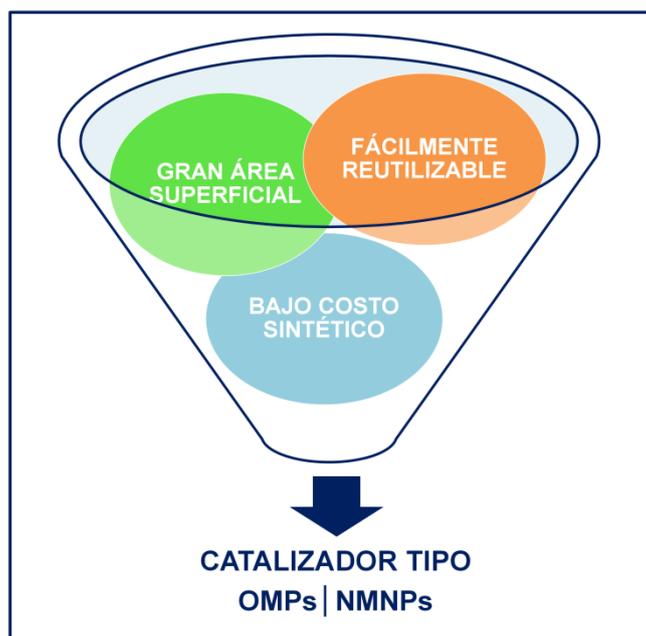


Figura 4.1. Esquema resumen de cualidades deseables de NEs híbridas OMPs|NMNPs para su uso en catálisis.

Además de su empleo extendido en el área de catálisis, las NEs híbridas del tipo OMPs|NMNPs poseen otras importantes aplicaciones. Son sistemas funcionales como sondas para la detección de sustancias por SERS [13]. Adicionalmente, NEs del tipo micropartículas de TiO_2 decoradas con AgNPs, ($\text{TiO}_2\text{MPs|AgNPs}$), también pueden utilizarse para la producción de pinturas antimicrobianas para hospitales [14,15] o para la fabricación de implantes dentales [16,17] u ortopédicos [18–22] que disminuyen la probabilidad de

infecciones, dadas las ya probadas propiedades biocompatibles del TiO_2 [16] y las propiedades antimicrobianas de las AgNPs [23–31]. Por otra parte, la hidroxiapatita (HAp) resulta ser otro material soporte interesante ya que ha sido ampliamente utilizada como material para la reparación y reconstrucción de tejidos óseos [32–34]. La adición de un componente antimicrobiano a este material, como son las AgNPs, hace posible extender sus propiedades y mejorar la eficacia en aplicaciones prácticas [35,36]. Asimismo, NEs formadas por AgNPs sobre micropartículas esféricas de SiO_2 , del tipo $\text{SiO}_2\text{MPs|AgNPs}$, han mostrado poseer actividad antibacteriana [37] y efectividad para terapia fotodinámica [38]. Otra área de aplicación es en la producción de celdas solares [39].

Dentro de este grupo de NEs, las que poseen la superficie del óxido soporte completamente recubierto con un metal plasmónico también tienen aplicaciones interesantes. Estos nanosistemas, comúnmente denominados “nanoshells” (la traducción al español es nanocáscaras), tienen aplicaciones muy importantes en el área de la nanomedicina. En particular, se ha probado la efectividad del uso de nanoshells del tipo: corazón de SiO_2 cubierto con Au, como agentes terapéuticos contra el cáncer [40–43]. Estas nanoshells actúan como agentes fototérmicos para la destrucción de células tumorales [44,45]. Particularmente, su interés radica en que ajustando el espesor de la capa de Au es posible sintonizar la banda de absorción de manera precisa hacia longitudes de onda de infrarrojo cercano o mediano, región en la cual la penetración de la radiación a través del tejido es óptima [46].

Entre los metales nobles más comunes para la construcción de NEs con diferentes propósitos se encuentran Au [6,47–56], Ag [25,35,55,57–60], Pt [51,55], Pd [51,55,61], Ir [62], Rh [51,55] y, finalmente, Ru [55], y Ni [55,63] de carácter menos noble pero de gran interés en catálisis. Los materiales más atractivos como sustratos son las micropartículas de óxidos (OMPs) de distintos elementos como: silicio [25,37,39,51,52,56,63], titanio [49–51,57–60,62,64,65], zinc [66,67], hierro [53], cerio [61] y aluminio [51], entre otros, porque son materiales de bajo costo sintético y sus coloides son fácilmente resuspendibles.

En la bibliografía se contabilizan varios métodos de síntesis que permiten obtener OMPs|NMNPs. Los objetivos principales consisten en obtener NPs metálicas de morfologías controladas y superficie descubierta y expuesta al medio. Los métodos más importantes son:

Impregnación: en este método se pone en contacto la solución del precursor del metal noble con el sustrato, y la formación de las NMNPs se lleva a cabo por reducción química de los precursores, descomposición fototérmica o calcinación [49,54,55,59,68,69].



Figura 4.2. Esquema del proceso de síntesis de NEs híbridas mediante impregnación.

Deposición-Precipitación: el proceso químico involucra un reactante que transforma al precursor del material catalítico en alguna especie insoluble que pueda generarse lentamente en la solución de manera que el precipitado se deposite preferentemente sobre el sustrato. Luego es necesario transformar ese precipitado en el metal catalítico por reducción, descomposición fototérmica o calcinación [47,49,50,52,54,55,57,61–63,68–70].

Coprecipitación: consiste en precipitar simultáneamente el óxido sustrato y el material activo [54,55,68,69].

Funcionalización Química: este método utiliza moléculas con grupos funcionales apropiados para unir químicamente la superficie del óxido sustrato con las NMNPs [68,69,71–73].

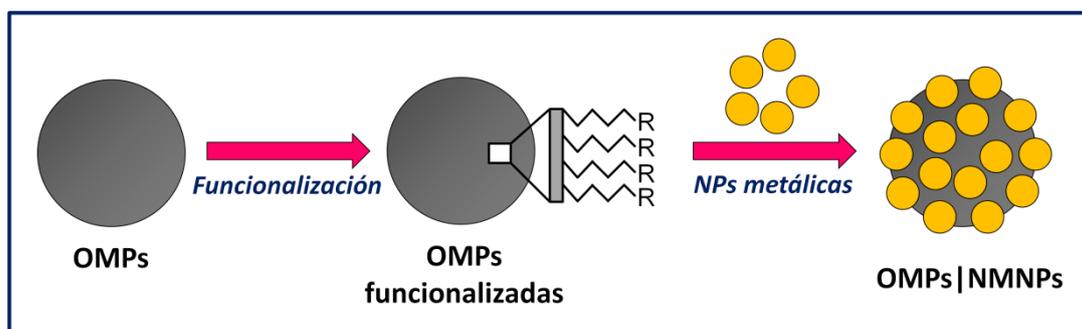


Figura 4.3. Esquema del proceso de síntesis de NEs híbridas mediante funcionalización química.

Existen otros métodos menos difundidos [51,55,58] que no discutiremos aquí, no obstante, los métodos mencionados son los más empleados y representan el panorama general preexistente en la síntesis de este tipo de NEs.

Cada uno de estos métodos presenta ventajas y aspectos menos positivos. Por ejemplo, el método de impregnación involucra procedimientos extremadamente simples, no obstante, es altamente ineficiente en relación a la cantidad de material activo que se deposita sobre la superficie del sustrato. Este aspecto se ha logrado mejorar utilizando la deposición-precipitación, precipitando una especie precursora del material activo pero preferentemente sobre la superficie del sustrato, permitiendo que el cubrimiento de la superficie sea más homogéneo que en el caso de la impregnación. Ambos métodos requieren además una etapa en la cual el precursor, ya sea disuelto o precipitado sobre la superficie del sustrato, se transforme en el material activo (por reducción química [37], descomposición fototérmica [66,74] o calcinación [75]). El problema es que esta etapa también da lugar a la formación de NMNPs libres mediante un proceso de nucleación homogénea, que necesariamente deben ser separadas del producto de interés en un paso adicional. Desafortunadamente, el aumento en el número etapas de una síntesis conlleva a la disminución de los rendimientos. En tal sentido, la

coprecipitación es un método en el cual se evita la nucleación homogénea de NPs y, por lo tanto, consta de menos etapas sintéticas. De hecho consta de una única etapa que consiste en precipitar simultáneamente el sustrato y el material activo produciendo únicamente NEs híbridas. Sin embargo, en este caso no es posible controlar la distribución de ambos componentes en el nanosistema y, generalmente se obtienen estructuras en las cuales el material noble queda recubierto por el óxido sustrato, en contraposición con el propósito buscado.

Es importante notar que procedimientos que involucran altas temperaturas, como es el caso de la calcinación, conducen a un reordenamiento superficial que en la mayoría de los casos resulta en la pérdida de las propiedades catalíticas del nanomaterial. Este mismo inconveniente afecta a los nanomateriales cuando se los usa en procesos catalíticos que requieren altas temperaturas [76]. Existen varios estudios informados en la bibliografía que analizan con mayor detalle los factores que inducen la pérdida de actividad catalítica y se ha observado que, en estas condiciones, el material soporte recubre la superficie del material activo, fenómeno comúnmente denominado **encapsulación (Figura 4.4)**.

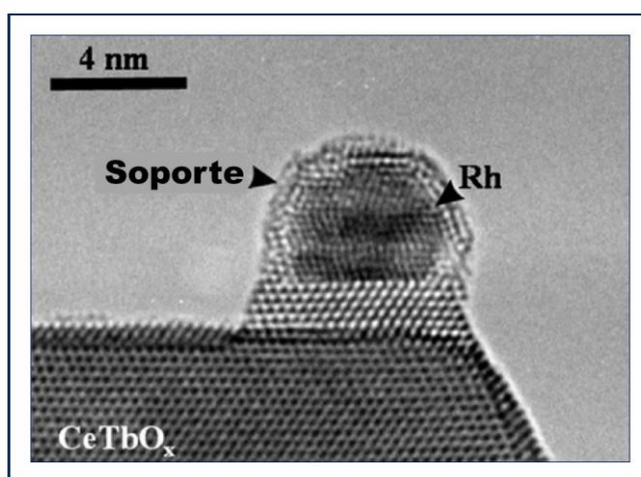


Figura 4.4. Imagen de HRTEM que muestra el encapsulamiento de una RhNP depositada sobre un material soporte. Adaptación al español de la Figura 8 de Fu *et al* [77].

En el método de la funcionalización química se utilizan moléculas del tipo puente capaces de unirse, por un extremo, a la superficie de la partícula sustrato, y por el otro extremo, a las NMNPs. Así, en una primera etapa, se funcionaliza la superficie de la partícula sustrato, mientras que en la etapa final se agregan NMNPs al medio que se unen al otro extremo de las moléculas puente, formando de esta manera la NE híbrida. De este modo, las NEs son formadas controladamente y el recubrimiento de la partícula sustrato resulta de gran homogeneidad. No obstante, esta estrategia implica varios pasos y, por ello, una mayor complejidad experimental frente a otros métodos; hecho que representa una gran desventaja. Además, otro aspecto negativo es que conlleva a rendimientos variables.

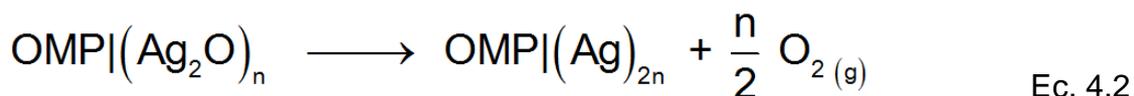
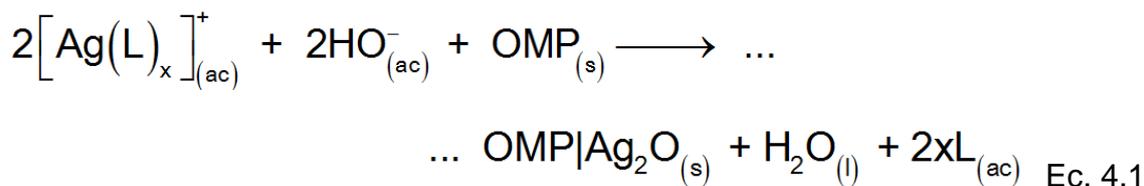
En este contexto, el presente trabajo propone un nuevo método sintético para la obtención de NEs híbridas del tipo OMPs|AgNPs basado en la reacción de descomposición del Ag_2O . Mostraremos que la ruta sintética propuesta tiene la ventaja de que permite producir NEs con el material activo homogéneamente distribuido sobre el sustrato, minimizando también el problema de la nucleación homogénea. Además, mostraremos que el decorado consiste en una única etapa que involucra procedimientos sencillos. El trabajo está focalizado en develar los factores fisicoquímicos involucrados durante el proceso de decorado mediante el estudio del efecto de cada una de las variables de síntesis.

4.2 Resultados y Discusión

4.2.1 Estrategia de Síntesis

En el apartado anterior se expuso una mirada general acerca de los métodos de síntesis existentes para NEs del tipo OMPs|NMNPs y de sus problemáticas comunes. Este análisis muestra que, el problema subyacente es la baja interacción entre el metal noble y el óxido soporte. Debido a que los valores de tensión superficial de los metales son más grandes que los de los óxidos, las fuerzas de adhesión entre los materiales son débiles; es decir, los

metales no “mojan” apropiadamente a los óxidos [77]. Por lo cual, para lograr una síntesis exitosa es preciso eludir eficientemente el problema del mojado. Así, la estrategia empleada se basa en la suposición de que los óxidos o hidróxidos de metales nobles pueden exhibir mayores fuerzas de adhesión sobre superficies de otros óxidos que las que presentan los metales nobles correspondientes. Habiendo demostrado que coloides acuosos de Ag_2O se descomponen formando AgNPs en suspensión (capítulo 3), resulta factible desarrollar un método para la producción de NEs OMPs|AgNPs basado en esta reacción química. La síntesis propuesta puede describirse en términos de dos reacciones químicas: primero, llevar a cabo la precipitación del Ag_2O sobre la superficie del sustrato a partir de un complejo soluble de plata (I) (**Ec. 4.1**) y, a continuación, impulsar su descomposición térmica para dar lugar a la formación de AgNPs directamente adheridas a las MPs soporte (**Ec. 4.2**).



La ventaja de esta vía sintética es que se deposita una especie precursora sobre el sustrato, Ag_2O , que tiene mejor adhesión que el metal noble correspondiente y luego este óxido se descompone generando la especie de interés, $\text{Ag}(0)$, sin la necesidad de agregar otros reactantes al medio de reacción. Es preciso, entonces, controlar las condiciones experimentales de manera de favorecer la precipitación heterogénea del Ag_2O sobre el sustrato frente a su precipitación homogénea y la activación de su descomposición térmica. Esta ruta permitiría eludir el problema del mojado sin la necesidad de

recurrir a una funcionalización previa de las partículas sustrato, resultando en una simplificación notable de la síntesis.

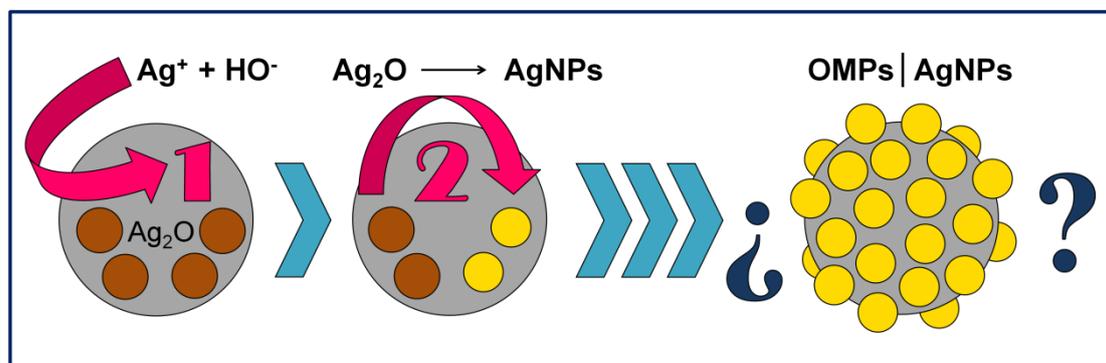


Figura 4.5. Esquema de la estrategia sintética planteada para la síntesis de NEs del tipo $\text{OMPs}|\text{AgNPs}$.

Con el objeto de llevar a cabo una discusión de manera ordenada, los resultados del proceso de decorado se presentan y discuten en dos grandes secciones correspondientes al estudio en: medios acuosos y medios mixtos acetona:agua.

4.2.2 Decorado en Medios Acuosos

4.2.2.1 Decorado de TiO_2MPs con AgNPs

El óxido de titanio (TiO_2) es un material que ha sido caracterizado con gran detalle debido a la gran variedad de áreas en las que encuentra aplicación [64]. Es utilizado en catálisis heterogénea [64], como fotocatalizador, en celdas solares para la producción de hidrógeno y energía eléctrica; como sensor de gases, como pigmento blanco en pinturas y productos cosméticos; como recubrimiento de protección contra la corrosión; como recubrimiento óptico, en cerámicos y en dispositivos eléctricos como varistores [65]. Tiene un rol importante en implantes de hueso debido a su biocompatibilidad y encuentra aplicación en baterías basadas en Li y dispositivos electrocrómicos [65].

La discusión sobre el método de decorado de MPs sustrato de óxido con AgNPs se inicia empleando TiO_2MPs . Las mezclas reactivas se incubaron a

temperatura ambiente de manera de tener condiciones adecuadas para que la descomposición térmica del Ag_2O tenga lugar.

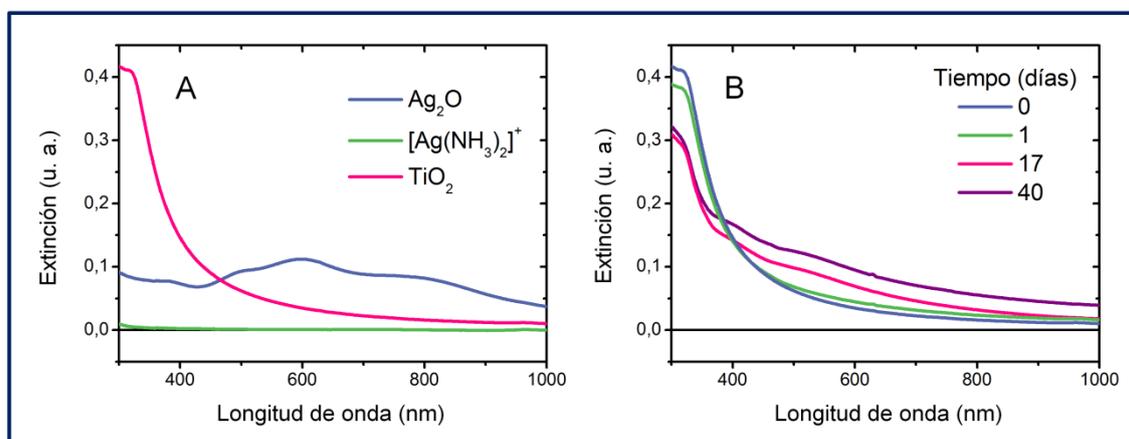


Figura 4.6. A. Espectros UV-Visible correspondientes a diferentes etapas en la preparación de la mezcla reactiva: coloide acuoso de Ag_2O (—), mezcla resultante de la adición de NH_3 (—) y suspensión de TiO_2 con $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (—). La mezcla reactiva final está formada por AgNO_3 0,1 mM, NaOH 1 mM, NH_3 1 mM y TiO_2 10 μM . **B.** Evolución espectral de la mezcla reactiva anterior incubada a temperatura ambiente.

En la **Figura 4.6.A** se muestran los perfiles espectrales correspondientes a diferentes etapas en la preparación de la mezcla reactiva. El perfil espectral en línea azul corresponde al coloide acuoso de Ag_2O formado a partir de la mezcla de AgNO_3 y NaOH . La adición de NH_3 al coloide de Ag_2O da lugar a la redisolución del óxido para formar el complejo incoloro diaminplata (línea verde). Finalmente, se realiza la adición de partículas de TiO_2 a la solución acuosa del complejo para dar lo que llamaremos mezcla reactiva (curva espectral rosa). El correspondiente perfil de extinción que decrece con el aumento de la longitud de onda es característico del comportamiento de dispersión de la radiación propio de materiales semiconductores/aislantes como el TiO_2 [78]. En la **Figura 4.6.B** se muestra la evolución espectral a temperatura ambiente de la mezcla reactiva conteniendo partículas de TiO_2 . Los cambios en los perfiles espectrales son graduales pero con tendencias opuestas cuando se analizan comparativamente las regiones de 300-400 nm y de 400-1000 nm. En el último intervalo, los valores de extinción aumentan en términos generales con el transcurso del tiempo. Así, sobre la base de un perfil

de extinción decreciente se definen gradualmente hombros anchos en la región de 400-600 nm (líneas fucsia y violeta) mientras que entre 300 y 400 nm la extinción disminuye con el tiempo. Dado que en estas condiciones experimentales ocurre la reacción de descomposición del Ag_2O , los cambios espectrales descritos se relacionan con la evolución de este proceso. Ahora bien, la precipitación-descomposición del Ag_2O en una mezcla reactiva que contiene TiO_2 MPs puede tener lugar de diferentes maneras permitiendo obtener los siguientes productos:

1. AgNPs co-suspendidas con TiO_2 MPs coloidal resultantes de la nucleación homogénea del Ag_2O y su posterior descomposición.
2. TiO_2 MPs decoradas con AgNPs formadas a partir de la nucleación heterogénea del Ag_2O sobre las TiO_2 MPs y su posterior descomposición.
3. AgNPs libres y TiO_2 MPs decoradas con AgNPs como resultado de los procesos anteriores ocurriendo en simultáneo.

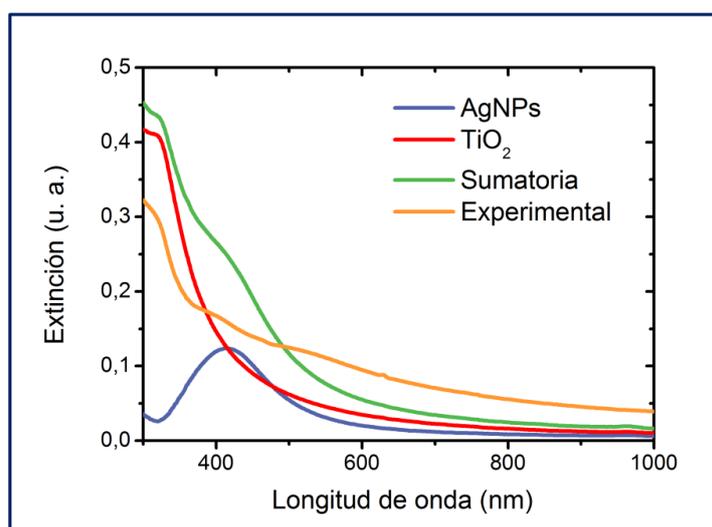


Figura 4.7. Perfil espectral: de la mezcla reactiva AgNO_3 0,1 mM, NaOH 1 mM, NH_3 1 mM y TiO_2 10 μM incubada durante 40 días a temperatura ambiente (línea naranja); de una suspensión coloidal acuosa de TiO_2 (línea roja) y de AgNPs obtenidas con el método del Ag_2O (línea azul) en condiciones de reacción similares al experimento en naranja; y resultante de la sumatoria de las extinciones de los perfiles de la suspensión de TiO_2 y del coloide acuoso de AgNPs (línea verde).

Si el resultado fuera el primer caso, el espectro de la mezcla reactiva sería la sumatoria de las extinciones de los espectros de AgNPs y TiO₂MPs por separado, ya que si los materiales no interactúan entre sí sus comportamientos ópticos son los de los coloides de los materiales puros. En ese caso, el espectro resultante tendría como base el perfil de extinción del TiO₂ coloidal (**Figura 4.6.A**, línea rosa) y aumentaría de modo gradual la intensidad de la extinción alrededor de 400 nm debido a la RPS característica de las AgNPs formadas a medida que la reacción del Ag₂O va ocurriendo. El perfil espectral de TiO₂MPs decoradas con AgNPs resultaría diferente del previamente descrito.

En la **Figura 4.7** se muestra el perfil espectral obtenido experimentalmente para el caso de la mezcla reactiva en cuestión (línea naranja), y los perfiles espectrales de una suspensión coloidal de TiO₂ (línea roja) y de un coloide acuoso de AgNPs (línea azul). Asimismo, se muestra el perfil resultante de la sumatoria de las contribuciones independientes de los coloides de TiO₂ y de AgNPs, que denominaremos espectro “sumatoria” (línea verde). Como se puede observar, el espectro experimental difiere notablemente del espectro sumatoria indicando que la fenomenología (mostrada también en la **Figura 4.6.B**) no corresponde a la descrita en base a la secuencia de nucleación homogénea de Ag₂O seguida de su descomposición térmica. En tal sentido, la explicación en términos de la nucleación heterogénea de Ag₂O en la superficie de las TiO₂MPs, seguida de su descomposición para formar NEs híbridas TiO₂MPs|AgNPs (explicación 2 ó 3) resulta más razonable.

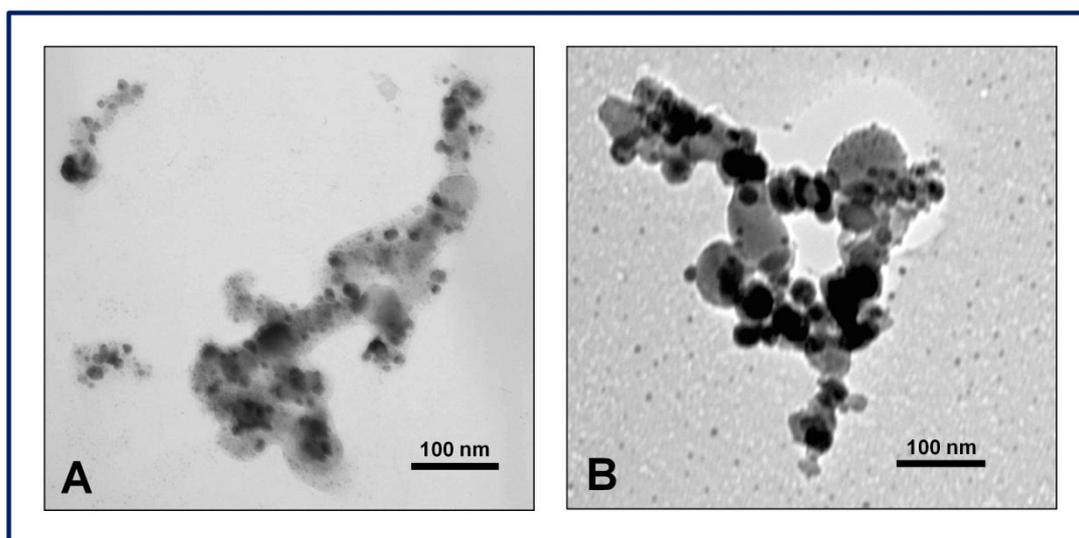


Figura 4.8. Imágenes TEM de NEs del tipo $\text{TiO}_2\text{MPs|AgNPs}$ obtenidas a partir de una mezcla reactiva formada por AgNO_3 0,1 mM, NaOH 1 mM, NH_3 1 mM y TiO_2 10 μM incubada durante 40 días a temperatura ambiente.

Muestras de la mezcla reactiva fueron observadas por TEM a fin de obtener evidencia adicional respecto de los procesos involucrados durante la maduración. En la **Figura 4.8** se muestran imágenes de diferentes campos donde pueden apreciarse zonas con diferencias notables en el grado de opacidad al haz electrónico permitiendo el reconocimiento de la distribución de los materiales presentes en la muestra (el carbono gráfico del soporte, TiO_2 y Ag^0). Los contrastes observados se interpretan en términos de las diferentes densidades electrónicas de los materiales, de manera tal que, las TiO_2MPs exhiben una opacidad mayor que la correspondiente al carbono gráfico del soporte, mientras que la mayor diferencia de contraste correspondería a las AgNPs . La distribución de los materiales en la muestra podría indicar la decoración de las TiO_2MPs con AgNPs . Si bien este patrón de contrastes también puede ser interpretado a partir de la agregación de AgNPs y TiO_2MPs como consecuencia de la evaporación del solvente en el proceso de preparado de las muestras, la evidencia espectral analizada es inconsistente con esa interpretación.

4.2.2.2 Composición de Mezclas Reactivas

En el apartado anterior, se mostraron evidencias del proceso de nucleación heterogénea del Ag_2O y su descomposición para dar lugar a AgNPs directamente adheridas al sustrato (TiO_2MPs). En esta sección se presenta el estudio del efecto de diferentes composiciones de NH_3 sobre la morfología de las NEs con el objeto de optimizar distintos aspectos del método de síntesis como, por ejemplo: desfavorecer la nucleación homogénea, favorecer un decorado uniforme de las partículas sustrato, optimizar la morfología de las AgNPs y disminuir los tiempos de reacción.

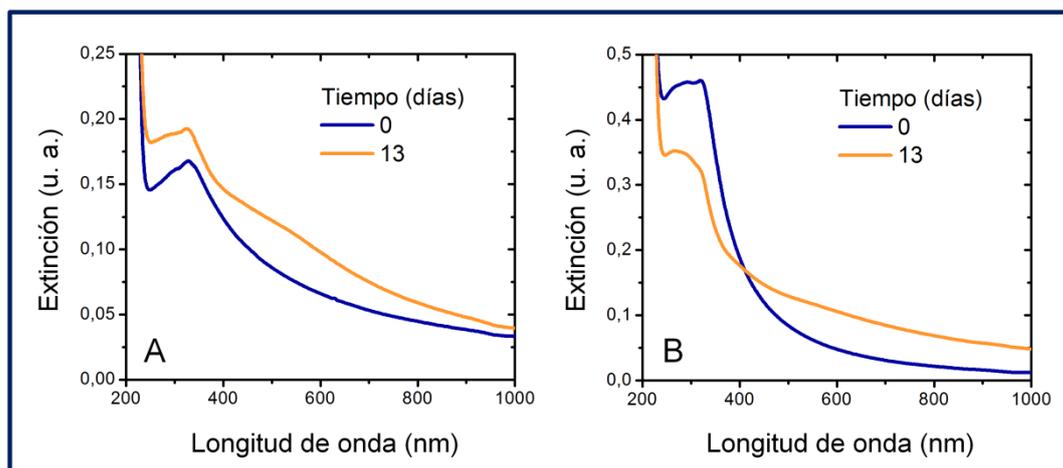


Figura 4.9. Espectros UV-Visible de una mezcla reactiva compuesta por AgNO_3 0,1 mM, NaOH 0,3 mM, TiO_2MPs 0,1 mM y NH_3 : 10 mM (**A**) y 1 mM (**B**) al inicio de la reacción y luego de 13 días de incubación a temperatura ambiente.

En la **Figura 4.9 A y B** se muestran los espectros UV-Visibles correspondientes a dos mezclas reactivas con composiciones de reactantes que difieren en la concentración de NH_3 para iguales tiempos de maduración. Los perfiles espectrales iniciales de ambas mezclas reactivas poseen los rasgos cualitativos característicos de las dispersiones de TiO_2MPs discutidos en el apartado anterior (líneas azules). Después de 13 días de incubación, el perfil espectral de la muestra reactiva con mayor concentración de NH_3 (**Figura 4.9.A**, línea naranja) exhibe un aumento de los valores de extinción en todo el intervalo de longitudes de onda estudiado, destacándose un hombro

ancho ubicado aproximadamente entre 400 y 700 nm. A menor concentración de NH_3 (**Figura 4.9.B**), la evolución espectral en un intervalo de tiempo comparable exhibe dos tipos de comportamientos: los valores de extinción aumentan en la región de longitud de onda 400-1000 nm, y disminuyen en el intervalo 200-400 nm. En ambos casos, la evolución espectral sería consistente con el decorado efectivo del TiO_2 sustrato con AgNPs tal como se discutió en el apartado anterior.

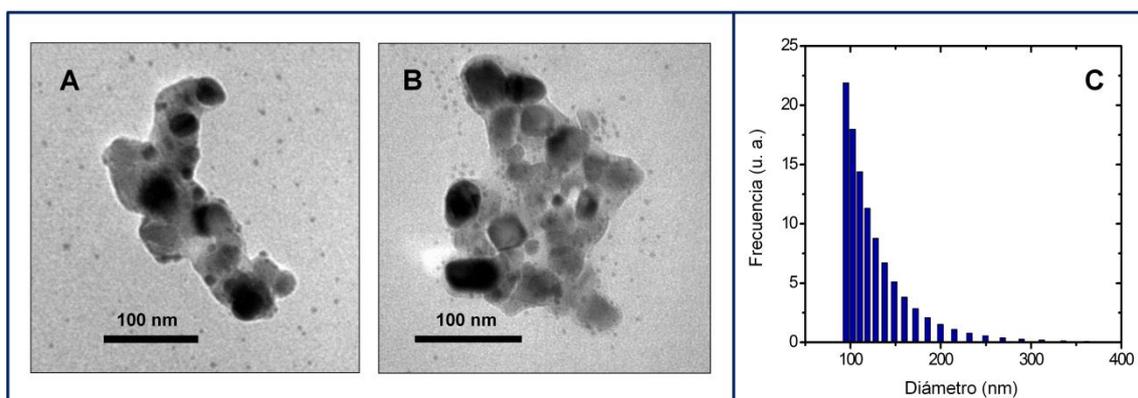


Figura 4.10. Imágenes TEM de mezclas reactivas compuestas por AgNO_3 0,1 mM, NaOH 0,3 mM, TiO_2MPs 0,1 mM y NH_3 : 10 mM (**A**) y 1 mM (**B**). **C.** Histograma obtenido por DLS de la mezcla **A**. Tiempo de incubación: 13 días.

En las **Figuras 4.10 A** y **B** se presentan imágenes representativas del estado de cada muestra a los 13 días de reacción. Se observan aglomerados que exhiben zonas de diferente contraste que pueden atribuirse a NEs $\text{TiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$. En la **Figura 4.10.C** se muestra la distribución de tamaños de la mezcla reactiva con mayor concentración de NH_3 obtenida por DLS. Se observa una población de partículas con tamaños comprendidos entre 90 y 300 nm con una frecuencia máxima alrededor de 100 nm que decae rápidamente. Este máximo de frecuencia coincide con el tamaño medio informado por el proveedor de las TiO_2MPs . Los tamaños observados para las NEs $\text{TiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$ por TEM (**Figuras 4.10.A** y **B**) son muy próximos al valor de referencia indicado por el proveedor; esta similitud indica que la caracterización vía DLS no permitiría discernir TiO_2MPs de $\text{TiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$. Aunque la frecuencia disminuye rápidamente, la detección de tamaños

mayores que 100 nm puede ser asociada con la existencia de algún grado de aglomeración entre las TiO_2MPs y/o las $\text{TiO}_2\text{MPs|AgNPs}$.

El análisis más detallado de la microscopía permite identificar AgNPs aisladas de 10 nm observables alrededor de los aglomerados formados por NEs $\text{TiO}_2\text{MPs|AgNPs}$. Éstas pueden haber sido generadas por un proceso de nucleación homogénea y descomposición de Ag_2O ocurriendo en simultáneo al proceso de decoración del sustrato de TiO_2 . Sin embargo, en este caso los resultados de DLS no permiten advertir la presencia de estas AgNPs.

El conjunto de resultados mostrados en esta sección indica que el proceso de precipitación heterogénea del Ag_2O seguido de su descomposición térmica para producir AgNPs sobre la superficie de TiO_2MPs no es un proceso que se vea afectado fuertemente por cambios en la composición de la mezcla reactiva. Otro aspecto menos positivo pero importante de remarcar es que el proceso de decorado de TiO_2MPs demanda varios días de incubación a temperatura ambiente.

4.2.2.3 Conclusiones Parciales: Decorado de TiO_2MPs

La evolución espectral de las mezclas reactivas conteniendo TiO_2MPs incubadas a temperatura ambiente se explica a partir de la formación de AgNPs sobre el sustrato como producto de la reacción del Ag_2O . La nucleación homogénea del Ag_2O seguida por su descomposición para producir AgNPs co-suspendidas con TiO_2MPs , en cambio, parece ser un fenómeno menos frecuente y consecuentemente, con influencia minoritaria.

Las fotografías TEM muestran satisfactoriamente NEs híbridas. El análisis de las imágenes permite advertir un problema referido a la abundante aglomeración de las TiO_2MPs , ya sea en la suspensión coloidal o durante el proceso de secado de la muestra. Este fenómeno representa un aspecto desfavorable ya que dificulta la observación de TiO_2MPs o $\text{TiO}_2\text{MPs|AgNPs}$ aisladas. La aglomeración produce regiones de mayor contraste que el que presentan las TiO_2MPs aisladas y por lo tanto, las zonas donde se observa aglomeración pueden confundirse con las zonas correspondientes al metal Ag,

dificultando la identificación certera de las AgNPs en las imágenes. Asimismo, la variedad morfológica de las TiO₂MPs es otro factor que dificulta la interpretación de las micrografías.

La caracterización espectroscópica, así como mediante DLS y TEM proveen evidencia consistente con la existencia de un proceso de nucleación heterogénea de Ag₂O sobre TiO₂MPs seguida de su descomposición térmica para producir AgNPs directamente adheridas al óxido soporte (TiO₂MPs|AgNPs). Así, estos resultados muestran la factibilidad de emplear el proceso de precipitación-descomposición del Ag₂O para la producción de NEs con otro tipo de óxidos soporte.

4.2.2.4 Decorado de Partículas de SiO₂MPs

A los efectos de investigar la efectividad del método de síntesis aplicado a otros sustratos se investigó la decoración de SiO₂MPs sintetizadas, que a diferencia de las TiO₂MPs, tienen morfología definida: son esferas de tamaño aproximadamente igual a 200 nm (ver capítulo 2, **sección 2.3.5.2**).

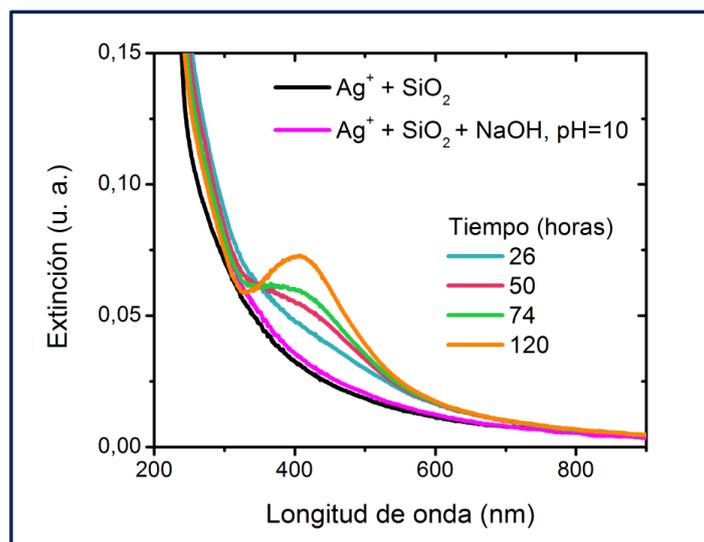


Figura 4.11. Espectros UV-Visible de la suspensión inicial de SiO₂MPs, luego se agrega NaOH (pH=10) y se incuba durante distintos tiempos a temperatura ambiente. Composición final: 0,11 mM AgNO₃, 1,81 mM NaOH (pH=10) y $2,3 \times 10^{12}$ SiO₂MPs/L_{susp.}

El espectro en color negro de la **Figura 4.11** es el que resulta luego de mezclar AgNO_3 y SiO_2MPs . Este perfil de extinción decreciente con el aumento de la longitud de onda es característico del comportamiento dispersivo de las SiO_2MPs , de manera similar a lo que ocurre con TiO_2 [78]. Así, el espectro inicial de la mezcla reactiva tiene las propiedades espectrales de la sílica. A partir de la adición gradual de NaOH para ajustar el pH de la mezcla a un valor de 10, sólo se detecta un leve corrimiento del perfil de las SiO_2MPs hacia longitudes de onda mayores (línea magenta). Con el transcurso del tiempo de madurado se observa un cambio gradual en el perfil de extinción alrededor de 406 nm, posición en la cual se define un pico a tiempos mayores a 50 horas proveniente de la RPS de AgNPs.

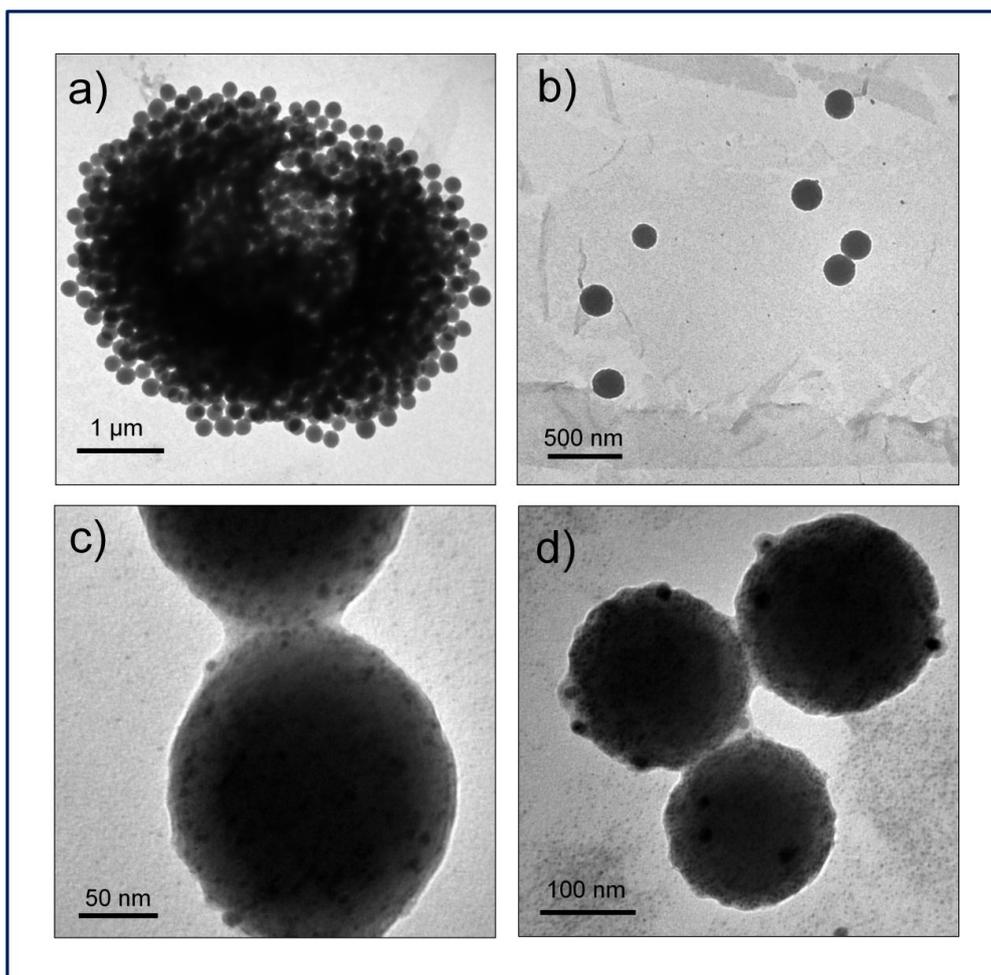


Figura 4.12. A, B, C, y D. Imágenes TEM de $\text{SiO}_2\text{MPs|AgNPs}$ producidas por el madurado a temperatura ambiente durante 120 horas de la mezcla reactiva anterior (distintos campos y magnificaciones).

A las 120 horas de incubación, se realizó una siembra para su caracterización por microscopía TEM. En la fotografía de la **Figura 4.12.A** puede observarse un conjunto de SiO_2 MPs aglomeradas. A pesar de la aglomeración, puede observarse que todas las SiO_2 MPs poseen forma esférica y tamaños similares. Con estas características morfológicas, resulta sencillo determinar si las zonas de mayor contraste están relacionadas con la superposición de SiO_2 MPs o corresponden a zonas enriquecidas con Ag. Además, otros campos muestran SiO_2 MPs aisladas (**Figura 4.12.B**), lo cual representa una gran ventaja de este sustrato en comparación con el caso de TiO_2 MPs. Las fotos a mayores magnificaciones (**Figura 4.12.C**) permiten contemplar con mayor grado de detalle las SiO_2 MPs. Una de las características observadas es que el contraste de la sílica sustrato es uniforme, sugiriendo la homogeneidad de su superficie. Este hecho indica que la disolución alcalina de la sílica no es un fenómeno apreciable en las condiciones de trabajo. Adicionalmente, se observan regiones de mayor contraste en las SiO_2 MPs, las cuales se asocian a la decoración con AgNPs. La morfología definida y controlada, y la baja aglomeración de estas OMPs soporte permite observar con claridad las AgNPs adheridas directamente a la superficie, lo cual era difícil para el caso de las TiO_2 MPs debido a la aglomeración de este sustrato. Así, los resultados con SiO_2 MPs presentan un mayor nivel de claridad en su interpretación, constituyendo entonces una evidencia concluyente de la hipótesis de trabajo planteada.

En la **Figura 4.12.D** se observan puntos de alto contraste de tamaños pequeños ubicados alrededor de las NEs. Estos puntos se asocian con la formación de AgNPs co-suspendidas con SiO_2 MPs. Paralelamente, la observación meticulosa de esta imagen permite revelar que las AgNPs de mayor tamaño están recubiertas por un material de menor contraste, que puede corresponder a una capa de SiO_2 . Este cubrimiento de las AgNPs por parte del material sustrato implica el avance del fenómeno de encapsulamiento en paralelo con las reacciones de precipitación heterogénea-descomposición del Ag_2O . Este encapsulamiento podría ser consecuencia de sucesivos ciclos de disolución y precipitación del SiO_2 debidos al medio alcalino. Según esta

interpretación, luego de la disolución, la reprecipitación del SiO_2 ocurre preferentemente sobre las AgNPs mostrando nuevamente que los óxidos recubren espontáneamente a los metales. Asimismo, este proceso de encapsulamiento podría ser el causante de que las AgNPs más pequeñas estén en realidad inmersas en la matriz del óxido soporte en vez de estar en la superficie, lo cual no puede ser discriminado a partir de las fotografías. El encapsulamiento es un fenómeno no deseado porque implica la pérdida de las propiedades del metal noble en la NE. Para minimizar este fenómeno, una posibilidad sería disminuir el pH del medio, haciéndolo menos agresivo; sin embargo, esto implica desfavorecer la precipitación del Ag_2O y en consecuencia, ralentizar el proceso global. Este aspecto se retomará en la **sección 4.2.3** en la cual se planteará otra alternativa para desfavorecer la disolución/reprecipitación del SiO_2 .

4.2.2.5 Efecto de la Temperatura en el Decorado

En el capítulo 3, se analizó el efecto de la temperatura sobre la reacción de descomposición del Ag_2O para la formación de AgNPs en ausencia de partículas sustrato. Los resultados permitieron concluir que la reacción de descomposición del Ag_2O en medio acuoso se acelera con la temperatura. Así, esta variable puede ser empleada con el objeto de acelerar el proceso general de nucleación heterogénea-descomposición sobre el sustrato.

En la **Figura 4.13.A** se muestran los espectros de extinción resultantes de la incubación de dos mezclas reactivas con TiO_2MPs de idéntica composición química pero con distintas condiciones de activación. El espectro que resulta de la incubación a temperatura ambiente presenta un hombro centrado aproximadamente en 500 nm, mientras que el perfil de extinción de la mezcla reactiva que fue incubada a mayor temperatura presenta múltiples picos definidos alrededor de 300 y 400 nm. A temperatura ambiente, el resultado de la evolución espectral se asemeja a lo encontrado en las mezclas reactivas con TiO_2MPs mostradas anteriormente. Sin embargo, el perfil espectral obtenido a una temperatura de reacción mayor es diferente a los

anteriores. En este caso, se definen tres máximos de extinción ubicados a 280 nm, 331 nm y 398 nm. El pico observado a menor longitud de onda corresponde al perfil espectral propio de las TiO_2MPs , mientras que los dos picos restantes son cambios espectrales que se relacionan con el avance de la reacción de descomposición del Ag_2O . La posición de estos últimos picos sugiere la presencia de AgNPs no adheridas al sustrato como consecuencia de un proceso de nucleación homogénea del Ag_2O y su posterior descomposición.

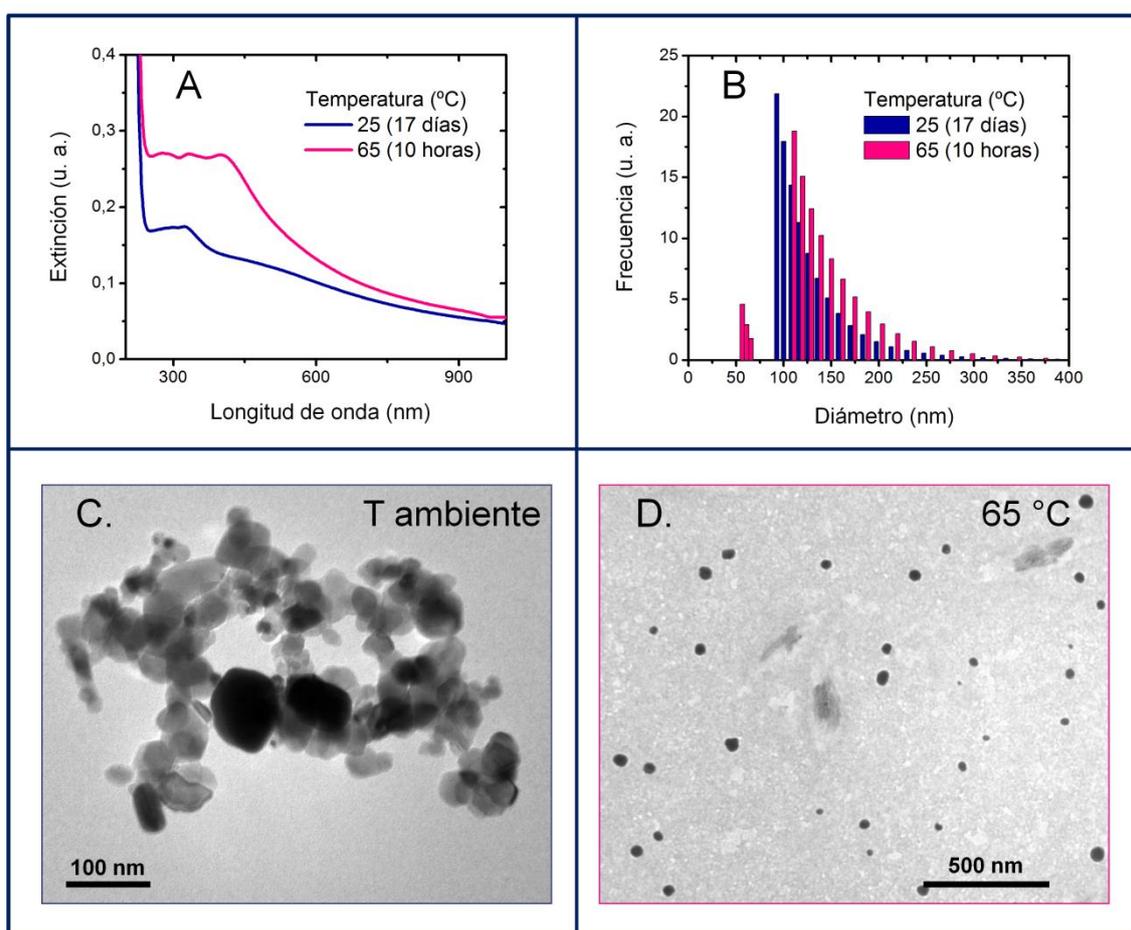


Figura 4.13. Resultados de la incubación de dos muestras de composición: AgNO_3 0,1 mM, NaOH 0,3 mM, NH_3 10 mM y TiO_2MPs 0,1 mM a: temperatura ambiente durante 17 días y 65 °C por 10 horas: **A.** Espectros UV-Visibles **B.** DLS. **C.** **D.** Imágenes TEM.

Para probar esta interpretación, ambas mezclas reactivas se analizaron con DLS y TEM. Los resultados de DLS, representados en la **Figura 4.13.B**, muestran que las distribuciones de tamaños de partículas son diferentes en

ambas muestras. La muestra incubada a temperatura ambiente muestra una distribución de tamaños comprendida entre 90 y 400 nm, mientras que la mezcla reactiva que fue calentada a 65 °C presenta dos poblaciones de partículas; una, con un tamaño medio de 62,5 nm y otra, con tamaños entre 110 y 400 nm. En ambos casos, la población de partículas de tamaños mayores puede corresponder tanto a TiO_2MPs como a NEs del tipo $\text{TiO}_2\text{MPs|AgNPs}$; ya que, como se analizó anteriormente, esta técnica no permite diferenciar estas poblaciones. Por otra parte, la población de partículas de tamaños menores no puede asociarse con TiO_2MPs ni con $\text{TiO}_2\text{MPs|AgNPs}$. Esta población puede, en principio, corresponder a AgNPs libres formadas por nucleación homogénea-descomposición de Ag_2O .

La **Figura 4.13.C** muestra una imagen TEM de la muestra incubada a temperatura ambiente. Se observan resultados similares a los mostrados anteriormente (**Figura 4.10 A y B**). Por otro lado, la muestra incubada a mayor temperatura muestra campos en los cuales se observan AgNPs no soportadas sobre las TiO_2MPs (**Figura 4.13.D**). Este resultado es consistente con la interpretación de que los picos del perfil espectral de esta muestra corresponden a RPS de las AgNPs formadas por la nucleación homogénea del Ag_2O y su posterior descomposición y también, con los resultados de DLS. El tamaño de las AgNPs observado por TEM es menor al determinado por DLS; esta diferencia se explica porque estas técnicas evalúan magnitudes no equivalentes: radio real y radio hidrodinámico, respectivamente (ver capítulo 2, **sección 2.1.6**).

Experimentos en similares condiciones empleando SiO_2MPs como partículas sustrato producen resultados semejantes. La curva azul del espectro UV-Visible de la **Figura 4.14.A** corresponde a la condición espectral inicial de una mezcla reactiva conteniendo SiO_2MPs luego del homogeneizado de los reactantes. El perfil espectral de la muestra luego de su calentamiento se caracteriza por presentar un pico a 417 nm. En la **Figura 4.14.B** se muestra la distribución de tamaños de partículas obtenida por DLS. La aparición de una población de partículas con un tamaño medio de 25 nm indica claramente el

avance de un proceso de precipitación homogénea del Ag_2O seguido de descomposición, resultado coincidente con el caso de TiO_2MPs .

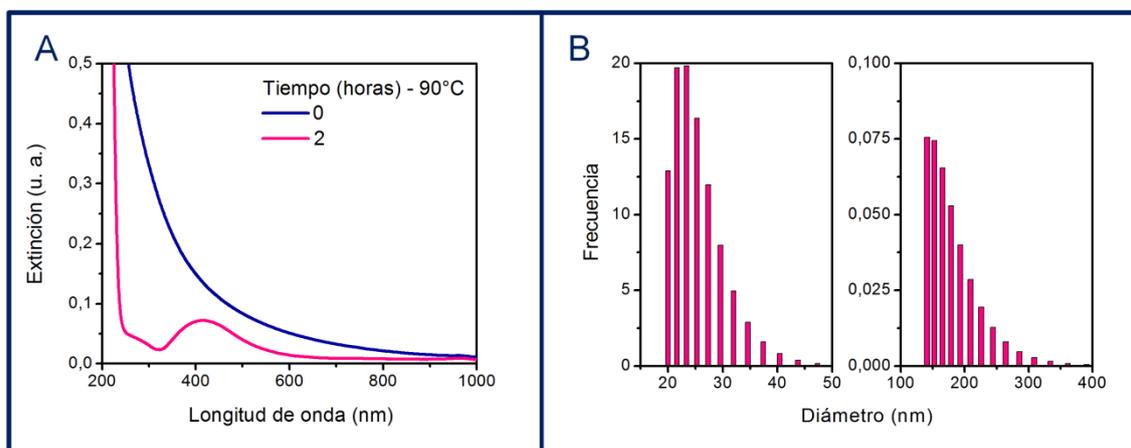


Figura 4.14. **A.** Espectros UV-Visible de una mezcla reactiva compuesta por AgNO_3 0,1 mM, NaOH 10 mM, NH_3 10 mM y $2,3 \times 10^{12}$ $\text{SiO}_2\text{MPs}/L_{\text{susp}}$: inicial, y luego de calentar. **B.** Distribución de tamaños de la muestra obtenida por DLS.

Así, estos estudios indican que el aumento de la temperatura de incubación acelera el proceso de descomposición del Ag_2O dando lugar a la obtención de mezclas de productos: OMPs, OMPs|AgNPs y AgNPs. Este último aspecto está relacionado a la falta de selectividad con la que ocurre el proceso de precipitación del Ag_2O en estas condiciones. El empleo del calentamiento no resulta entonces recomendable para la producción de NEs híbridas. En consecuencia, es preciso continuar la búsqueda de condiciones experimentales que permitan disminuir los tiempos de reacción generando la menor cantidad posible de subproducto: AgNPs provenientes del proceso de nucleación homogénea.

4.2.3 Decorado en Medios Mixtos Acetona:Agua

En medio acuoso, las altas concentraciones de álcali se emplean con el propósito de desplazar hacia productos la posición de equilibrio de la reacción de precipitación del Ag_2O , favoreciendo su formación y, en consecuencia, su subsiguiente descomposición térmica. En apartados anteriores, las imágenes de microscopía TEM de NEs del tipo $\text{SiO}_2\text{MPs}|AgNPs$ revelaron que,

paralelamente al proceso de decorado, tiene lugar la disolución/reprecipitación del SiO_2 generando el encapsulamiento de las AgNPs adheridas. Para minimizar este efecto es preciso disminuir la concentración de base en el medio acuoso, cambio que a su vez implica ralentizar la precipitación heterogénea del Ag_2O sobre la superficie del sustrato, disminuyendo consecuentemente la velocidad del proceso global. Una alternativa para disminuir la concentración de base sin desfavorecer la precipitación del Ag_2O consiste en disminuir la polaridad del medio para restarle estabilidad a las especies iónicas solubles y favorecer la precipitación. Los estudios realizados sobre la reacción de descomposición de Ag_2O en medios mixtos en ausencia de partículas sustrato mostraron que cuando se emplea acetona como so-solvente se obtienen mayores rendimientos de síntesis y mayor velocidad del proceso global de producción de AgNPs comparado con el medio acuoso puro (capítulo 3). Asimismo, el cambio de la relación acetona:agua permite favorecer diferentes procesos: nucleación homogénea y/o crecimiento de las AgNPs formadas. A partir de este conocimiento, se seleccionaron condiciones para llevar a cabo el proceso de decorado de sustratos, de manera de desfavorecer la nucleación homogénea y, consecuentemente, fomentar la nucleación heterogénea sobre el óxido soporte. En particular, se eligió la relación 90:10 acetona:agua, condición en la cual, en ausencia de partículas sustrato, predomina mayormente el crecimiento de las AgNPs luego de una breve nucleación. Este último aspecto permitiría lograr cubrimientos uniformes de la superficie de las MPs sustrato. Asimismo, se trabajó con altas concentraciones de NH_3 para minimizar aún más la nucleación homogénea del Ag_2O , ya que por su rol acomplejante permite el control gradual de la precipitación del Ag_2O .

4.2.3.1 Resultados del Decorado de SiO_2 MPs

La **Figura 4.15.A** muestra la evolución espectral de la mezcla reactiva preparada en un medio acetona:agua 90:10.

El espectro inicial (línea azul claro) presenta las características ópticas de las SiO_2 MPs similares a las ya discutidas (**Figura 4.11** línea negra,

Figura 4.14.A línea azul). Con el transcurso del tiempo de incubación, se observan cambios graduales en los perfiles, cuya interpretación particular resulta compleja. A los 13 días (312 horas) de reacción (línea turquesa) se definen hombros en el perfil espectral, lo que guarda similitud con experimentos anteriores. No obstante, el aspecto más sobresaliente es la presencia de los diversos cambios espectrales ya que pueden implicar nuevamente al avance de la reacción de descomposición del Ag_2O . En la **Figura 4.15.B**, la imagen muestra NEs que exhiben diferencias de contrastes que permiten identificar sin lugar a dudas la distribución de los distintos materiales. Pueden observarse claramente las esferas de contraste medio correspondientes a las SiO_2MPs y zonas de mayor contraste que pueden corresponder a núcleos de Ag adheridos a la superficie del sustrato. Esta interpretación tiene fundamento en algunas características que diferencian morfológicamente al Ag_2O y a las AgNPs. El Ag_2O se puede obtener por precipitación acuosa como sólido estable a bajas temperaturas ($T < 2^\circ\text{C}$) y forma cristales caracterizados por bordes agudos, estructura laminar y caras bien definidas (ver **apéndice A.1**); mientras que las AgNPs generadas mediante su descomposición térmica en ambientes gaseosos presentan morfología esferoidal (ver **apéndice A.1**) [79]. Estas características nos permiten afirmar que el decorado de las SiO_2MPs resultó efectivo produciendo NEs híbridas $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$.

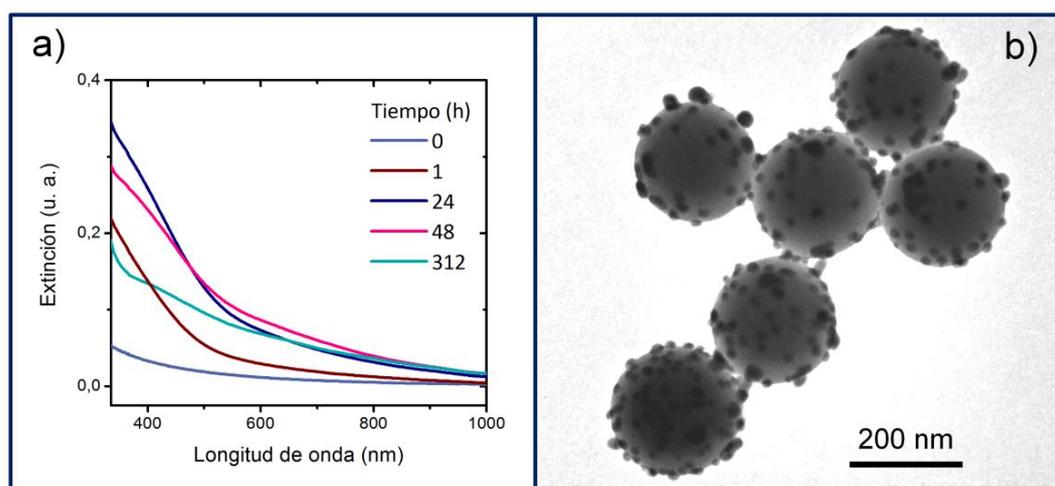


Figura 4.15. A. Evolución espectral correspondiente a la incubación a temperatura ambiente de una mezcla reactiva compuesta por AgNO_3 0,1 mM, NaOH 0,2 mM, NH_3 20 mM y $2,3 \times 10^{12}$ $\text{SiO}_2\text{MPs}/L_{\text{susp}}$ en acetona:agua 90:10. **B.** Imagen TEM de la muestra obtenida luego de 8 días de incubación.

A partir de la comparación de las micrografías TEM de NEs producidas en medios mixtos acetona:agua (**Figura 4.15.B**) con las obtenidas en medio acuoso (**Figura 4.12**) pueden remarcarse algunas diferencias. Las modificaciones en el proceso de síntesis permitieron reducir notablemente la disolución/reprecipitación de la SiO_2 que ocasiona el encapsulamiento de las AgNPs en la superficie del sustrato. Así, se producen AgNPs con superficie descubierta, un aspecto positivo desde el punto de vista de sus potenciales aplicaciones. Por otra parte, en la micrografía de la **Figura 4.15.B** (al igual que en otros campos no mostrados) no se observan AgNPs que den cuenta de un proceso de nucleación homogénea apreciable. Las AgNPs obtenidas tienen un tamaño promedio de 25 nm y el cubrimiento de la superficie del óxido que se obtiene es muy uniforme.

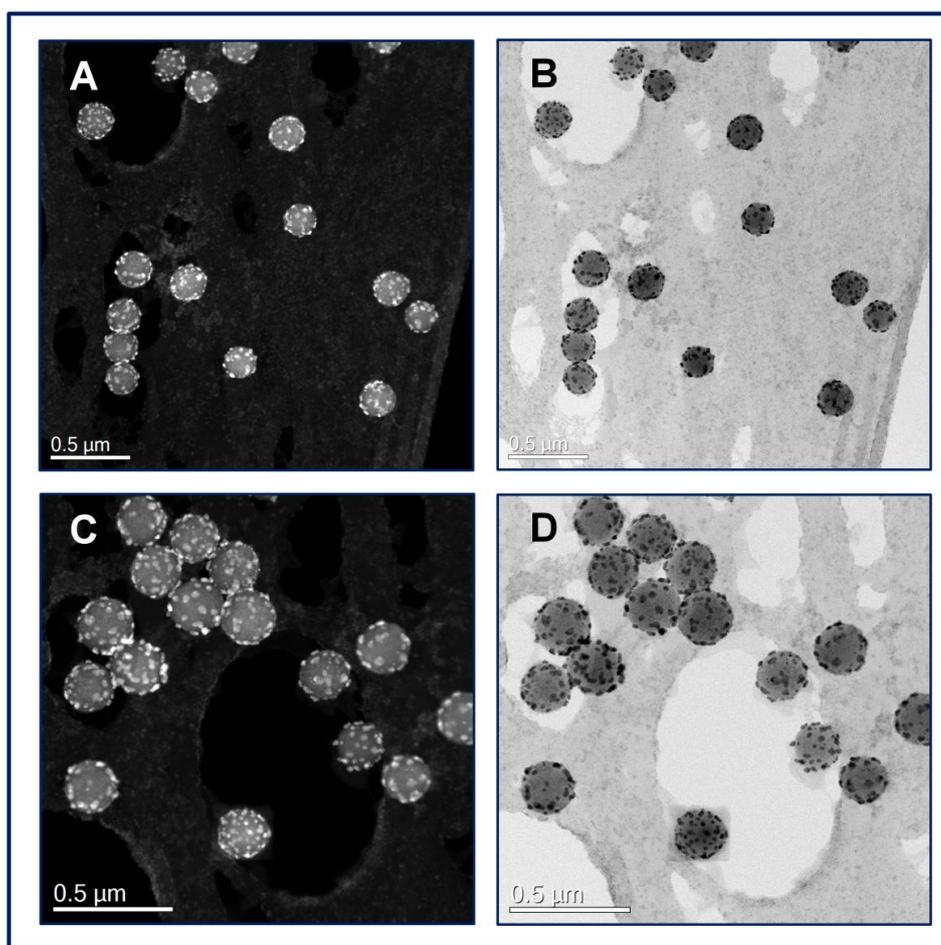


Figura 4.16. Imágenes de STEM de resolución atómica de distintos campos de la muestra tomadas con detector de campo oscuro (**A y C**) y de campo claro (**B y D**) luego de 8 días de incubación a temperatura ambiente.

A partir de este logro en el proceso de síntesis y con el objeto de obtener mayor información sobre las NEs sintetizadas, se llevó a cabo una caracterización más completa de la muestra.

En la **Figura 4.16** se muestran imágenes de distintos campos de la muestra en estudio obtenidas con STEM de resolución atómica con modalidad de campo oscuro (**Figura 4.16.A y C**) y de campo claro (**Figura 4.16.B y D**). Para el caso del detector de campo oscuro, las zonas más brillantes indican la distribución de los elementos de mayor número atómico en la muestra o bien, zonas con mayor densidad de material. Contrariamente, estas zonas se observan menos brillantes cuando se emplea un detector de campo claro. De esta manera, en los diferentes campos de la muestra se observa que todas las partículas sustrato SiO_2 MPs (contraste intermedio) se encuentran decoradas con AgNPs. Puede apreciarse que la decoración presenta una distribución homogénea en la superficie de las MPs sustrato. Asimismo, se observa una gran similitud en el grado de decorado entre diversas NEs.

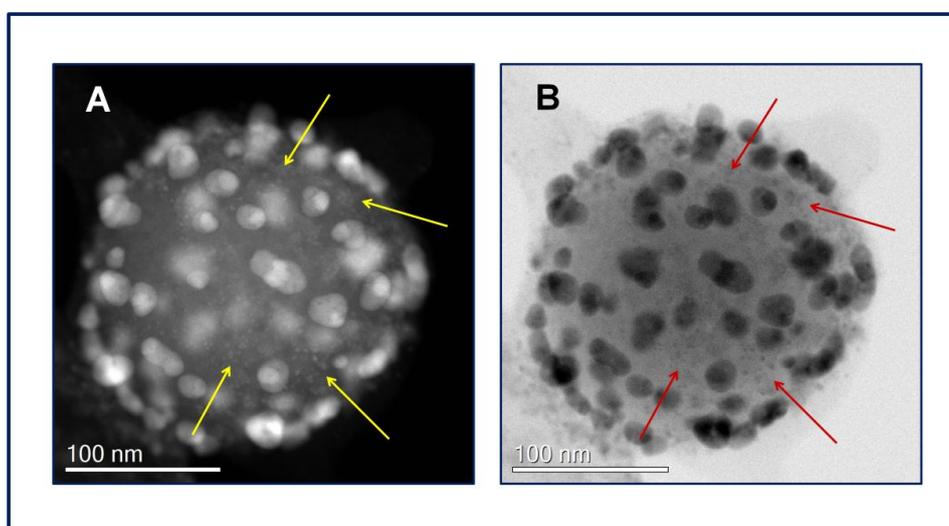


Figura 4.17. Imagen STEM de resolución atómica de una única NEs del tipo SiO_2 MPs|AgNPs por campo oscuro (**A**) y campo claro (**B**).

La observación de una única NE en alta magnificación (**Figura 17 A y B**), posibilita distinguir AgNPs más pequeñas (indicadas en las figuras con flechas) que los característicos núcleos de 20 nm. Estos pequeños núcleos de Ag se encuentran distribuidos uniformemente sobre la superficie de la MP sustrato indicando que el cubrimiento es abundante.

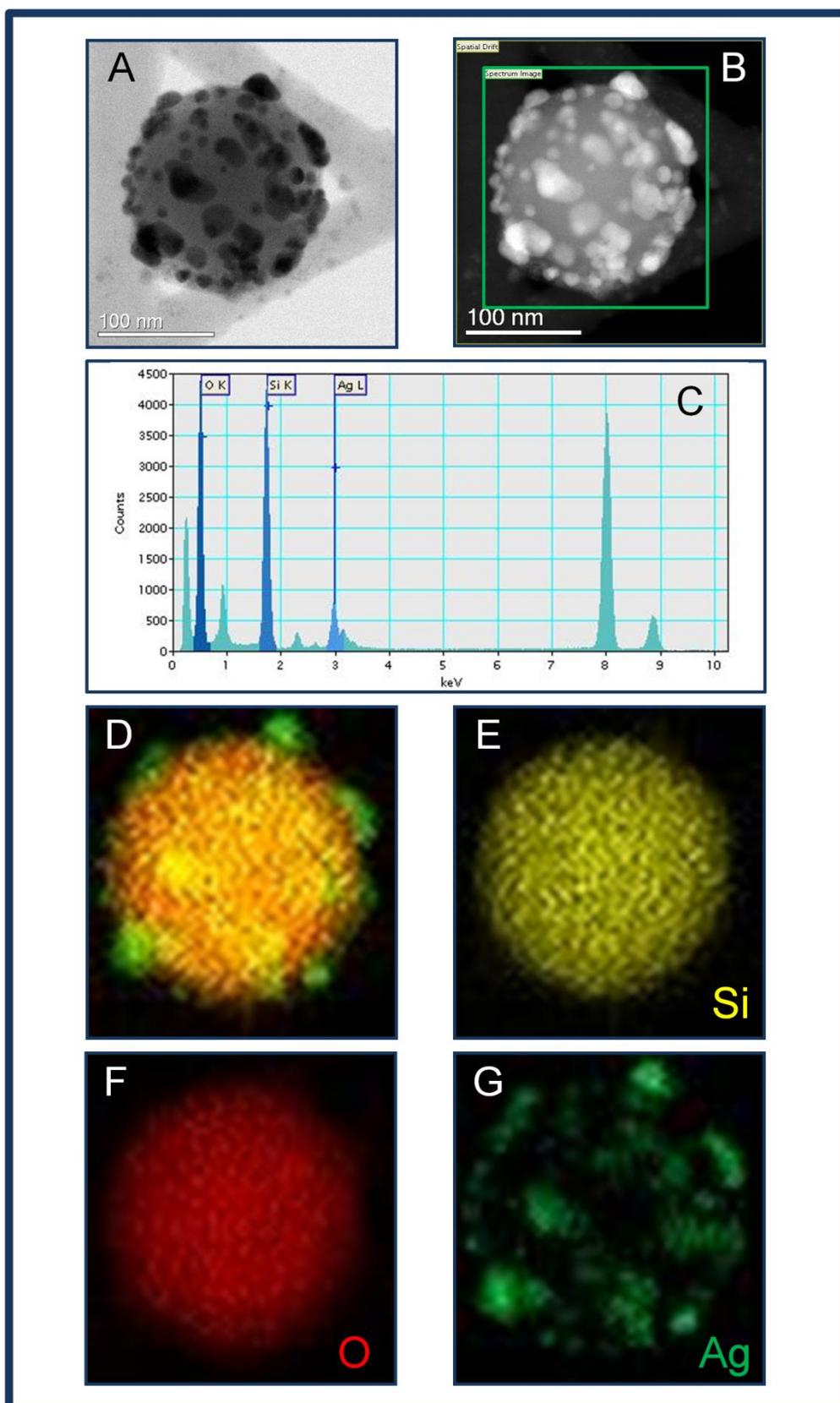


Figura 4.18. Imagen STEM de resolución atómica de una única NE por campo oscuro (A) y campo claro (B). C. Espectro de EDS. Mapeo elemental por EDS: D. todos los elementos componentes, E. silicio, F. oxígeno, y G. plata.

La distribución elemental de una NE se obtiene registrando las señales de rayos X (EDS), técnica que puede llevarse a cabo en el mismo STEM con el que se registraron las imágenes anteriores. En base a lo que se discutió sobre los procesos que ocurren durante la síntesis de estas NEs, se espera que la composición elemental de cada NE sea O, Si y Ag. En la **Figura 4.18 A y B** se muestran imágenes de una NE aislada nuevamente. En la parte C se observa el espectro de rayos X colectado de la zona delimitada por el cuadro verde de la **Figura 4.18.B**. En el espectro se destacan las señales indicativas de la presencia de los 3 elementos esperados (O, Si y Ag). La **Figura 4.18.D** muestra la distribución espacial de los 3 elementos presentes en la NE en simultáneo. Una observación cualitativa permite identificar la partícula sustrato (SiO_2MP) de color naranja que resulta de combinar los colores asignados a Si y a O (amarillo y rojo, respectivamente); mientras que las zonas enriquecidas con plata se destacan en color verde. Más allá del efecto cromáticamente llamativo de esta representación, la distribución elemental se ilustra mejor tomando la distribución espacial de cada elemento por separado. Así, en las imágenes **E**, **F** y **G** se muestran las distribuciones de Si, O y Ag respectivamente. Los elementos Si y O están distribuidos homogéneamente definiendo un patrón circular representativo de la sección bidimensional de la morfología de la SiO_2MP soporte. Por el contrario, el material Ag exhibe una distribución heterogénea que reproduce el patrón de los puntos de mayor contraste de las imágenes de STEM de la NE. Este análisis permite confirmar claramente la presencia de Ag depositada como NPs esféricas sobre las SiO_2MPs .

Se caracterizó también la distribución de los átomos en las AgNPs por STEM de resolución atómica. En la **Figura 4.19** se muestran imágenes de campo oscuro de SiO_2MPs |AgNPs para magnificaciones crecientes (secuencia **A**, **B** y **C**). La imagen **A** muestra un grupo de NEs, por aumento de la magnificación se obtiene la imagen de una NE aislada (**B**). Un nuevo aumento de la magnificación permite la observación en detalle de una AgNP sobre la superficie de la SiO_2MP (**C**). La figura **D** es una imagen de la misma región que la mostrada en **C** pero registrada con campo claro. En este caso, es posible visualizar más claramente los átomos de Ag que forman a la AgNP debido a

que en la configuración de campo claro se recolecta una señal de mayor intensidad (ver capítulo 2, **sección 2.1.5.4**).

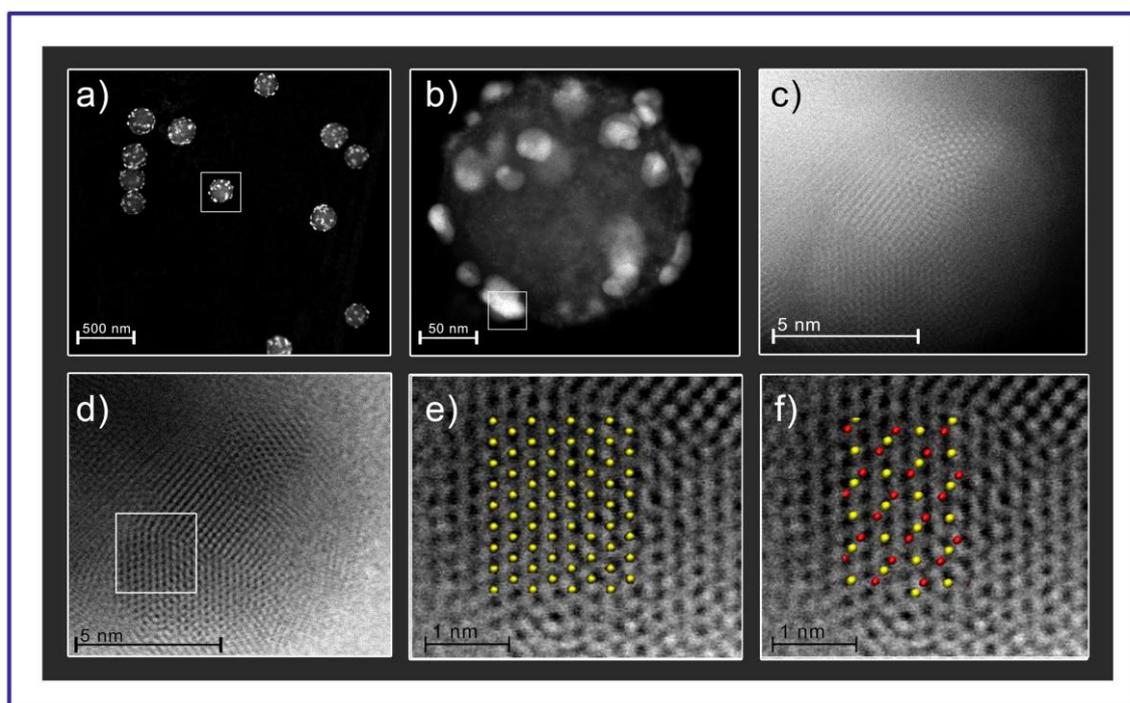


Figura 4.19. Imágenes STEM de resolución atómica de campo oscuro de la muestra (a), una NE (b) y una única AgNP (c). d) Imagen de campo claro de la AgNP mostrada en c y su magnificación con la superposición de un modelo e esferas de la estructura cristalina de: e) Ag metálica (cúbica centrada en las caras, parámetro de red: 4,08 Å); y f) Ag₂O (parámetro de red: 4,72 Å).

Al observar meticulosamente las posiciones de los átomos se encuentra que las AgNPs sintetizadas son nanomateriales cristalinos ya que la ubicación de los átomos es definida y tiene un ordenamiento de largo alcance. Las imágenes de las **Figuras 4.19 E y F** son la ampliación de la región delimitada por un recuadro en la imagen **D**. Las zonas más oscuras de las imágenes **E y F** indican la posición de los átomos de plata. Sobre estas imágenes se superponen las representaciones de las estructuras cristalinas de Ag metálica (**E**) y del Ag₂O (**F**) empleando esferas de distintos colores: amarillo para átomos de plata en ambas estructuras y rojo para los átomos de oxígeno del Ag₂O. Esta comparación revela una gran similitud entre los puntos de mayor contraste de la imagen real (átomos) con el patrón de esferas del cristal de plata metálica. Para la superposición de la estructura correspondiente al Ag₂O,

los puntos de mayor contraste de la imagen real tienen coincidencia solamente parcial con las esferas de plata de la representación (puntos amarillos) indicando que esta estructura propuesta no describe adecuadamente la distribución atómica real. Este análisis confirma una vez más la presencia de Ag^0 sobre la superficie de la SiO_2MPs .

4.2.3.2 Estudios del Tiempo de Reacción del Proceso de Decorado

A fin de describir los resultados que se muestran a continuación es preciso indicar que la caracterización presentada en la sección anterior, se llevó a cabo a partir del momento en el cual los espectros UV-Visibles de las mezclas reactivas exhibían cambios apreciables indicativos del avance del proceso de decorado. Por ejemplo en la **Figura 4.14.A** el perfil espectral encontrado para 13 días de incubación (línea turquesa) es evidencia de un avance favorable del proceso de decoración. Si bien las imágenes subsiguientes no corresponden a la misma muestra, la caracterización se llevó a cabo también luego de disponer de este tipo de evidencias. Este procedimiento resultó estratégico ya que durante gran parte del desarrollo de esta tesis doctoral la disponibilidad de microscopios electrónicos se vio limitada. Cuando se presentó la oportunidad de acceder a los microscopios electrónicos de manera rutinaria, se registraron imágenes de las muestras a tiempos más cortos que los correspondientes a las evidencias espectrales.

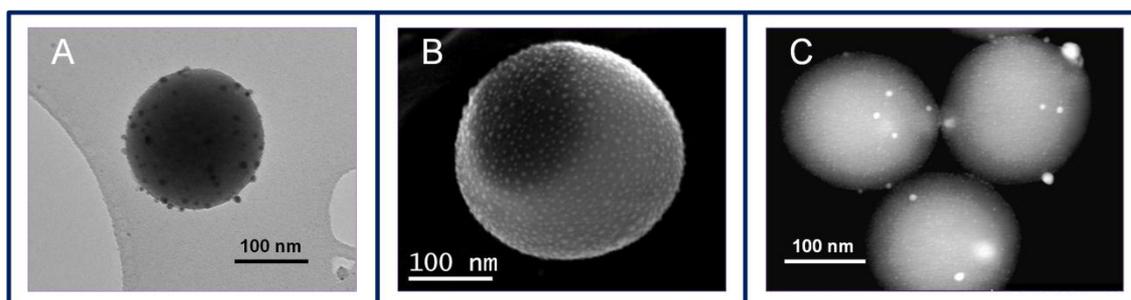


Figura 4.20. Imágenes de $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$ resultantes de la incubación durante 1 día a temperatura ambiente de una mezcla reactiva compuesta por AgNO_3 0,1 mM, NaOH 0,2 mM, NH_3 20 mM y $2,3 \times 10^{12}$ $\text{SiO}_2\text{MPs}/\text{L}_{\text{susp}}$ en acetona:agua 90:10, obtenidas por: TEM (A) y STEM (detector de electrones secundarios) (B) y campo oscuro (C).

Estos experimentos mostraron que, efectivamente, el proceso de precipitación heterogénea del Ag_2O y su descomposición ya habían tenido lugar. Así, la **Figura 4.20** muestra imágenes TEM de muestras incubadas durante sólo un día de reacción en condiciones experimentales comparables a las empleadas en los experimentos mostrados en la sección anterior. Se observa el mismo patrón de contrastes ya analizado dando cuenta de la formación de NEs híbridas del tipo $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$. Un aspecto destacable es que el tamaño de los núcleos luego de este tiempo de incubación es menor al que se obtiene a mayores tiempos de reacción (**Figuras 4.17**). Esto sumado al hecho de que la densidad superficial de AgNPs depositadas es comparable a la observada a tiempos de maduración más largos evidencia un proceso de crecimiento de los núcleos de AgNPs. Este crecimiento podría avanzar por deposición de Ag_2O sobre la superficie de los núcleos de Ag ya formados y su subsiguiente descomposición térmica.

4.2.3.3 Otros Sustratos

Habiendo probado que la implementación de nuevas condiciones experimentales en el proceso de decorado indujo cambios favorables en el producto obtenido, se emplearon condiciones similares para el decorado de otros sustratos a fin de producir distintos tipos de NEs expandiendo la variedad de potenciales aplicaciones. Así, se llevaron a cabo experimentos con: TiO_2MPs comerciales (tipo polvo), SiO_2MPs comerciales de 10-40 μm , SiO_2MPs comerciales de 0,2-0,3 μm y micropartículas de hidroxiapatita comerciales (HApMPs, tipo polvo).

4.2.3.3.1 Decorado de TiO₂MPs Comerciales

En la **Figura 4.21.A** se muestra la evolución espectral de una mezcla reactiva conteniendo TiO₂MPs. A los 2 días de reacción el perfil espectral presenta una meseta entre 350 y 700 nm aproximadamente, la cual da cuenta del avance de la reacción de precipitación-descomposición del Ag₂O. En la **Figura 4.21.B** se muestra una micrografía TEM en la que pueden visualizarse AgNPs adheridas a la superficie de las TiO₂MPs sustrato.

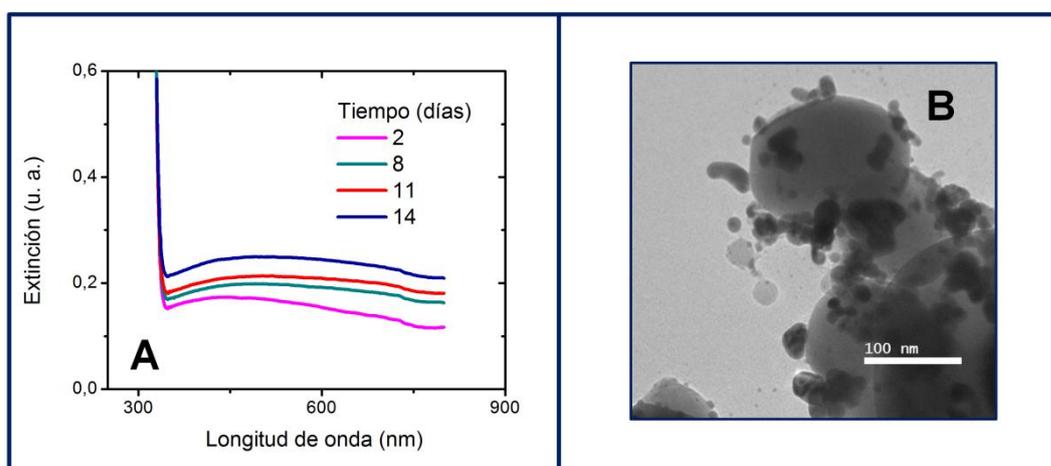


Figura 4.21. A. Evolución espectral de una mezcla reactiva (0,1 mM de AgNO₃, 0,2 mM NaOH, 20 mM de NH₃ y 0,2 mM TiO₂MPs) incubada en un medio acetona:agua 90:10 a temperatura ambiente. **B.** Imagen TEM de la mezcla reactiva a los 2 días de incubación.

En la **Figura 4.22** se muestran imágenes TEM de diferentes campos obtenidas a los 11 días de incubación. El decorado en estas imágenes es más homogéneo que para el caso de 2 días de reacción (**Figura 4.21.B**). Estos resultados indican que mayores tiempos de incubación pueden tener incidencia en el grado de cubrimiento de la partícula sustrato así como dar lugar al crecimiento de las AgNPs. Lo encontrado en este caso resulta muy similar a lo que se observa para el caso de SiO₂MPs esféricas sintetizadas en los experimentos llevados a cabo a diferentes tiempos de incubación: 8 días (**Figura 4.15.B**) y 1 día (**Figura 4.20**).

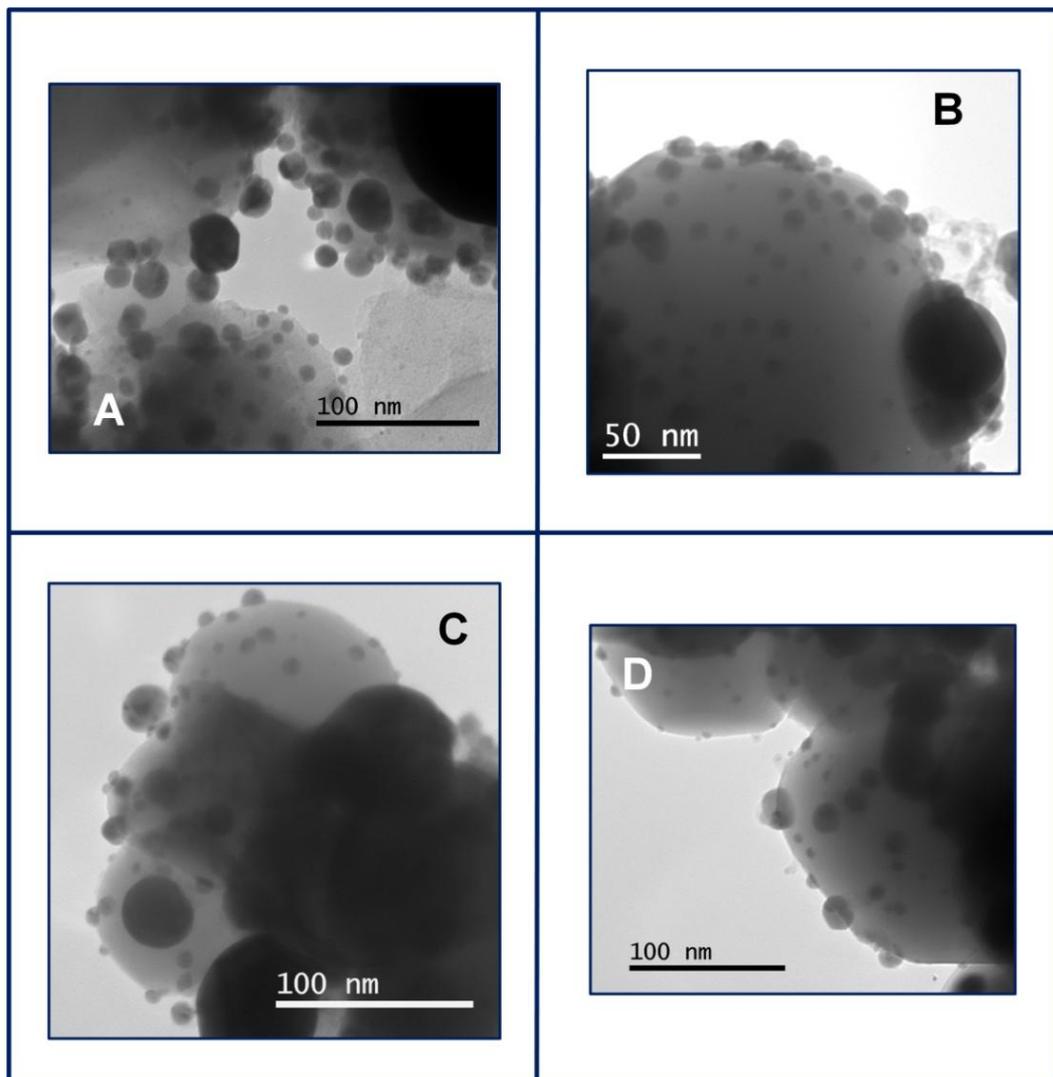


Figura 4.22. Imágenes TEM de la mezcla reactiva de la **Figura 4.21** a los 11 días de incubación a temperatura ambiente.

4.2.3.3.2 Decorado de SiO₂MPs Comerciales

Se estudió el proceso de decoración para partículas sustrato de SiO₂ comerciales, las cuales difieren morfológicamente de las SiO₂MPs ya utilizadas. El propósito de estos estudios es analizar si el proceso de decorado tiene lugar en estos sustratos comerciales.

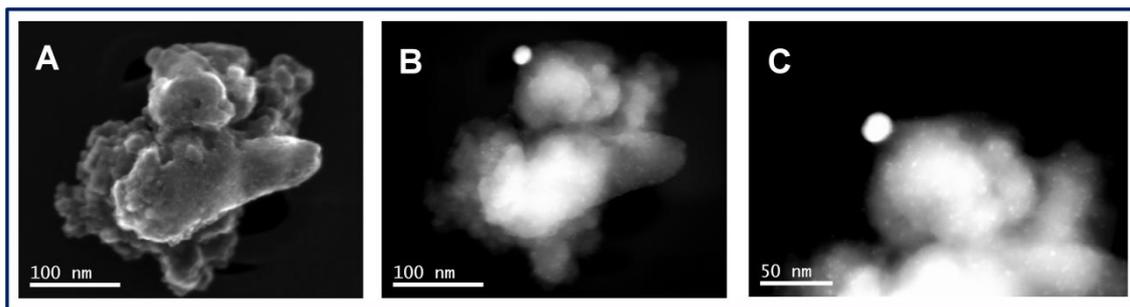


Figura 4.23. Imágenes de STEM de SiO₂MPs|AgNPs obtenidas a partir de una mezcla reactiva AgNO₃ 0,1 mM, NaHO 0,2 mM, NH₃ 20 mM y SiO₂MPs (10-40 μm) 10,2 mM incubada en un medio acetona:agua 90:10 a temperatura ambiente durante 2 días.

La **Figura 4.23.A** presenta una imagen de STEM con detector de electrones secundarios de la mezcla reactiva obtenida en estas condiciones; se visualizan débilmente puntos sobresalientes de la estructura sustrato. Una mejor visualización se obtiene utilizando el detector de campo oscuro (**Figura 4.23.B**). Los puntos de mayor brillo corresponden a zonas de elementos con mayor número atómico, en este caso, Ag. En la **Figura 4.23.C** se muestra un acercamiento a la misma imagen con el detector de campo oscuro para observar con mayor precisión las AgNPs.

A continuación, se muestran los resultados de una mezcla reactiva con SiO₂MPs comerciales de 0,2-0,3 μm. En la **Figura 4.24** se muestran micrografías HRTEM de la muestra incrementando la magnificación (A, B, C y D respectivamente). En la imagen **D**, la magnificación es suficiente como para visualizar la distribución atómica de una AgNP localizada en la superficie del sustrato.

Estos resultados muestran que el método propuesto también permite el proceso de decorado de la superficie de sustratos de SiO₂ comerciales sin presentar diferencias notables en relación a lo observado con las SiO₂MPs sintetizadas en el laboratorio.

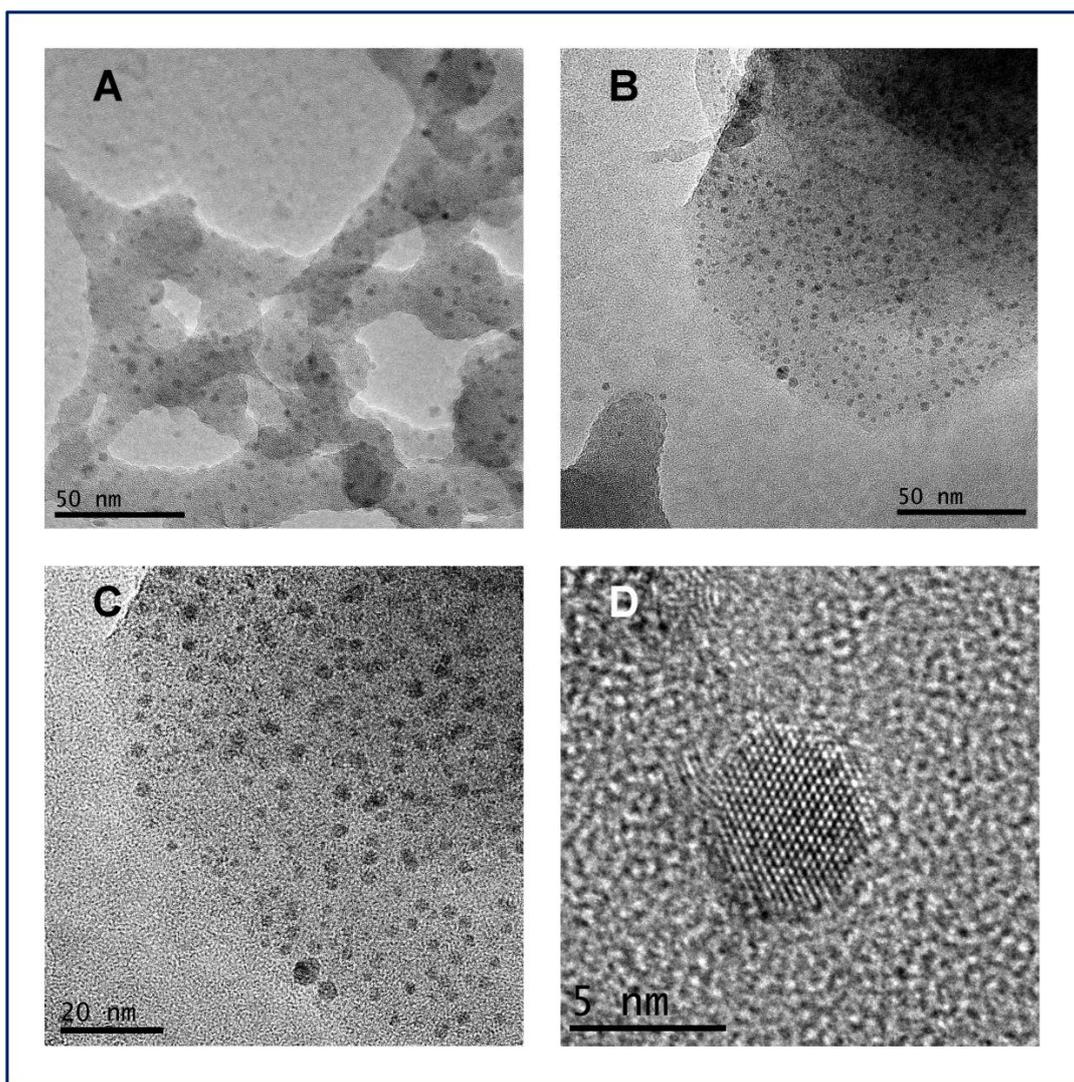


Figura 4.24. Micrografías de HRTEM obtenidas luego de la incubación a temperatura ambiente durante 3 días de una mezcla reactiva formada por 0,1 mM de AgNO_3 , 0,2 mM NaOH , 20 mM de NH_3 y 4,5 mM de SiO_2 MPs comerciales de 0,2-0,3 μm en un medio acetona:agua 90:10.

4.2.3.3 Decorado de HApMPs Comerciales

La HAp resulta un material sustrato de interés para el testeado del método de decorado desarrollado en el presente trabajo, dadas sus difundidas aplicaciones en el área de salud. Su fórmula química puede escribirse como $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, de acuerdo a la fórmula mínima por celda unidad, siendo un compuesto de naturaleza iónica. Si bien este material no pertenece a la familia de los óxidos, también resulta dificultoso lograr la deposición de un material

metálico sobre este tipo de superficie. Así, empleando la estrategia planteada se esperan resultados similares a los encontrados en el caso de SiO_2 y TiO_2 .

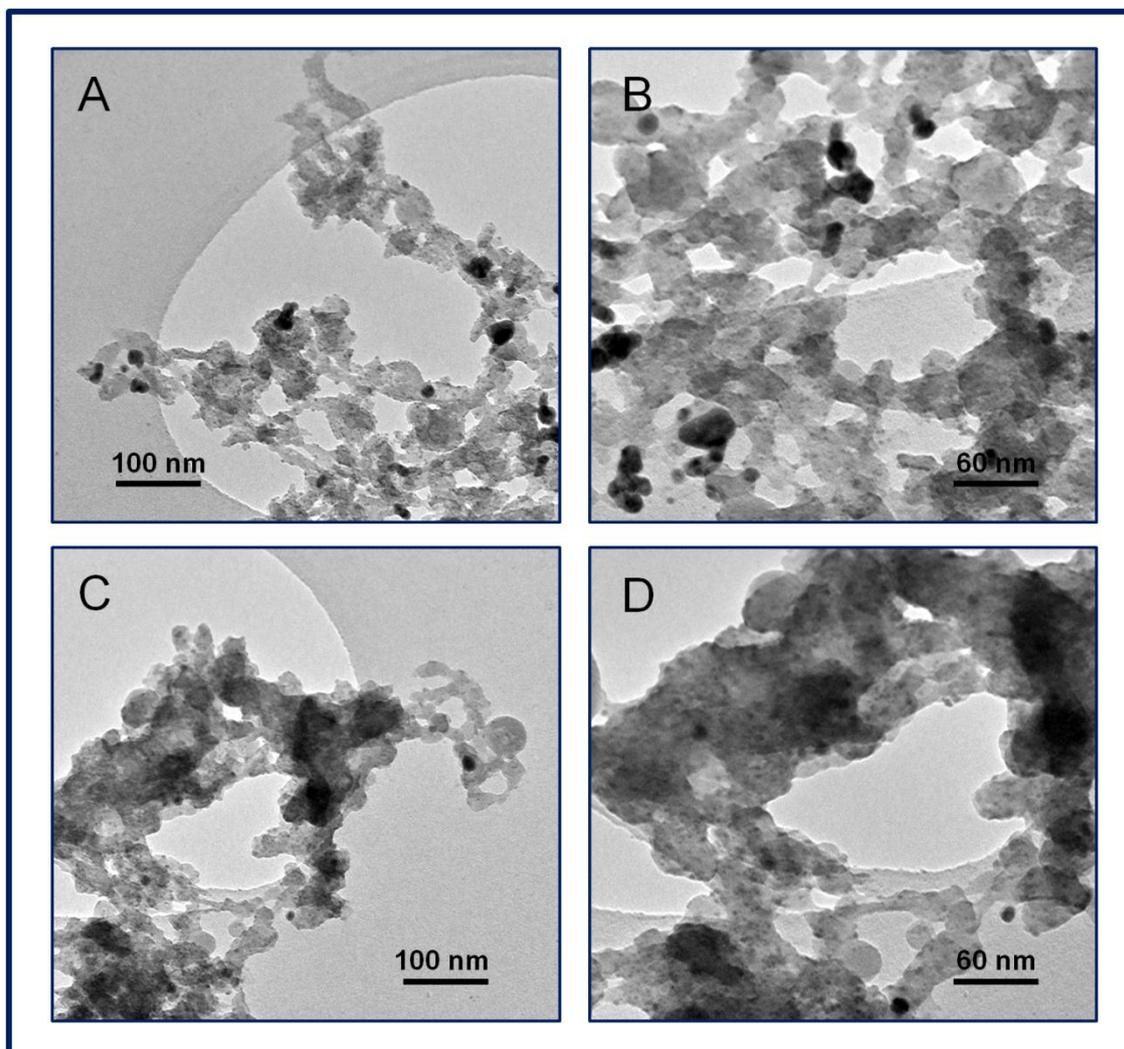


Figura 4.25. Distintas imágenes TEM de la muestra (0,1 mM de AgNO_3 , 0,2 mM de NaOH , 20 mM de NH_3 y 0,074 mM de HApMPs) incubada en un medio acetona:agua 90:10 a temperatura ambiente durante 1 día de reacción.

En la **Figura 4.25** se muestran imágenes de TEM de la muestra que resulta del empleo de HAp comercial. En los distintos campos pueden observarse AgNPs decorando a las HApMPs, indicando un decorado efectivo de este tipo de sustrato mediante el método desarrollado.

4.2.4 Aplicaciones: SERS

Con el objeto de explorar la posibilidad de utilizar las $\text{SiO}_2\text{MPs|AgNPs}$ como sondas para incremento Raman se caracteriza la influencia de las NEs sobre el espectro de rodamina 6G.

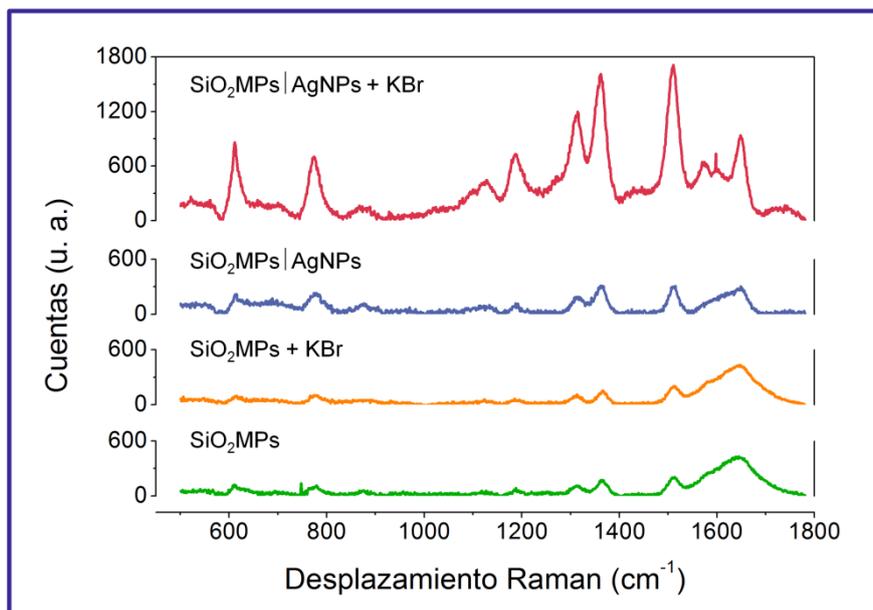


Figura 4.26. Espectros Raman de rodamina 6G en concentración $50 \mu\text{M}$ en presencia de $\text{SiO}_2\text{MPs|AgNPs}$ y de SiO_2MPs no decoradas bajo diferentes condiciones de fuerza iónica (dadas por soluciones de KBr).

La **Figura 4.26** muestra los espectros Raman de rodamina 6G en suspensiones que contienen SiO_2MPs (control) o $\text{SiO}_2\text{MPs|AgNPs}$ en diferentes condiciones de fuerza iónica. Como era de esperar para un sustrato como SiO_2MPs sin importantes propiedades SERS, no se observan cambios notables en el espectro Raman de la rodamina 6G, cuando las partículas se encuentran dispersas o agregadas (líneas verde y naranja). En presencia de $\text{SiO}_2\text{MPs|AgNPs}$ dispersas (líneas azul) no se observan cambios apreciables en el perfil espectral de la rodamina, probablemente debido a que la cantidad de AgNPs adheridas en cada NEs no es suficiente como para producir un efecto de incremento superficial, o bien a que la cantidad de NEs presentes por unidad de volumen de solución es pequeña. Sin embargo, la adición de KBr

produce la agregación de las $\text{SiO}_2\text{MPs|AgNPs}$ y el espectro Raman resulta incrementado, probablemente relacionado a la generación de *hot-spots* en las NEs agregadas [80–82]. Este comportamiento SERS, aun cuando el incremento obtenido sea pequeño, es interesante porque prueba una vez más la presencia de un material plasmónico en las NEs, Ag metálica.

4.3 Conclusiones

En base a conceptos de fisicoquímica (nucleación homogénea, heterogénea, adhesión entre materiales, etc.) y el conocimiento de la termolabilidad del Ag_2O se elaboró un método de síntesis para producir AgNPs directamente adheridas a un óxido soporte formando NEs híbridas (OMPs|AgNPs). Para esto se llevó a cabo la nucleación heterogénea de Ag_2O sobre las OMPs seguida de su descomposición térmica.

En medio acuoso, se obtuvieron TiO_2MPs y SiO_2MPs decoradas con AgNPs, observándose también, bajo ciertas condiciones, AgNPs co-suspendidas que resultan de la nucleación homogénea del Ag_2O seguida por su descomposición térmica. En este medio, el proceso de decorado avanza lentamente, requiere de altas concentraciones de álcali y se obtienen, en algunos casos, AgNPs encapsuladas por el material del sustrato. Por otra parte, la activación térmica da lugar a una mezcla de productos: OMPs, OMPs|AgNPs y AgNPs.

El proceso de decorado es difícil de identificar para sustratos con variedad de forma y tamaño (TiO_2MPs), no obstante, es revelado de modo concluyente empleando sustratos morfológicamente monodispersos como son las SiO_2MPs esféricas.

El tamaño de partícula de las SiO_2MPs comerciales difiere notablemente de lo informado por el fabricante, lo cual demuestra la importancia de utilizar sustratos sintetizados con morfologías controladas.

La nucleación heterogénea-descomposición del Ag_2O es un proceso acelerado mediante el empleo de medios mixtos acetona:agua, produciendo NEs del tipo OMPs|AgNPs formadas por AgNPs de tamaño controlado y con

distribución homogénea sobre la superficie del sustrato (TiO_2MPs , SiO_2MPs y HApMPs). El tamaño medio de los núcleos de Ag depositados puede ser controlado parcialmente mediante el tiempo de reacción. Asimismo, las condiciones experimentales empleadas en estos medios enriquecidos con agua permiten minimizar el fenómeno de encapsulamiento de las AgNPs que desactiva las propiedades derivadas de su superficie. Las NEs obtenidas pueden emplearse como sondas para SERS bajo condiciones adecuadas.

El método aquí desarrollado consiste de un único paso sintético de complejidad experimental mínima con bajos costos de implementación, aspectos que demuestran la simpleza de esta vía sintética con respecto a las disponibles en la literatura.

4.4 Bibliografía

- [1] H.-J. Freund, N. Nilius, T. Risse, S. Schauer mann, A fresh look at an old nano-technology: catalysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 8148–67.
- [2] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L.M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff, Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 5577.
- [3] G.A. Somorjai, A.M. Contreras, M. Montano, R.M. Rioux, Clusters, surfaces, and catalysis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 103 (2006) 10577–10583.
- [4] J.A. Kurzman, L.M. Misch, R. Seshadri, Chemistry of precious metal oxides relevant to heterogeneous catalysis., *Dalton Trans.* 42 (2013) 14653–67.
- [5] C. Langhammer, E.M. Larsson, Nanoplasmonic in situ spectroscopy for catalysis applications, *ACS Catal.* 2 (2012) 2036–2045.
- [6] A. Taketoshi, M. Haruta, Size and Structure Specificity in Catalysis by Gold Clusters, *Chem. Lett.* 43 (2014) 380–387.
- [7] F. Zaera, New challenges in heterogeneous catalysis for the 21st century, *Catal. Letters.* 142 (2012) 501–516.
- [8] M. Zahmakıran, S. Ozkar, Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals., *Nanoscale.* 3 (2011) 3462–3481.

- [9] H.U.I. Wang, D.W. Brandl, Plasmonic Nanostructures: Artificial Molecules, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 53–62.
- [10] M.R. Feaviour, E.R. Schofield, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, *Platin. Met. Rev.* 51 (2007) 42–44.
- [11] S. Liu, S.-Q. Bai, Y. Zheng, K.W. Shah, M.-Y. Han, Composite Metal-Oxide Nanocatalysts, *ChemCatChem.* 4 (2012) 1462–1484.
- [12] N. Phonthammachai, Z. Ziyee, G. Jun, H. Fan, T.J. White, Synthesis of High Performance Hydroxyapatite-Gold Catalysts for DO Oxidation, *Gold Bull.* (2008) 41–50.
- [13] C.S. Levin, J. Kundu, A. Barhoumi, N.J. Halas, Nanoshell-based substrates for surface enhanced spectroscopic detection of biomolecules, *Analyst.* 134 (2009) 1745–1750.
- [14] K. Naddafi, H. Jabbari, M. Chehrehei, Effect of Nanosilver Painting on Control of Hospital Air-Transmitted Microorganisms, *Iran. J. Environ. Heal. Sci. Eng.* 7 (2010) 223–228.
- [15] R. Senjen, I. Illuminati, Nano & Biocidal silver, *Friends of Earth.* (2009) 1–46.
- [16] S. Mei, H. Wang, W. Wang, L. Tong, H. Pan, C. Ruan, et al., Antibacterial effects and biocompatibility of titanium surfaces with graded silver incorporation in titania nanotubes, *Biomaterials.* 35 (2014) 4255–4265.
- [17] C.Y. Flores, C. Diaz, A. Rubert, G.A. Benítez, M.S. Moreno, M.A. Fernández Lorenzo de Mele, et al., Spontaneous adsorption of silver nanoparticles on Ti/TiO₂ surfaces. Antibacterial effect on *Pseudomonas aeruginosa*, *J. Colloid Interface Sci.* 350 (2010) 402–408.
- [18] J. Gallo, M. Holinka, C.S. Moucha, Antibacterial Surface Treatment for Orthopaedic Implants, 2014.
- [19] R. Kargupta, S. Bok, C.M. Darr, B.D. Crist, K. Gangopadhyay, S. Gangopadhyay, et al., Coatings and surface modifications imparting antimicrobial activity to orthopedic implants, *Wiley Interdiscip. Rev. Nanomedicine Nanobiotechnology.* 6 (2014) 475–495.
- [20] J.S. Lee, W.L. Murphy, Functionalizing Orthopedic Implants with Silver Nanoparticles to Treat Infection, *ORS 2012 Annu. Meet.* 0278 (2012).
- [21] C.-Y. Hsu, Application of Silver Nanoparticle-based Materials in Orthopedic Surgery, University of California, 2014.
- [22] R.M. Streicher, M. Schmidt, S. Fiorito, Nanosurfaces and nanostructures for artificial orthopedic implants, *Nanomedicine.* 2 (2007) 861–874.
- [23] M.J. Hajipour, K.M. Fromm, A.A. Ashkarran, D. Jimenez de Aberasturi, I.R. de Larramendi, T. Rojo, et al., Antibacterial properties of

- nanoparticles, *Trends Biotechnol.* 30 (2012) 499–511.
- [24] J.S. Kim, E. Kuk, K.N. Yu, J.-H. Kim, S.J. Park, H.J. Lee, et al., Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanomedicine.* 3 (2007) 95–101.
- [25] S. Egger, R.P. Lehmann, M.J. Height, M.J. Loessner, M. Schuppler, Antimicrobial properties of a novel silver-silica nanocomposite material, *Appl. Environ. Microbiol.* 75 (2009) 2973–2976.
- [26] S. Prabhu, E.K. Poulouse, Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects, *Int. Nano Lett.* 2 (2012) 32.
- [27] M. Rai, A. Yadav, A. Gade, Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 76–83.
- [28] K.K.Y. Wong, X. Liu, Silver nanoparticles—the real “silver bullet” in clinical medicine?, *Medchemcomm.* 1 (2010) 125.
- [29] J. Kim, J. Lee, S. Kwon, S. Jeong, Preparation of Biodegradable Polymer/Silver Nanoparticles Composite and Its Antibacterial Efficacy, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 1098–1102.
- [30] R.E. Estrada-Salas, H. Barrón, A.A. Valladares, M. José-Yacamán, Exploring the surface reactivity of Ag nanoparticles with antimicrobial activity: A DFT study, *Int. J. Quantum Chem.* 112 (2012) 3033–3038.
- [31] J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J.B. Kouri, J. Tapia Ramírez, et al., The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology.* 16 (2005) 2346–2353.
- [32] S. V. Dorozhkin, Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine, *Materials (Basel).* 2 (2009) 399–498.
- [33] S. Dorozhkin, Calcium Orthophosphate Cements and Concretes, *Materials (Basel).* 2 (2009) 221–291.
- [34] S. Dorozhkin, Medical Application of Calcium Orthophosphate Bioceramics, *Bio.* 1 (2011) 1–51.
- [35] M. Vukomanovi, I. Poljan, D. Uskokovi, The Growth of Silver Nanoparticles and Their Combination with Hydroxyapatite To Form Composites via a Sonochemical Approach, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 3802–3812.
- [36] C.S. Ciobanu, S.L. Iconaru, I. Pasuk, B.S. Vasile, A.R. Lupu, A. Hermenean, et al., Structural properties of silver doped hydroxyapatite and their biocompatibility, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 1395–1402.
- [37] N. Zhang, F. Xue, X. Yu, H. Zhou, E. Ding, Metal Fe³⁺ ions assisted synthesis of highly monodisperse Ag/SiO₂ nanohybrids and their

- antibacterial activity, *J. Alloys Compd.* 550 (2013) 209–215.
- [38] A. Ulatowska-Jarza, J. Pucińska, K. Wysocka-Król, I. Hołowacz, H. Podbielska, Nanotechnology for Biomedical Applications - Enhancement of Photodynamic Activity by Nanomaterials, *Bull. Polish Acad. Sci. Tech. Sci.* 59 (2011) 253–261.
- [39] X. Liu, Z. Liu, J. Lu, X. Wu, W. Chu, Silver sulfide nanoparticles sensitized titanium dioxide nanotube arrays synthesized by in situ sulfurization for photocatalytic hydrogen production, *J. Colloid Interface Sci.* 413 (2014) 17–23.
- [40] P.K. Jain, I.H. ElSayed, M.A. El-Sayed, Au nanoparticles target cancer, *Nano Today.* 2 (2007) 18–29.
- [41] C. Loo, A. Lowery, N. Halas, J. West, R. Drezek, Immunotargeted nanoshells for integrated cancer imaging and therapy, *Nano Lett.* 5 (2005) 709–711.
- [42] L.R. Hirsch, R.J. Stafford, J. a Bankson, S.R. Sershen, B. Rivera, R.E. Price, et al., Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 100 (2003) 13549–13554.
- [43] D.P. O’Neal, L.R. Hirsch, N.J. Halas, J.D. Payne, J.L. West, Photothermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles, *Cancer Lett.* 209 (2004) 171–176.
- [44] S. Lal, S.E. Clare, N.J. Halas, Nanoshell-Enabled Photothermal Therapy: Impending Clinical Impact, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 1842–1851.
- [45] J.R. Cole, J.R. Cole, N. a Mirin, N. a Mirin, M.W. Knight, M.W. Knight, et al., Photothermal Efficiencies of Nanoshells and Nanorods for Clinical Therapeutic Applications, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 12090–12094.
- [46] I.H. El-Sayed, X. Huang, M.A. El-Sayed, Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles, *Cancer Lett.* 239 (2006) 129–135.
- [47] D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, P. Christov, R. Giovanoli, Au/ α -Fe₂O₃ catalyst for water–gas shift reaction prepared by deposition–precipitation, *Appl. Catal. A Gen.* 169 (1998) 9–14.
- [48] X.Y. Liu, A. Wang, T. Zhang, C.Y. Mou, Catalysis by gold: New insights into the support effect, *Nano Today.* 8 (2013) 403–416.
- [49] N. Dimitratos, A. Villa, C.L. Bianchi, L. Prati, M. Makkee, Gold on titania: Effect of preparation method in the liquid phase oxidation, *Appl. Catal. A Gen.* 311 (2006) 185–192.
- [50] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and

- deposition-precipitation with NaOH and urea, *Appl. Catal. A Gen.* 291 (2005) 62–72.
- [51] F. Zaera, Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis, *Chem. Soc. Rev.* (2013).
- [52] N. Phonthammachai, T.J. White, One-step synthesis of highly dispersed gold nanocrystals on silica spheres, *Langmuir.* 23 (2007) 11421–11424.
- [53] H. Wang, D.W. Brandl, F. Le, P. Nordlander, N.J. Halas, Nanorice: A hybrid plasmonic nanostructure, *Nano Lett.* 6 (2006) 827–832.
- [54] L. Prati, A. Villa, The Art of Manufacturing Gold Catalysts, *Catalysts.* 2 (2011) 24–37.
- [55] J.M. Campelo, D. Luna, R. Luque, J.M. Marinas, A.A. Romero, Sustainable preparation of supported metal nanoparticles and their applications in catalysis, *ChemSusChem.* 2 (2009) 18–45.
- [56] V. Salgueirio-maceira, M. a Correa-duarte, A. Lopez-quintela, K. Sieradzki, R. Diaz, M. Farle, Bifunctional Gold-Coated Magnetic Silica Spheres, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2701–2706.
- [57] X. You, F. Chen, J. Zhang, M. Anpo, A novel deposition precipitation method for preparation of Ag-loaded titanium dioxide, *Catal. Letters.* 102 (2005) 247–250.
- [58] H.H. Mohamed, R. Dillert, D.W. Bahnemann, Growth and Reactivity of Silver Nanoparticles on the Surface of TiO₂: A Stopped-Flow Study, *J. Phys. Chem. C.* (2011) 12163–12172.
- [59] T.C. Damato, C.C.S. De Oliveira, R.A. Ando, P.H.C. Camargo, A facile approach to TiO₂ colloidal spheres decorated with Au nanoparticles displaying well-defined sizes and uniform dispersion, *Langmuir.* 29 (2013) 1642–1649.
- [60] J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, S. Liu, Fabrication and characterization of Ag-TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity, *Appl. Catal. B Environ.* 60 (2005) 211–221.
- [61] W. Shen, Y. Ichihashi, M. Okumura, Y. Matsumura, Methanol synthesis from carbon monoxide and hydrogen catalyzed over Pd/CeO₂ prepared by the deposition-precipitation method, *Catal. Letters.* 64 (2000) 23–25.
- [62] M. Okumura, CO Oxidation below Room Temperature over Ir/TiO₂ Catalyst Prepared by Deposition Precipitation Method, *J. Catal.* 208 (2002) 485–489.
- [63] R. Nares, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, C. Louis, T. Klimova, Ni/HB-Zeolite Catalysts Prepared by Deposition-Precipitation, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 13287–13293.

- [64] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229.
- [65] S. Bagheri, N.M. Julkapli, S. Bee, A. Hamid, Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis, *Sci. World J.* 2014 (2014) 1–21.
- [66] Z. Han, L. Ren, Z. Cui, C. Chen, H. Pan, J. Chen, Ag/ZnO flower heterostructures as a visible-light driven photocatalyst via surface plasmon resonance, *Appl. Catal. B Environ.* 126 (2012) 298–305.
- [67] R. Pérez-Hernández, A. Gutiérrez-Martínez, A. Mayoral, F. Leonard Deepak, M.E. Fernández-García, G. Mondragón-Galicia, et al., Hydrogen Production by Steam Reforming of Methanol over a Ag/ZnO One Dimensional Catalyst, *Adv. Mater. Res.* 132 (2010) 205–219.
- [68] K. De Jong, *Synthesis of Solid Catalysts*, 2009.
- [69] J. a. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, Methods for Preparation of Catalytic Materials, *Chem. Rev.* 95 (1995) 477–510.
- [70] N. Phonthammachai, J.C.Y. Kah, G. Jun, C.J.R. Sheppard, M.C. Olivo, S.G. Mhaisalkar, et al., Synthesis of Contiguous Silica-Gold Core-Shell Structures: Critical Parameters and Processes, *Langmuir.* 24 (2008) 5109–5112.
- [71] B.E. Brinson, J.B. Lassiter, C.S. Levin, R. Bardhan, N. Mirin, N.J. Halas, Nanoshells made easy: Improving Au layer growth on nanoparticle surfaces, *Langmuir.* 24 (2008) 14166–14171.
- [72] S.J. Oldenburg, R.D. Averitt, S.L. Westcott, N.J. Halas, Nanoengineering of Optical Resonances, *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 243–247.
- [73] S.L. Westcott, S.J. Oldenburg, T.R. Lee, N.J. Halas, Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticle Surfaces, *Langmuir.* 14 (1998) 5396–5401.
- [74] K. Chen, X. Feng, R. Hu, Y. Li, K. Xie, Y. Li, et al., Effect of Ag nanoparticle size on the photoelectrochemical properties of Ag decorated TiO₂ nanotube arrays, *J. Alloys Compd.* 554 (2013) 72–79.
- [75] Y.X. Gan, X. Zeng, L. Su, L. Yang, B.J. Gan, L. Zhang, Synthesis and enhanced light absorption of alumina matrix nanocomposites containing multilayer oxide nanorods and silver nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1828–1836.
- [76] G.W. Graham, H.-W. Jen, W. Chun, R.W. McCabe, High-Temperature-Aging-Induced Encapsulation of Metal Particles by Support Materials: Comparative Results for Pt, Pd, and Rh on Cerium–Zirconium Mixed Oxides, *J. Catal.* 182 (1999) 228–233.
- [77] Q. Fu, T. Wagner, Interaction of nanostructured metal overlayers with

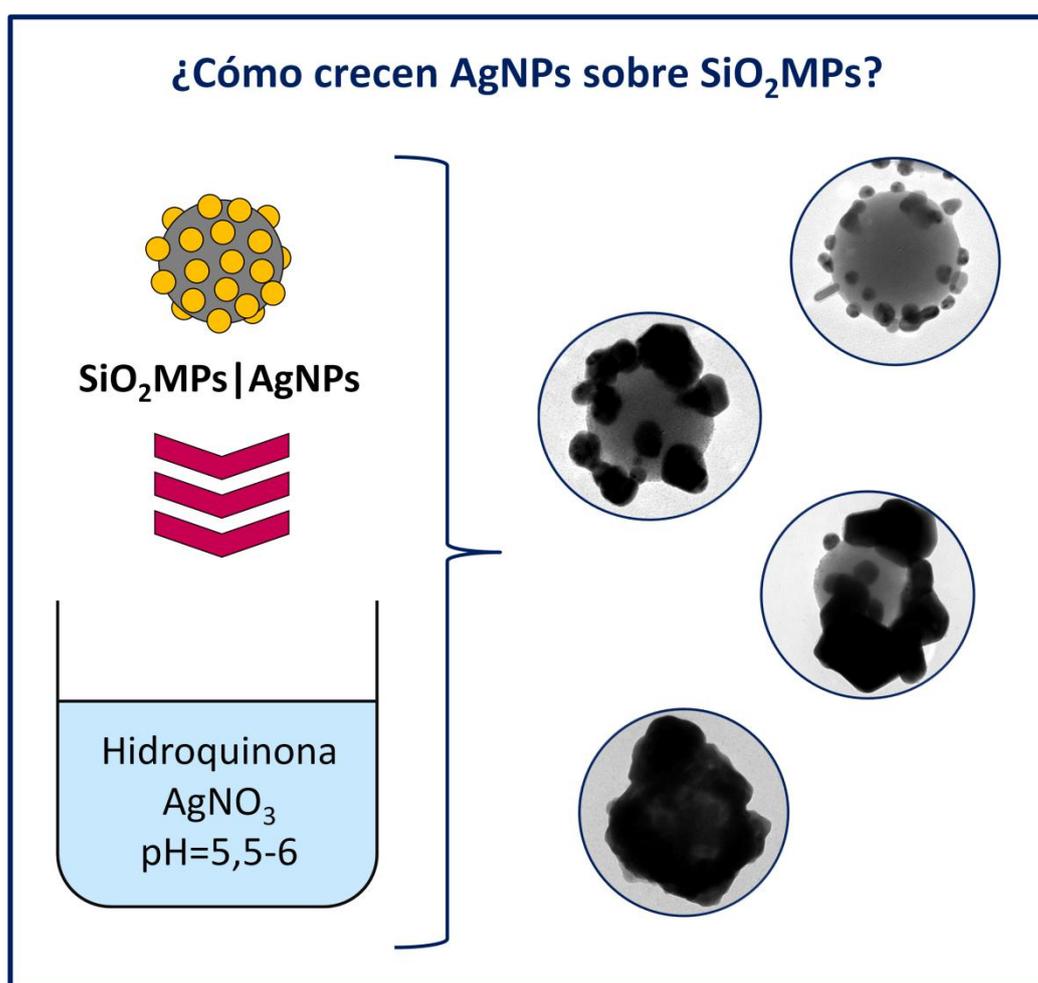
- oxide surfaces, *Surf. Sci. Rep.* 62 (2007) 431–498.
- [78] M.A. Macchione, O.A. Douglas-Gallardo, L.A. Pérez, N. Passarelli, R. Moiraghi, A. Spitale, et al., One-step/one-pot decoration of oxide microparticles with silver nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 428 (2014) 32–35.
- [79] O.A. Douglas-Gallardo, R. Moiraghi, M.A. Macchione, J.A. Godoy, M.A. Pérez, E.A. Coronado, et al., Silver oxide particles/silver nanoparticles interconversion: susceptibility of forward/backward reactions to the chemical environment at room temperature, *RSC Adv.* 2 (2012) 2923.
- [80] E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, *Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy*, 2009.
- [81] A.I. Henry, J.M. Bingham, E. Ringe, L.D. Marks, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, Correlated structure and optical property studies of plasmonic nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 9291–9305.
- [82] D. Radziuk, H. Moehwald, Prospects for plasmonic hot spots in single molecule SERS towards the chemical imaging of live cells., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 21072–93.

Capítulo 5:

Crecimiento de Nanopartículas de Plata Soportadas sobre Micropartículas de Sílica

RESUMEN

En el presente capítulo, se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio del crecimiento de AgNPs depositadas sobre SiO_2 MPs sustrato. Para esto se empleó el método del sembrado; las NEs se siembran en "baños de crecimiento" que permiten que tenga lugar el proceso de crecimiento de manera mayoritaria en relación a otros procesos como la nucleación.



Resumen gráfico. Esquema que representa el crecimiento de AgNPs sobre SiO_2 MPs a partir del sembrado de NEs del tipo SiO_2 MPs|AgNPs en baños de crecimiento. Las imágenes TEM mostradas representan los resultados obtenidos a partir de diferentes formulaciones de baños.

5.1 Introducción

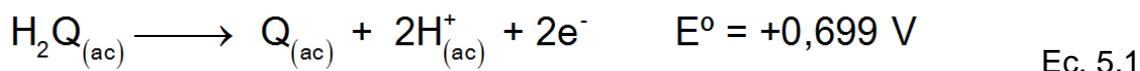
5.1.1 Objetivo General y Estrategia de Síntesis

En el capítulo 4 se demostró la factibilidad de emplear el método basado en la reacción de descomposición térmica del Ag_2O para producir AgNPs adheridas a la superficie de partículas sustrato: óxidos de titanio y silicio, e hidroxiapatita. Esta vía de síntesis permite el decorado efectivo de partículas sustrato sin la necesidad de una etapa previa de funcionalización de su superficie. Si bien se ha demostrado que el tamaño de las AgNPs en las NEs $\text{SiO}_2\text{MPs|AgNPs}$ puede aumentarse manteniendo las condiciones de la decoración durante tiempos de reacción prolongados, el recubrimiento completo de la superficie del sustrato no fue observado en ninguno de los experimentos realizados. Esto representaría una limitación si el objetivo es producir NEs tipo núcleo-coraza. Por ello, uno de los intereses durante el desarrollo de la presente tesis doctoral consistió en estudiar el proceso de crecimiento de AgNPs sobre SiO_2MPs con el objeto de lograr un cubrimiento más abundante del sustrato. Este trabajo demandó la búsqueda y estudio de condiciones en las que el proceso de crecimiento tiene una influencia mayoritaria frente a la nucleación. En este contexto, se puede mencionar un primer enfoque sintético empleado para separar la etapa de crecimiento de la etapa de nucleación: el método de inyección en caliente [1,2]. Esta estrategia consiste en activar la nucleación por el mezclado de una solución de los precursores a temperatura ambiente con un solvente caliente [3]. La transferencia de calor del solvente a los precursores durante y después del mezclado, dispara inicialmente la nucleación pero el enfriamiento gradual posterior de la mezcla da lugar a la etapa de crecimiento de los núcleos generados [3]. La segunda estrategia es el método del sembrado que consiste en separar físicamente las etapas de nucleación y crecimiento mediante el cambio del ambiente químico en el que cada uno se lleva a cabo [4–6]. El método del sembrado se compone de una primera etapa de nucleación de NPs pequeñas denominadas "semillas" y, a continuación, estas semillas son

transferidas a un medio donde el crecimiento tiene lugar de modo espontáneo mientras que la nucleación se encuentra inhibida (baños de crecimiento).

En relación a los métodos del sembrado, se han desarrollado baños de crecimiento empleando diferentes agentes reductores. Por ejemplo, ácido ascórbico para el crecimiento de Au sobre semillas del mismo metal con el objeto de producir NPs anisotrópicas [4,7–15] o bien, para el crecimiento de Au sobre semillas de Ag para la síntesis de estructuras tipo núcleo Ag – coraza Au [16], nanoalambres [7] o NPs esféricas huecas [17]. Asimismo, empleando ácido ascórbico como reductor, se han desarrollado baños para el crecimiento de Ag sobre semillas de Ag [18–20] y sobre semillas de Au para la síntesis de estructuras tipo núcleo Au – coraza Ag [16,21–27] o bimetálicas [28,29]. Otros reductores empleados son tirosina [30], PVP [31], etilenglicol [32] y otros [5,33–35]. La hidroquinona (H₂Q) es un reductor ampliamente estudiado y caracterizado [36–39], para el que se ha mostrado su poder reductor frente a los cationes Ag(I) [6,40–42] y Au(III) [43–45]. Se ha empleado como reductor en baños de crecimiento de Au sobre semillas de Au [45–48]; crecimiento de Ag sobre semillas de Au [49–54] y menormente, en el crecimiento de Ag sobre semillas de Ag [55,56].

La hemicupla de oxidación de la H₂Q para dar lugar a la formación de quinona (Q), tiene un potencial que depende del pH del medio [57,58], como puede deducirse a partir de:

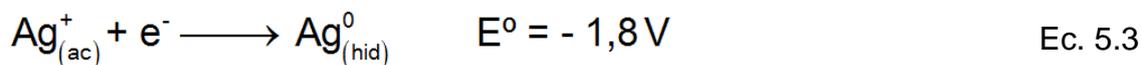


A pH mayores a 7, la reacción entre Ag(I) e H₂Q en solución acuosa resulta espontánea para producir AgNPs [6]:

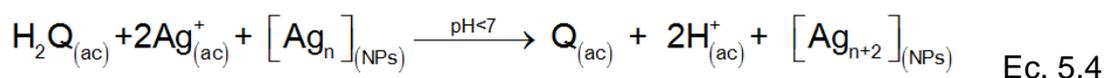


En medios ácidos, la mezcla de H₂Q y Ag(I) en solución acuosa no da lugar a una reacción instantánea.

Este comportamiento puede comprenderse mejor a partir de considerar el potencial de la reducción del catión Ag(I) en medio acuoso para producir átomos de Ag(0) hidratados que ha sido calculado por Mulvaney [59]:



De acuerdo a los valores de potenciales de las **Ec. 5.1** y **5.3** la reacción entre H₂Q y Ag(I) en solución acuosa ácida no debería suceder desde el punto de vista termodinámico. Sin embargo, experimentos realizados en el grupo de investigación mostraron que la mezcla de H₂Q y Ag(I) a valores de pH inferiores a 7 no da lugar a una nucleación inmediata, pero con el transcurso del tiempo se generan núcleos de Ag(0) que rápidamente crecen, produciendo micropartículas. Estos hechos experimentales indican que posiblemente el potencial de Mulvaney no es completamente apropiado para describir la reducción del catión Ag(I) en estas condiciones. Asimismo, a partir de lo obtenido, se puede establecer que la nucleación homogénea de Ag(0) se ralentiza con la disminución del pH, es decir, la mezcla de H₂Q y Ag(I) es metaestable. En otras palabras, aún cuando la reacción entre H₂Q y Ag(I) a pH ácidos es espontánea, la nucleación homogénea de Ag(0) es un proceso con una mayor barrera de activación que el crecimiento de los núcleos, proceso que sucede rápidamente. A partir de estas observaciones se deduce que el control del pH para soluciones mezclas de H₂Q y Ag(I) ofrece la posibilidad de modular la velocidad de la nucleación homogénea de Ag(0) para emplear estas soluciones como baños de crecimiento de acuerdo a:



Aún cuando este tipo de mezclas ya han sido empleadas para llevar a cabo el crecimiento de AgNPs [55,56] la discusión de los fundamentos fisicoquímicos aquí expuestos ha sido abordada pobremente en la literatura.

A partir de lo expuesto resulta conveniente entonces, definir un concepto que utilizaremos a lo largo de este capítulo: el “**tiempo de metaestabilidad**” de estas mezclas reactivas (baños de crecimiento). Este concepto se refiere al período de tiempo en el cual no se observan indicios espectrales del avance de la nucleación homogénea en el baño de crecimiento. Debido a que el objetivo es estudiar el proceso de crecimiento separado de la nucleación, los experimentos se llevaron a cabo en intervalos de tiempo menores al tiempo de metaestabilidad de los baños de crecimiento. De manera general, la propuesta a desarrollar consiste en estudiar el crecimiento, mediante el uso de baños de crecimiento formulados a partir de las condiciones descritas, de AgNPs depositadas previamente sobre partículas sustrato (SiO_2MPs).

5.1.2 Tipos de Crecimientos

En el estudio del proceso de crecimiento de AgNPs unidas a la superficie de SiO_2MPs sustrato, consideraremos previamente los tipos de crecimiento conocidos y estudiados experimental y teóricamente [60]. Existen tres tipos de crecimiento perfectamente determinados (**Figura 5.1**):

Epitaxial o de Frank–van der Merwe: las interacciones adátomo-superficie son más fuertes que las adátomo-adátomo, dando lugar a la formación inicial de capas sobre la superficie con posterior eventual crecimiento.

Radial o de Volmer-Weber: las interacciones adátomo-adátomo son más fuertes que las adátomo-superficie, dando lugar a la formación de islas tridimensionales sobre la superficie inicial.

Intermedio o de Stranski-Krastanov: es un proceso intermedio por el cual inicialmente se forman capas sobre la superficie y posteriormente, se forman islas. La transición entre el crecimiento tipo capa por capa y el crecimiento basado en islas se produce a partir de un espesor de capa crítica que es altamente dependiente de las propiedades químicas y físicas, tales como energías superficiales y parámetros de red, del sustrato y de la película.

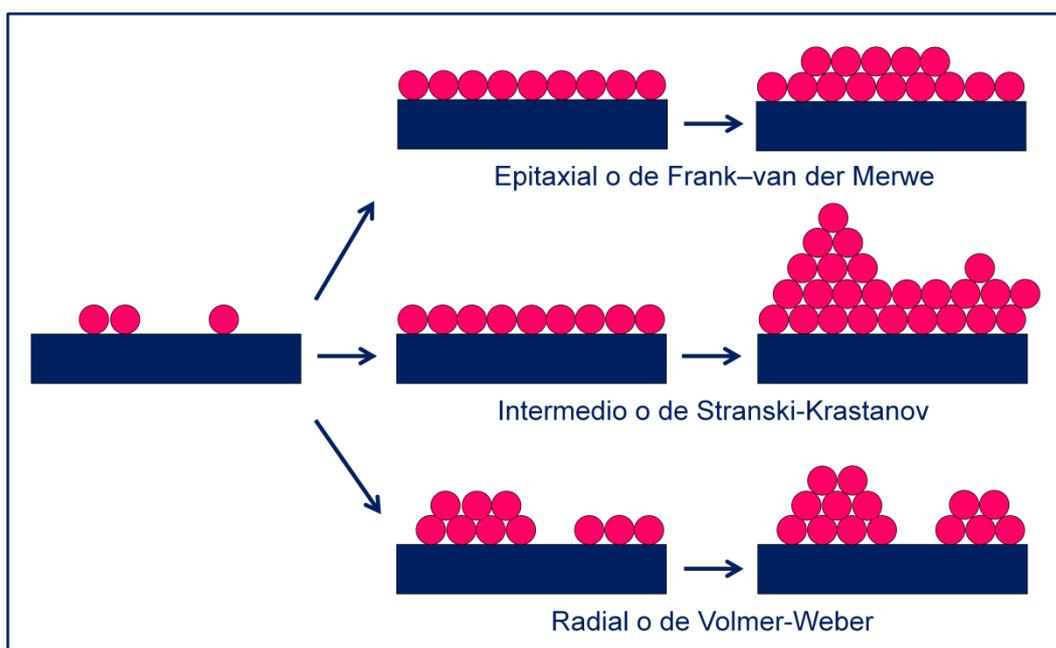


Figura 5.1. Esquema que representa los distintos tipos de crecimiento.

5.2 Resultados y Discusión

5.2.1 Fenomenología General de los Baños de Crecimientos

En esta sección se describen características generales de la fenomenología espectral que exhiben los baños de crecimiento formados por H_2Q , $Ag(I)$ y HAc a partir de un ejemplo representativo.

En la **Figura 5.2.A** se muestra la evolución espectral de una mezcla reactiva o baño de crecimiento sin el agregado de partículas semilla. El espectro inicial (línea magenta), obtenido luego de la homogeneización de los reactantes, exhibe un pico a 288 nm correspondiente a la absorción de la H_2Q [50]. La zona comprendida entre 335 nm y 900 nm no presenta picos y los valores de extinción observados son muy pequeños. Con el transcurso del tiempo (1, 2 y 7 días), las características ópticas del espectro inicial se mantienen invariantes. La ausencia de picos alrededor de 400 nm asociados con la presencia de AgNPs, indica que la nucleación se encuentra inhibida demostrando que la metaestabilidad de la mezcla reactiva permanece sin cambios durante los primeros 7 días de incubación.

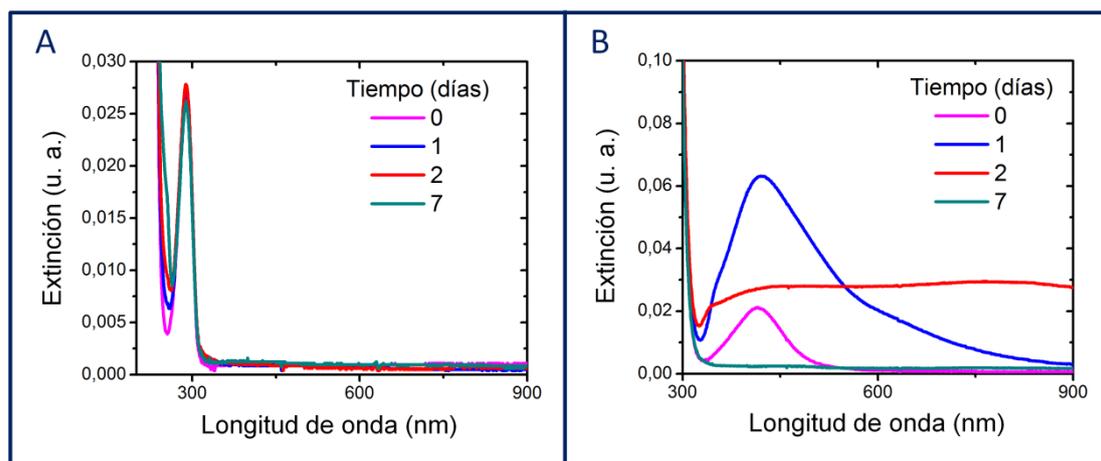


Figura 5.2. Evolución espectral temporal de un baño de crecimiento de composición AgNO_3 0,1 mM, H_2Q 10 μM y HAc 0,5 mM (pH 5,5-6): **A.** sin el agregado de semillas y **B.** luego del agregado de AgNPs semillas.

En la **Figura 5.2.B** se observa la evolución espectral de una mezcla reactiva, de igual composición a la de la **Figura 5.2.A**, luego del agregado de AgNPs semillas. Estas semillas fueron preparadas mediante la descomposición térmica del Ag_2O en medios mixtos acetona:agua (ver capítulo 2, **sección 2.3.7**). Inmediatamente después del agregado de un pequeño volumen de la suspensión de AgNPs (momento indicado como 0 días), se observa un perfil espectral en el cual se destaca la presencia de un pico ubicado a 416 nm asociado a la RPS de estas partículas (línea magenta). Los perfiles espectrales de la **Figura 5.2.B** se muestran en la zona comprendida entre 300 y 900 nm ya que por debajo de 300 nm se observa la absorción de la acetona añadida junto con las semillas. Después de transcurrido 1 día de reacción (línea azul), se observa un aumento de la intensidad del pico acompañado de un notable ensanchamiento, definiendo su máximo a un valor de longitud de onda mayor (420,5 nm) que el de las semillas inicialmente agregadas. Asimismo, se detecta un aumento importante de la extinción en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 580 y 900 nm. El espectro correspondiente a 2 días de reacción (línea roja) posee extinciones moderadas y prácticamente constantes (alrededor de 0,03 u. a.) a lo largo de todo el intervalo de longitudes de onda estudiado. La secuencia espectral encontrada es bien representativa de un mecanismo gobernado por el crecimiento de las AgNPs e indicativa de que un proceso de nucleación simultáneo tendría una influencia muy minoritaria o nula.

Finalmente, los valores de extinción observados después de 7 días de reacción (línea turquesa) son muy pequeños, consecuencia de un proceso de crecimiento sostenido que produce AgNPs de tamaños micrométricos cuyos perfiles espectrales no presentan picos de RPS en la zona del visible.

Claramente, el agregado de las semillas de AgNPs a la mezcla reactiva rompe su metaestabilidad dando como resultado el crecimiento de las AgNPs (Ec. 5.4), con influencia prácticamente nula de la nucleación secundaria.

Estos experimentos son ilustrativos del comportamiento de los baños de crecimiento para Ag^+ con H_2Q . En las secciones que siguen, se discutirán los resultados del estudio sobre el crecimiento de AgNPs empleando como semillas NEs del tipo $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$.

5.2.2 Efecto de las semillas: SiO_2MPs y $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$

En la sección precedente, se mostró que las soluciones metaestables en estudio pierden esta propiedad ante la adición de AgNPs dando lugar a su crecimiento. Paralelamente a la discusión de los resultados obtenidos para NEs del tipo $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$, será importante analizar si la simple adición de micropartículas sustrato (SiO_2MPs) produce la ruptura de la metaestabilidad de los baños de crecimiento. Dicho en otras palabras, resulta interesante averiguar si la superficie que éstas aportan favorece la nucleación heterogénea de $\text{Ag}(0)$.

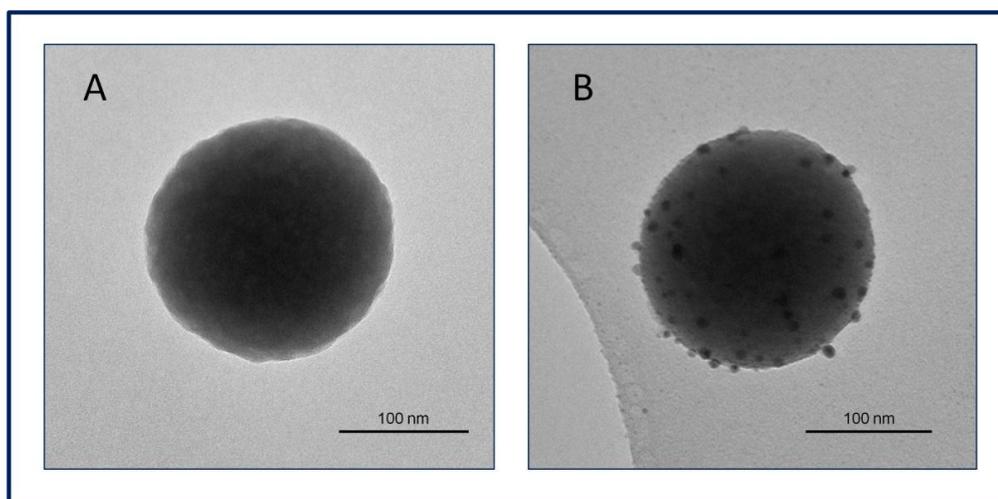


Figura 5.3. Imágenes TEM de: SiO_2MPs (A) y $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$ (B).

En la **Figura 5.3** se muestran imágenes TEM de los dos tipos de partículas empleadas como semillas en la evaluación de la metaestabilidad de baños de crecimientos: SiO_2MPs (**A**) y $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$ (**B**). En ambos casos la perturbación del baño de crecimiento es la misma: la adición de objetos sólidos que presentan una superficie sobre la cual puede tener lugar, para el caso de SiO_2MPs , la nucleación heterogénea de $\text{Ag}(0)$, y para $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$, el crecimiento de las AgNPs presentes. No obstante, la naturaleza química de la superficie en cada caso es diferente (SiO_2 y SiO_2/Ag).

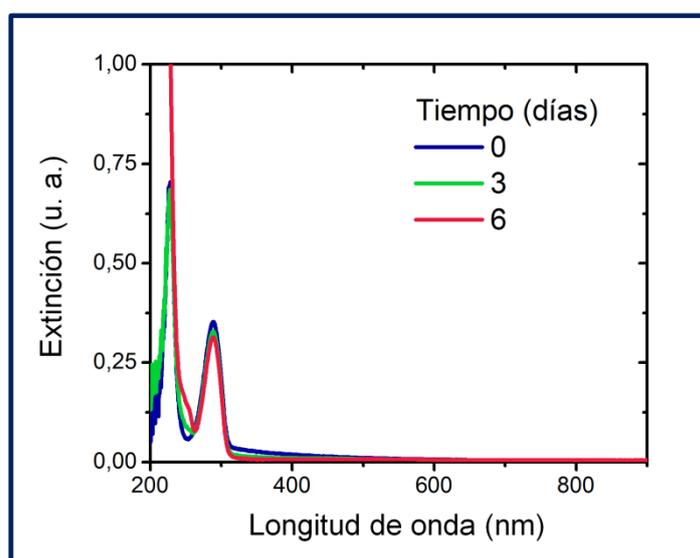


Figura 5.4. Evolución espectral resultante de la incubación de un baño de crecimiento de composición AgNO_3 0,5 mM, H_2Q 100 μM y HAc 0,5 mM sin la adición de ningún tipo de semillas.

La **Figura 5.4** muestra los espectros resultantes de la incubación de una mezcla reactiva sin el agregado de ningún tipo de partículas semilla. Este experimento representa la referencia adecuada para evaluar el comportamiento óptico y el tiempo de metaestabilidad del baño de crecimiento. Luego de la mezcla y homogeneizado de los reactantes, se obtiene el perfil espectral indicado en color azul en el que se identifican dos picos correspondientes al anión NO_3^- (228 nm [61]) y a H_2Q (288 nm [50]). Después de tres días de incubación, el perfil resultante (línea verde) es muy similar al inicial indicando el carácter metaestable del baño de crecimiento. Transcurridos 6 días de incubación (línea terracota), se observa una disminución leve de la intensidad

del pico correspondiente a H_2Q acompañado de un aumento de la extinción a partir de 240 nm; evolución espectral que se asocia con la desaparición de la H_2Q y consecuente formación de Q cuyo máximo de absorción se ubica a 244 nm [62]. Este avance de la reacción de oxidación de H_2Q podría asociarse a la reducción del ión acuoso $Ag(I)$ para formar núcleos de $Ag(0)$ en el medio de reacción. Sin embargo, de ser así, los núcleos formados crecerían y darían lugar a cambios espectrales en la zona de la RPS de AgNPs o bien a un comportamiento asociado a la dispersión de AgNPs de gran tamaño; características espectrales no observadas. La reducción de O_2 ($E^\circ = +0,695$ V [63]) disuelto en el medio también podría impulsar el cambio de H_2Q a Q , interpretación que se adapta mejor a la situación experimental dada la ausencia de indicios de la formación de AgNPs. En uno u otro caso, resulta razonable estimar la ruptura de la metaestabilidad de este baño de crecimiento a partir de los 3 días. De manera que los experimentos en presencia de partículas deben realizarse en períodos de tiempo menores a 3 días para asegurarse que los resultados obtenidos estén relacionados sólo a la perturbación introducida y no al avance espontáneo de la reacción entre H_2Q y $Ag(I)$.

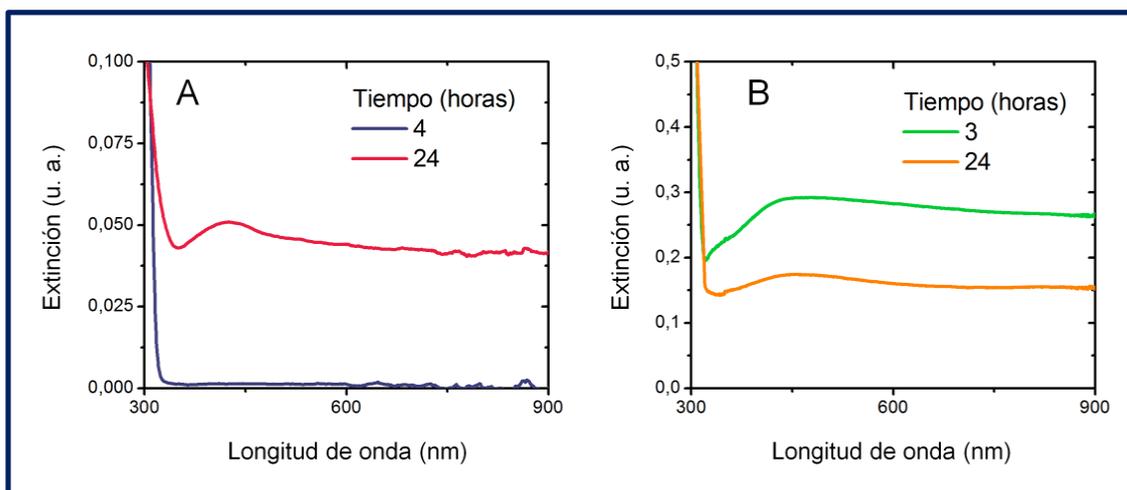


Figura 5.5. Evolución espectral resultante de la incubación de un baño de crecimiento de composición $AgNO_3$ 0,5 mM, H_2Q 100 μ M y HAc 0,5 mM en presencia de: **A.** SiO_2 MPs o **B.** SiO_2 MPs|AgNPs.

Considerando ahora los resultados obtenidos de la siembra de SiO₂MPs en un baño de composición similar (**Figura 5.5.A**), el perfil espectral correspondiente a 4 horas de incubación (línea azul) exhibe valores de extinción pequeños en el intervalo de longitudes de onda comprendido entre 300 y 900 nm. Este comportamiento óptico es consistente con la ausencia de procesos de nucleación y crecimiento de AgNPs. Después de 24 horas de incubación (línea fucsia), se observa un pico ubicado a 424 nm y extinciones altas en todo el intervalo estudiado. Este notorio cambio espectral es indicativo del avance de la reacción entre H₂Q y Ag⁺ y por ende, implica la deposición de Ag sobre las SiO₂MPs o la formación de AgNPs co-suspendidas en el medio de reacción.

Para baños de crecimiento con la misma composición sembrados con NEs del tipo SiO₂MPs|AgNPs (**Fig. 5.3.B**) se obtiene la evolución espectral mostrada en la **Figura 5.5.B**. El perfil después de 3 horas de reacción (línea verde) exhibe extinciones altas en todo el intervalo estudiado con un máximo ubicado alrededor de 440 nm, siendo esto una evidencia clara del avance de la reacción de reducción de Ag(I) dando lugar a la formación de AgNPs o bien, al crecimiento de AgNPs sobre las NEs. Después de 24 horas (línea naranja), se observa una disminución en los valores de extinción lo que sugiere que las AgNPs han continuado creciendo hasta formar partículas de tamaños micrométricos.

Los resultados obtenidos después de un día de reacción para baños de crecimiento sembrados con SiO₂MPs (**Fig. 5.3.A**) se analizaron también mediante TEM (**Figura 5.6**). Se observan distintos tipos de partículas: SiO₂MPs que no exhiben decoración alguna (**A**); AgNPs generadas a partir de un proceso de nucleación homogénea (**B**); SiO₂MPs muy pobremente decoradas con AgNPs (**C**); y aglomerados de AgNPs de gran tamaño con SiO₂MPs probablemente generados en la preparación de la muestra (**D**). Asimismo, la frecuencia con la cual se observan SiO₂MPs con algún tipo de decoración es notablemente baja.

Este tipo de comportamiento muestra varios aspectos interesantes. En primer lugar, muestra que hay un proceso de nucleación homogénea de AgNPs que puede ser disparado por la perturbación mecánica del agregado de las

SiO₂MPs o debido a cambios transitorios en el ambiente químico local durante el mezclado de las semillas. En segundo lugar, si bien hay algunos campos que muestran AgNPs decorando la superficie de las SiO₂MPs, el decorado es pobre y poco frecuente. Este último aspecto indica que proveer superficie mediante la siembra de SiO₂MPs no es suficiente para disparar los procesos de nucleación heterogénea y crecimiento de las AgNPs sobre la superficie.

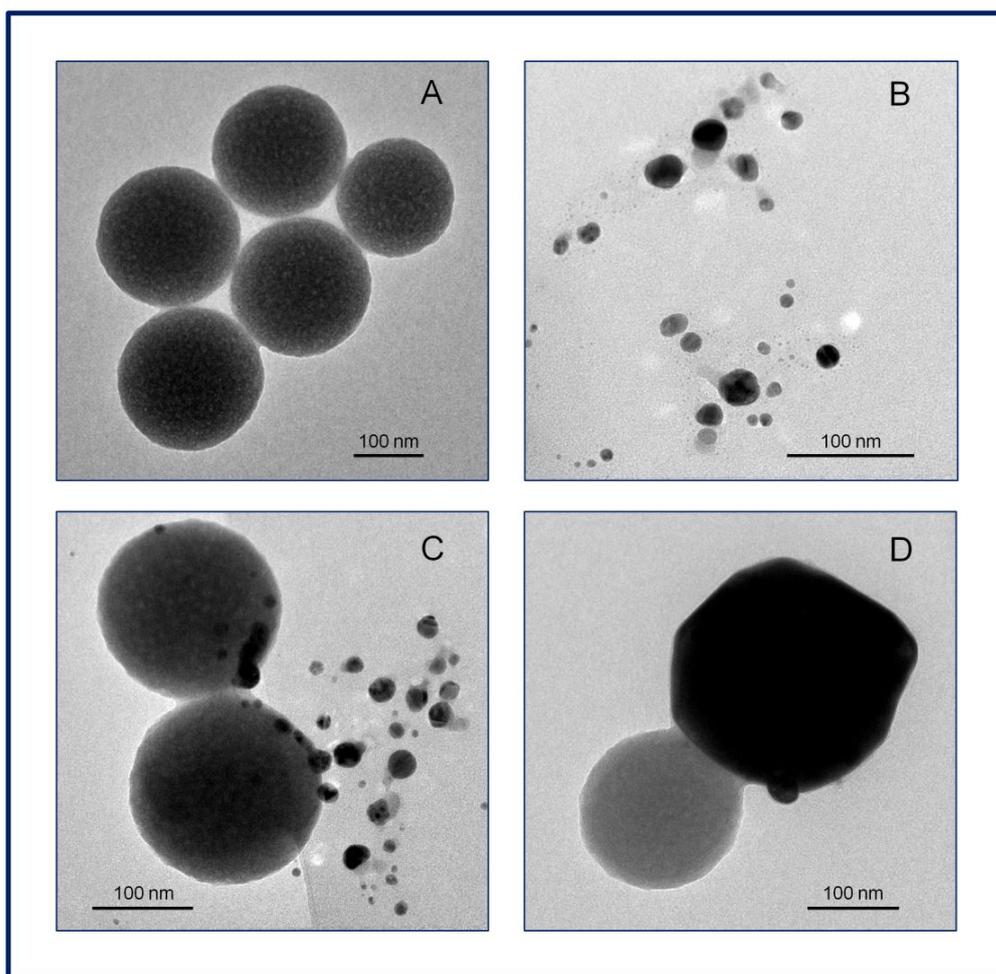


Figura 5.6. Micrografías TEM resultantes de la incubación durante 1 día de SiO₂MPs en un baño de crecimiento de composición AgNO₃ 0,5 mM, H₂Q 100 μM y HAc 0,5 mM.

Los resultados de la caracterización TEM para la siembra de baños de crecimiento con NEs del tipo SiO₂MPs|AgNPs (**Fig. 5.3.B**) se muestran en la **Figura 5.7**. En este caso se presentan diversos campos de la muestra ya que como se discutirá a continuación hay similitudes importantes entre las imágenes obtenidas.

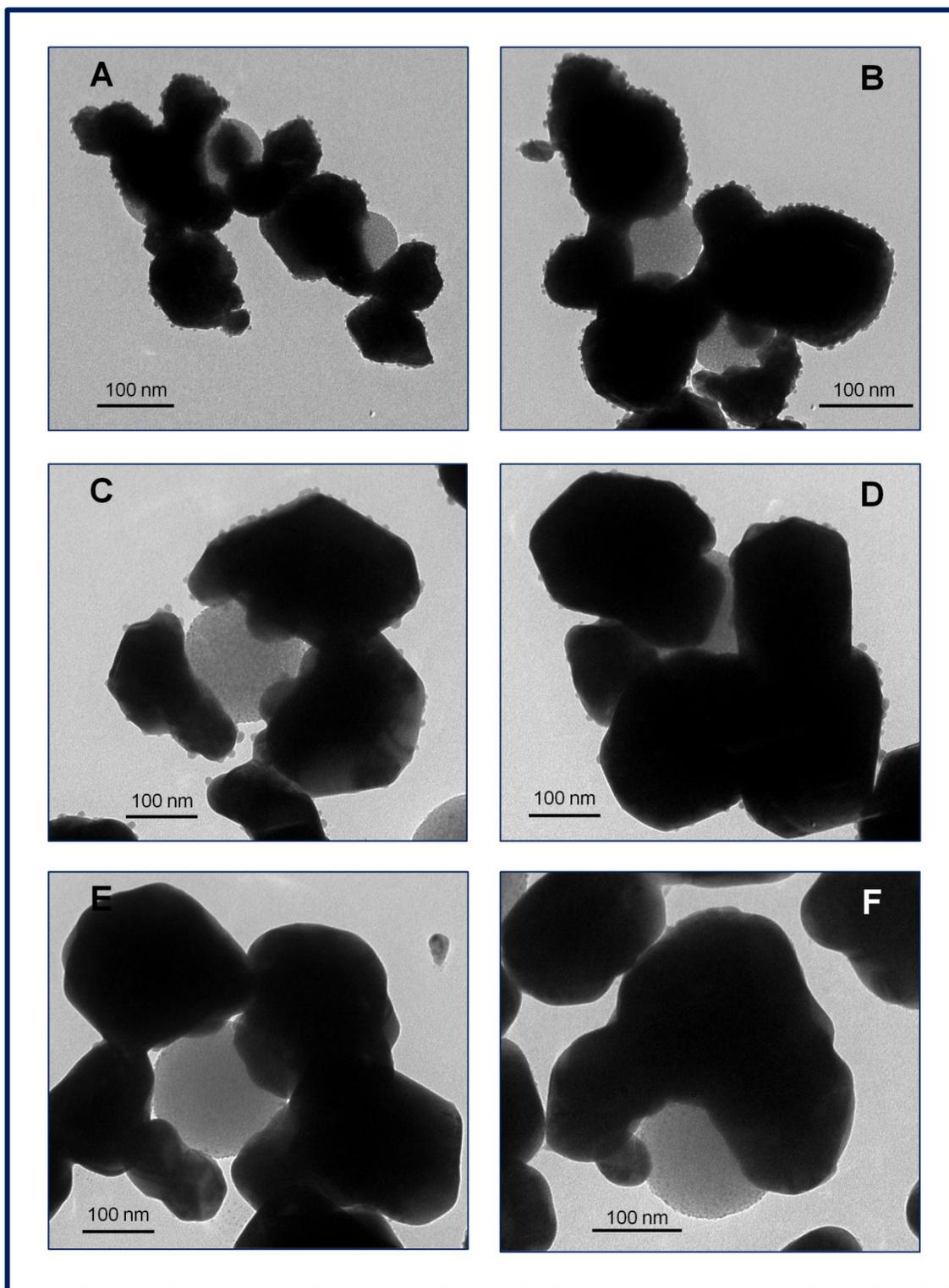


Figura 5.7. Micrografías TEM resultantes de la incubación durante 1 día de semillas SiO₂MPs|AgNPs en un baño de crecimiento de composición AgNO₃ 0,5 mM, H₂Q 100 μM y HAc 0,5 mM.

En las imágenes, no se detectan AgNPs libres que puedan provenir de un proceso de nucleación homogénea, los campos muestran NEs muy similares entre sí, con zonas de gran contraste atribuibles a AgNPs rodeando a las SiO₂MPs de menor contraste. Los tamaños de las AgNPs obtenidas en este baño de crecimiento son muy superiores a los observados en las NEs SiO₂MPs|AgNPs empleadas como semillas (**Fig. 5.3.B**), indicando claramente que tuvo lugar su crecimiento. Este proceso da lugar a AgNPs de morfologías variadas, no obstante es posible notar que éstas parecen haber crecido radialmente a partir de las semillas (SiO₂MPs|AgNPs) en algunas direcciones preferenciales o según el modelo de Volmer-Weber formando islas sobre la base de la NE.

Al comparar los resultados espectrales de los experimentos con ambos tipos de partículas semilla (SiO₂MPs y SiO₂MPs|AgNPs), se observa que en el caso de las SiO₂MPs|AgNPs hay indicios de la ruptura de la metaestabilidad a tiempos más cortos. Los resultados de microscopía, por su parte, prueban que cuando se incuban SiO₂MPs limpias en el baño, la nucleación heterogénea de Ag sobre este tipo de partículas se encuentra desfavorecida y la mayoría de las partículas encontradas son SiO₂MPs con su superficie limpia o escasamente decorada. Contrariamente, cuando se incuban semillas del tipo SiO₂MPs|AgNPs, el crecimiento de las AgNPs es un proceso ampliamente favorecido. Estos resultados muestran que el agregado de objetos sólidos como perturbación de la metaestabilidad del baño, que presenten una superficie sobre la cual puede tener lugar la nucleación heterogénea de Ag(0), no es suficiente para disparar este proceso. Así, la reducción del catión Ag(I) es más favorable sobre Ag(0), es decir sobre AgNPs, que sobre otras superficies, como la de SiO₂MPs. Esto está en perfecto acuerdo con el hecho de que el crecimiento de AgNPs es un proceso más favorecido que la nucleación heterogénea de Ag(0) sobre óxidos sustratos debido a la pobre adhesión de los materiales.

Es preciso remarcar en este punto que la evaluación del efecto de la superficie (SiO₂MPs y SiO₂MPs|AgNPs) en la ruptura de la metaestabilidad de los baños de crecimiento se analizó para una formulación compuesta por

concentraciones máximas de H_2Q y AgNO_3 con respecto a otras analizadas en este estudio. Así, la conclusión de que la nucleación heterogénea de AgNPs sobre SiO_2MPs se encuentra desfavorecida en los baños de crecimiento analizados es extrapolable a formulaciones de baños que incluyan valores de concentración de H_2Q y AgNO_3 menores.

Habiéndose demostrado la efectividad del empleo de baños de crecimiento con semillas $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$, en los cuales el poder reductor de la H_2Q se controla con el pH del medio, en la próxima sección, se discutirá el efecto de distintas formulaciones del baño sobre la morfología de las AgNPs.

5.2.3 Otros Procesos Durante el Crecimiento

En esta sección se analizarán resultados obtenidos mediante el uso de baños de crecimiento con diferentes formulaciones. La **Figura 5.8** muestra del lado izquierdo (**A**, **C** y **E**) los espectros UV-Visibles de diferentes baños de crecimiento luego del agregado de $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$ y sus correspondientes controles. Como control se utiliza el baño de crecimiento sin adición de semillas en idénticas condiciones de incubación (temperatura y tiempo de incubación). Del lado derecho, se muestra una micrografía TEM representativa de las NEs obtenidas. Nótese que los tiempos de incubación requeridos son diferentes debido a las diferencias en las velocidades del proceso de crecimiento en cada caso, las cuales dependen fuertemente de la concentración de reactantes.

Los perfiles espectrales correspondientes a los controles exhiben los dos picos característicos de la absorción de NO_3^- e H_2Q . La intensidad de los picos varía de acuerdo a la concentración de ambas especies en los diferentes baños. Para longitudes de onda mayores que 320 nm, los perfiles del control no presentan rasgos destacables; los valores de extinción son muy pequeños y, aproximadamente, constantes.

Los perfiles espectrales resultantes de la incubación de semillas del tipo $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$ en baños de crecimiento de diferente formulación, son claramente distintos al respectivo control, un hecho claramente indicativo de la existencia de un cambio químico. En todos los casos se observan valores de

extinción mayores que los del respectivo control en el intervalo de longitudes de onda 325-900 nm.

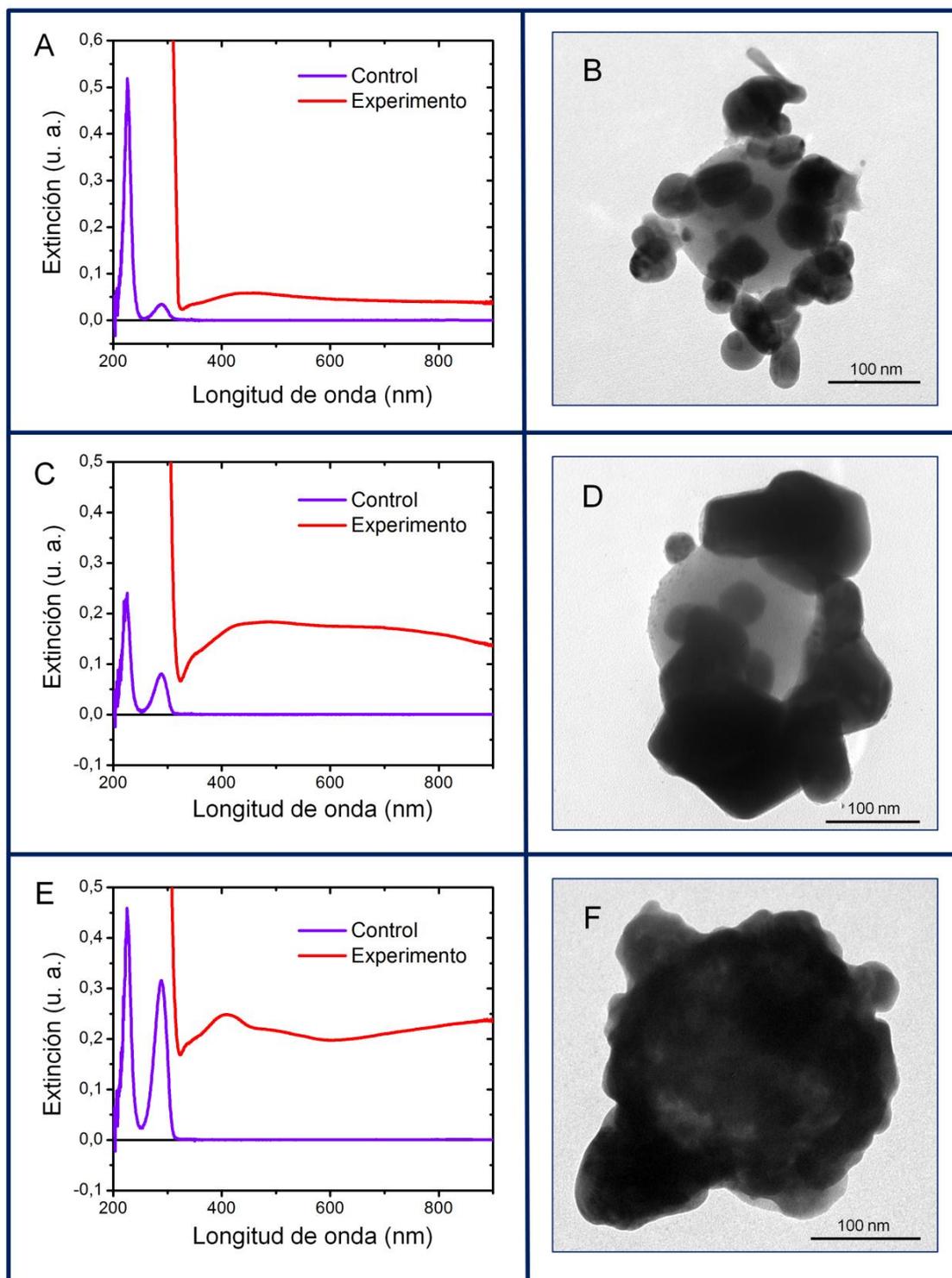


Figura 5.8. Perfiles espectrales (izq.) e imágenes TEM (der.) resultantes de la incubación de semillas $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$, luego de 2 días en: AgNO_3 0,5 mM, H_2Q 10 μM y HAc 0,5 mM (A y B); y luego de 1 día en: AgNO_3 0,1 mM, H_2Q 25 μM y HAc 0,5 mM (C y D) y AgNO_3 0,1 mM, H_2Q 100 μM , HAc 0,5 mM (E y F).

La caracterización mediante TEM muestra en todos los casos, el crecimiento de las AgNPs de las NEs sembradas con cubrimientos muy variados de la superficie del sustrato (**Figura 5.8 B, D y F**). Asimismo, puede notarse que el crecimiento tiene lugar principalmente en dirección radial o normal a la superficie del sustrato sugiriendo un mecanismo predominante de Volmer-Weber (**Figura 5.8 B y D**). Sin embargo, esta explicación es insuficiente para dar cuenta de la morfología exhibida por los grandes núcleos de Ag(0) en la imagen **D**. Paralelamente al crecimiento tipo Volmer-Weber, tendría lugar un proceso de coalescencia entre AgNPs próximas sobre la superficie del sustrato, como se esquematiza en la **Figura 5.9**. Esta coalescencia es responsable de la apariencia pseudo-epitaxial de algunas AgNPs de esta imagen que se encuentran cubriendo parcialmente al sustrato.

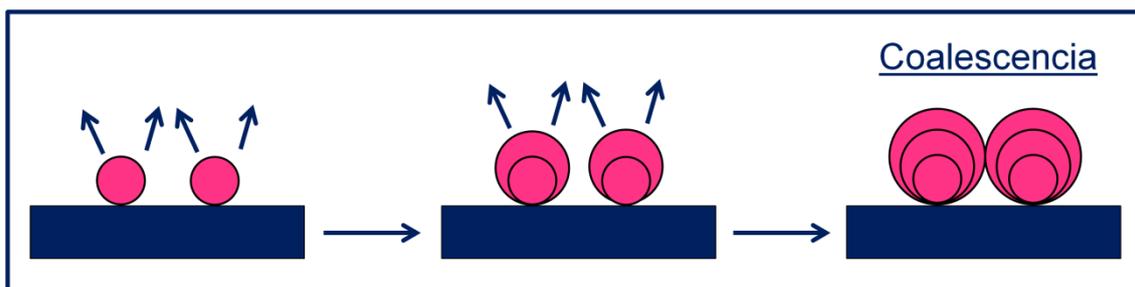


Figura 5.9. Esquema del proceso de coalescencia de NPs, ubicadas sobre una superficie, como consecuencia de su crecimiento.

Si bien esta propuesta resulta adecuada para dar cuenta de AgNPs que crecen cubriendo mayor superficie del sustrato, no permite explicar ciertos detalles morfológicos como la adopción de geometrías poliédricas con bordes planos y límites angulares (**Figura 5.8.D**). Para explicar este tipo de cambios morfológicos es necesario proponer la existencia de un segundo proceso cuya influencia tendría lugar posteriormente a la coalescencia durante el crecimiento. En la parte superior de la **Figura 5.10** se esquematiza un proceso de crecimiento de dos partículas coalescidas mediante un mecanismo de Volmer-Weber, en el cual la deposición sucede de manera uniforme en la superficie de ambas partículas. En la parte inferior, se representa un proceso de crecimiento en el cual los detalles superficiales orientan el proceso de deposición de modo no uniforme, favoreciendo los sitios con números de coordinación superficial

altos. En el primer caso, el crecimiento da lugar a morfologías que mantienen el carácter globular de las partículas coalescidas inicialmente; mientras que en el segundo caso, la deposición preferencial en la zona de contacto interpartícula suaviza la superficie disminuyendo el carácter globular de la estructura final. Este proceso es un sinterizado bajo condiciones de crecimiento dado que su efecto en la estructura conduce a la optimización de la superficie de la AgNP.

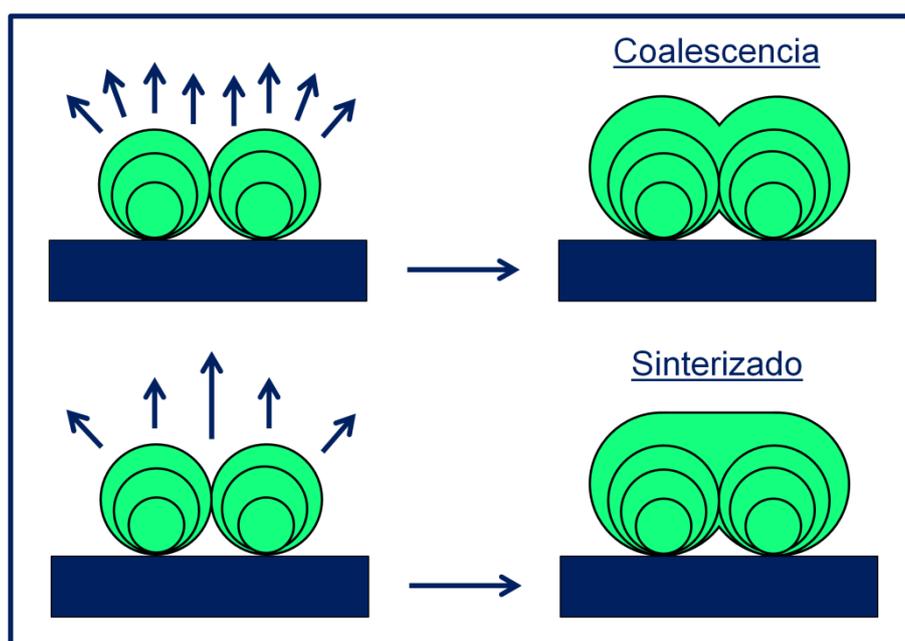


Figura 5.10. Proceso de coalescencia y sinterizado de NPs, ubicadas sobre una superficie, como consecuencia de su crecimiento.

En base al mecanismo de Volmer-Weber y los procesos de coalescencia y sinterizado bajo condiciones de crecimiento se pueden describir las variadas morfologías obtenidas, aún cuando éstas tengan apariencia de crecimiento pseudo-epitaxial.

Para el último caso (**Figura 5.7 E y F**), el perfil espectral exhibe un máximo centrado en 410 nm, seguido de un hombro alrededor de 512 nm y finalmente un incremento sostenido de la extinción con la longitud de onda, probablemente, debido a la existencia de contribuciones de RPS a longitudes de onda mayores. La microscopía TEM (**Figura 5.7.F**) permite advertir un proceso de cubrimiento casi total de la superficie, aunque inhomogéneo en relación al espesor de la capa de plata. Este resultado muestra similitud con lo esperado para un crecimiento de Stranski-Krastanov ya que se han formado

islas de Ag sobre una capa de Ag. Sin embargo, esta similitud es sólo aparente ya que el mecanismo Stranski-Krastanov demanda una primera etapa de crecimiento epitaxial en el cual debiera formarse una capa de Ag que recubre a la partícula sustrato. Esta situación no ha sido observada en ningún caso de este estudio, lo cual está en consonancia con la baja adhesión entre Ag y SiO₂. Una interpretación más coherente es entonces, considerar el crecimiento asimétrico de Ag como consecuencia de procesos simultáneos: crecimiento y corrosión de AgNPs causada por el ión hidronio del baño de crecimiento, o crecimiento y coalescencia entre partículas vecinas.

A partir de lo discutido aquí, resulta claro que la formulación de los baños de crecimiento permite obtener diferentes tipos de NEs finales, como muestra la caracterización TEM. Asimismo, la caracterización espectroscópica es menos específica en relación a la variedad de NEs obtenidas y, consecuentemente, su análisis sólo permite arribar a conclusiones cualitativas. A partir de esta valoración, el análisis de los próximos resultados se efectuará centrando la atención, fundamentalmente, en las imágenes de microscopía electrónica.

A continuación analizaremos la morfología de las AgNPs de la NE mostrada en la **Figura 5.11**. Las AgNPs más grandes se encuentran contenidas en círculos de diferentes colores.

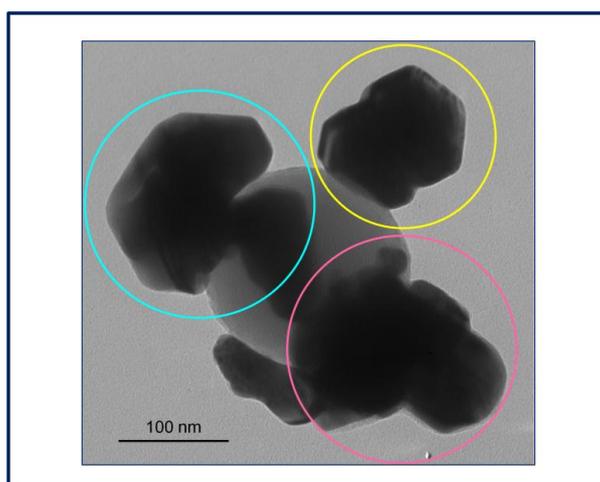


Figura 5.11. Imagen TEM de NE obtenida luego de la incubación de semillas durante 1 día en AgNO₃ 0,1 mM, H₂Q 25 μM y HAc 0,5 mM.

Las AgNPs de los círculos se encuentran dispuestas envolviendo parte de la superficie de la partícula de SiO_2 como si hubieran crecido imitando localmente la superficie del sustrato de acuerdo a un crecimiento pseudo-epitaxial. Este resultado puede explicarse nuevamente en términos de un proceso de coalescencia y posterior sinterizado ocurriendo simultáneamente al crecimiento de las AgNPs (**Figuras 5.9 y 5.10**). Sin embargo, podría decirse que el efecto radial es más marcado para el caso de la AgNP del círculo amarillo, ya que su apariencia pseudo-epitaxial es menos evidente que en los otros casos.

5.2.4 Reacción de Corrosión de Ag

En la **Figura 5.12.A** se muestran nuevamente las NEs $\text{SiO}_2\text{MPs|AgNPs}$ utilizadas como semillas en los diferentes baños y en la parte **B**, una NE obtenida luego del crecimiento de las AgNPs.

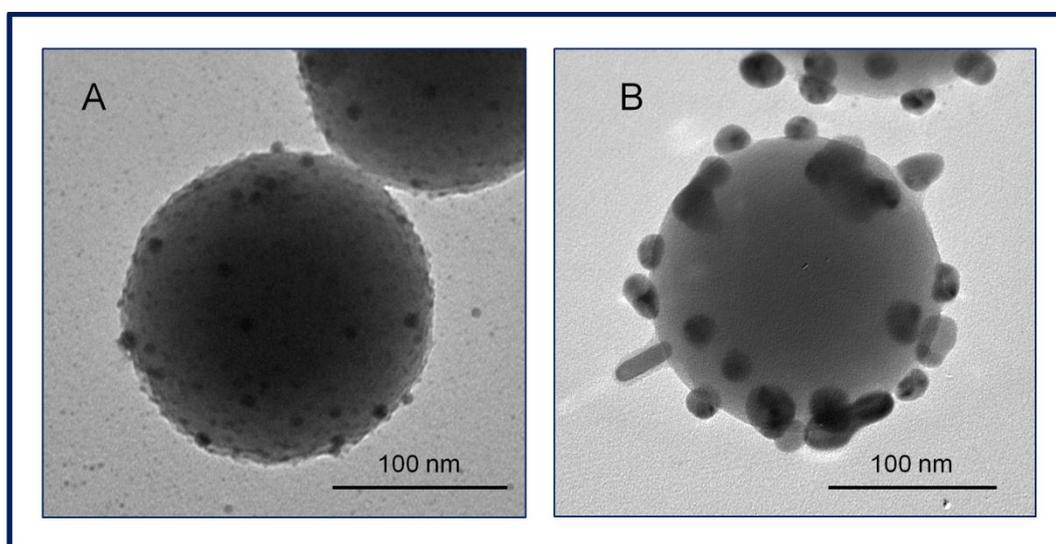


Figura 5.12. Imagen TEM de: **A.** semillas de $\text{SiO}_2\text{MPs|AgNPs}$ **B.** NE obtenida luego de la incubación de estas semillas durante 2 días en AgNO_3 0,25 mM, H_2Q 10 μM y HAc 0,5 mM.

En primer lugar, puede observarse el cambio de tamaño de las AgNPs adheridas a SiO_2MPs generado por el proceso de crecimiento en el medio de reacción (**Figura 5.12.B**). La comparación entre la imagen de la NE semilla (**A**)

y la NE final (**B**) muestra también una disminución del grado de decoración de la superficie. Este resultado se ha observado en forma frecuente para diferentes experimentos y puede ser explicado en términos de un proceso de corrosión de los núcleos pequeños de Ag(0) causado por la presencia del ácido acético. Los iones hidronios, necesarios para lograr la metaestabilidad de los baños de crecimiento empleados, son capaces de oxidar pequeños núcleos de Ag(0) [64].

5.2.5 Efecto de la Concentración de H_2Q y de $Ag(I)$

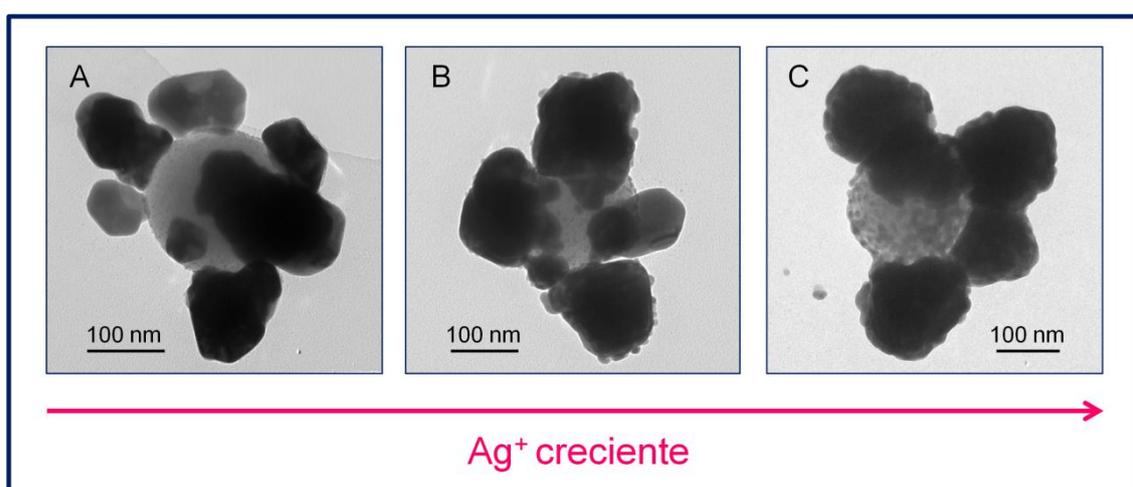


Figura 5.13. Imágenes TEM de NEs obtenidas en baños de crecimiento compuestos por H_2Q 25 μM , HAc 0,5 mM y concentraciones crecientes de $AgNO_3$: **A.** 0,10 mM, **B.** 0,25 mM y **C.** 0,50 mM.

La **Figura 5.13** muestra imágenes de NEs obtenidas en baños de crecimiento preparados con concentraciones crecientes de $AgNO_3$ y concentraciones constantes de H_2Q y HAc. Las estructuras resultantes presentan similitudes y diferencias entre sí. Al igual que en los casos anteriores, todas las AgNPs mostradas en la figura exhiben morfologías generadas por el crecimiento radial o de Volmer-Weber y los procesos de coalescencia y sinterizado (que otorgan un efecto final de crecimiento pseudo-epitaxial). Otro aspecto que puede ser observado en las micrografías, es que el incremento de la concentración de $AgNO_3$ favorece la formación de AgNPs con superficie de mayor rugosidad. Además, conforme aumenta la concentración del precursor metálico, el grado de cubrimiento de la superficie del sustrato

resulta ligeramente mayor; en la **Figura 5.13.C** se aprecia que existe una fracción importante de la superficie cubierta por AgNPs notablemente más pequeñas que aquellas donde el crecimiento tipo islas es evidente.

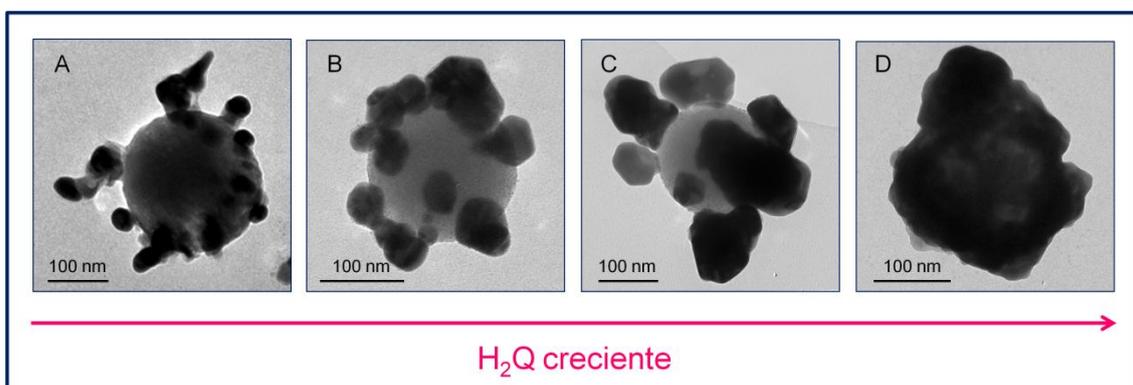


Figura 5.14 Imágenes TEM de NEs obtenidas en baños de crecimiento compuestos por AgNO_3 0,10 mM, HAc 0,5 mM y concentraciones crecientes de H_2Q : **A.** 5 μM , **B.** 10 μM , **C.** 25 μM y **D.** 100 μM .

Cuando se emplean baños de crecimiento preparados con concentraciones de H_2Q crecientes y constantes de precursor metálico se obtienen morfologías con tendencias cualitativamente diferentes. Para la concentración de H_2Q más baja (**Figura 5.14.A**), las NEs obtenidas muestran AgNPs de forma globular y tamaño promedio de 40 nm. El aumento de la concentración de H_2Q da lugar a AgNPs de mayor tamaño promedio; 75 nm para la NE mostrada en **B** y, superior a 100 nm para la **C**. Este aumento de tamaño puede ser consecuencia de un proceso de crecimiento radial más dinámico acompañado de los procesos de coalescencia/sinterizado. Para la concentración más alta de H_2Q (**Figura 5.14.D**), se observa un cubrimiento completo de la superficie del sustrato aunque inhomogéneo en relación al espesor de la capa de plata, de manera similar a lo observado en la **Figura 5.8.F**.

En términos generales, estos resultados indican que la variación de la concentración de H_2Q tiene un efecto más marcado en la morfología de las AgNPs que la variación de la concentración del precursor metálico (AgNO_3).

5.3 Conclusiones

En este capítulo, se presentan resultados que prueban la efectividad del uso de baños de crecimiento de AgNPs empleando H_2Q como agente reductor y HAc para lograr su metaestabilidad.

La siembra de SiO_2MPs y $SiO_2MPs|AgNPs$ en este tipo de baños de crecimiento mostró que la reducción del catión $Ag(I)$ es más favorable sobre $Ag(0)$ depositada sobre $SiO_2MPs|AgNPs$ que sobre SiO_2MPs . Esto se basa en el hecho de que el crecimiento de las AgNPs es un proceso más favorable que la nucleación heterogénea de un metal sobre un óxido.

En todos los sistemas estudiados, el crecimiento está gobernado principalmente por el mecanismo de Volmer-Weber (crecimiento radial o tipo islas) y adicionalmente a este proceso, tiene lugar la coalescencia entre AgNPs sobre la superficie del sustrato que da la apariencia de un crecimiento pseudo-epitaxial y, el sinterizado bajo condiciones de crecimiento, proceso que conduce a la optimización de la superficie de las AgNPs depositadas. Adicionalmente a los procesos mencionados, se observó la corrosión de núcleos pequeños de $Ag(0)$ que puede ser causada por la presencia de iones hidronios en los baños de crecimiento.

Las diferentes composiciones de los baños de crecimiento, variando las concentraciones de $AgNO_3$ y H_2Q , dan diferentes morfologías de AgNPs y grados de cubrimiento del sustrato que pueden distinguirse más claramente por TEM que por espectroscopia UV-Visible. El efecto de la variación de la H_2Q en la morfología de las AgNPs es más marcado que el de la variación de $AgNO_3$.

5.4 Bibliografía

- [1] C. de Mello Donegá, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, Physicochemical Evaluation of the Hot-Injection Method, a Synthesis Route for Monodisperse Nanocrystals, *Small*. 1 (2005) 1152–1162.
- [2] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8706–8715.

- [3] M.A. Pérez, Chapter 6: Growth mechanisms of metal nanoparticles, in: M.M. Mariscal, S.A. Dassie (Eds.), *Recent Adv. Nanosci.*, Research Signpost, Kerala, India, 2007: pp. 143–160.
- [4] K.Y. Suh, Y.S. Kim, H.H. Lee, Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1389–1393.
- [5] R.H. Morriss, L.F. Collins, Optical properties of multilayer colloids, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 3357.
- [6] M.A. Pérez, R. Moiraghi, E.A. Coronado, V.A. Macagno, Hydroquinone Synthesis of Silver Nanoparticles: A Simple Model Reaction To Understand the Factors That Determine Their Nucleation and Growth, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 1377–1383.
- [7] C.J. Murphy, A.M. Gole, S.E. Hunyadi, C.J. Orendorff, One-Dimensional Colloidal Gold and Silver Nanostructures, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 7544–7554.
- [8] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 4065–4067.
- [9] M. Liu, P. Guyot-Sionnest, Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 22192–22200.
- [10] B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed, Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1957–1962.
- [11] T.H. Ha, H.-J. Koo, B.H. Chung, Shape-Controlled Syntheses of Gold Nanoprisms and Nanorods Influenced by Specific Adsorption of Halide Ions, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 1123–1130.
- [12] X.C. Jiang, A. Brioude, M.P. Pileni, Gold nanorods: Limitations on their synthesis and optical properties, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 277 (2006) 201–206.
- [13] X.C. Jiang, M.P. Pileni, Gold nanorods: Influence of various parameters as seeds, solvent, surfactant on shape control, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 295 (2007) 228–232.
- [14] R.M. Pallares, X. Su, S.H. Lim, N.T.K. Thanh, Fine-tuning of gold nanorod dimensions and plasmonic properties using the Hofmeister effects, *J. Mater. Chem. C.* (2016).
- [15] E. Hao, E. Hao, G.C. Schatz, G.C. Schatz, J.T. Hupp, J.T. Hupp, Synthesis and Optical Properties of Anisotropic Metal Nanoparticles, *J. Fluoresc.* 14 (2004) 331–341.
- [16] Y. Yang, J. Shi, G. Kawamura, M. Nogami, Preparation of Au–Ag, Ag–Au

- core-shell bimetallic nanoparticles for surface-enhanced Raman scattering, *Scr. Mater.* 58 (2008) 862–865.
- [17] Z.-C. Xu, C.-M. Shen, C.-W. Xiao, T.-Z. Yang, H.-R. Zhang, J.-Q. Li, et al., Wet chemical synthesis of gold nanoparticles using silver seeds: a shape control from nanorods to hollow spherical nanoparticles, *Nanotechnology*. 18 (2007) 115608–115613.
- [18] N.R. Jana, L. Gearheart, C.J. Murphy, Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio, *Chem. Commun.* (2001) 617–618.
- [19] S. Chen, D.L. Carroll, Synthesis and Characterization of Truncated Triangular Silver Nanoplates, *Nano Lett.* 2 (2002) 1003–1007.
- [20] J. Roh, J. Yi, Y. Kim, Rapid, reversible preparation of size-controllable silver nanoplates by chemical redox, *Langmuir*. 26 (2010) 11621–3.
- [21] A. Rai, M. Chaudhary, A. Ahmad, S. Bhargava, M. Sastry, Synthesis of triangular Au core–Ag shell nanoparticles, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1212–1220.
- [22] Y.-F. Huang, K.-M. Huang, H.-T. Chang, Synthesis and characterization of Au core-Au-Ag shell nanoparticles from gold seeds: impacts of glycine concentration and pH, *J. Colloid Interface Sci.* 301 (2006) 145–54.
- [23] S. Hong, Y. Choi, S. Park, Shape control of Ag shell growth on Au nanodisks, *Chem. Mater.* 23 (2011) 5375–5378.
- [24] Y. Ma, W. Li, E.C. Cho, Z. Li, T. Yu, J. Zeng, et al., Au@Ag Core-Shell Nanocubes with Finely Tuned and Well-Controlled Sizes, Shell Thicknesses, and Optical Properties, *ACS Nano*. 4 (2010) 6725–6734.
- [25] F. Fan, D. Liu, Y. Wu, S. Duan, Z. Xie, Z. Jiang, Epitaxial Growth of Heterogeneous Metal Nanocrystals: From Gold Nano-octahedra to Palladium and Silver Nanocubes, *J. Am. Chem. Soc.* 4 (2008) 1–9.
- [26] M. Liu, P. Guyot-sionnest, Synthesis and Optical Characterization of Au/Ag Core/Shell Nanorods, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 5882–5888.
- [27] H. Yoo, J.E. Millstone, S. Li, J.-W. Jang, W. Wei, J. Wu, et al., Core–Shell Triangular Bifrustums, *Nano Lett.* 9 (2009) 3038–3041.
- [28] B. Rodríguez-González, A. Burrows, M. Watanabe, C.J. Kiely, L.M. Liz Marzán, Multishell bimetallic AuAg nanoparticles: synthesis, structure and optical properties, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 1755.
- [29] O.M. Wilson, R.W.J. Scott, J.C. Garcia-Martinez, R.M. Crooks, Synthesis, characterization, and structure-selective extraction of 1-3 nm diameter AuAg dendrimer-encapsulated bimetallic nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 1015–1024.
- [30] P.R. Selvakannan, A. Swami, D. Srisathiyarayanan, P.S. Shirude, R.

- Pasricha, A.B. Mandale, et al., Synthesis of aqueous Au core-Ag shell nanoparticles using tyrosine as a pH-dependent reducing agent and assembling phase-transferred silver nanoparticles at the air-water interface, *Langmuir*. 20 (2004) 7825–7836.
- [31] N. Reduction, M. Tsuji, R. Matsuo, P. Jiang, N. Miyamae, Shape-Dependent Evolution of Au @ Ag Core - Shell Nanocrystals by PVP-Assisted N,N-Dimethylformamide Reduction, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 2528–2536.
- [32] Q. Zhang, C.H. Moran, X. Xia, M. Rycenga, N. Li, Y. Xia, Synthesis of Ag nanobars in the presence of single-crystal seeds and a bromide compound, and their surface-enhanced Raman scattering (SERS) properties, *Langmuir*. 28 (2012) 9047–54.
- [33] S. Pande, S.K. Ghosh, S. Praharaj, S. Panigrahi, S. Basu, S. Jana, et al., Synthesis of normal and inverted gold-silver core-shell architectures in β -cyclodextrin and their applications in SERS, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 10806–10813.
- [34] S. Pande, J. Chowdhury, T. Pal, Understanding the Enhancement Mechanisms in the Surface-Enhanced Raman Spectra of the 1,10-Phenanthroline Molecule Adsorbed on a Au@Ag Bimetallic Nanocolloid, *Synthesis (Stuttg.)*. (2011) 10497–10509.
- [35] Y. Kim, R.C. Johnson, J. Li, J.T. Hupp, G.C. Schatz, Synthesis, linear extinction, and preliminary resonant hyper-Rayleigh scattering studies of gold-core/silver-shell nanoparticles: comparisons of theory and experiment, *Chem. Phys. Lett.* 352 (2002) 421–428.
- [36] S. Bailey, I. Ritchie, A cyclic voltammetric study of the aqueous electrochemistry of some quinones, *Electrochim. Acta*. 30 (1985) 3–12.
- [37] V.R. Chaudhari, M.A. Bhat, P.P. Ingole, S.K. Haram, Self electro-catalysis of hydroquinone on gold electrode in aqueous un-buffered media, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 994–996.
- [38] X. Ji, C.E. Banks, D.S. Silvester, A.J. Wain, R.G. Compton, Electrode kinetic studies of the hydroquinone-benzoquinone system and the reaction between hydroquinone and ammonia in propylene carbonate: Application to the indirect electroanalytical sensing of ammonia, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 1496–1504.
- [39] M. Quan, D. Sanchez, M.F. Wasylkiw, D.K. Smith, Voltammetry of Quinones in Unbuffered Aqueous Solution: Reassessing the Roles of Proton Transfer and Hydrogen Bonding in the Aqueous Electrochemistry of Quinones, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12847–12856.
- [40] R. Patakfalvi, I. Dékány, Nucleation and growth of silver nanoparticles monitored by titration microcalorimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.* 79 (2005) 587–594.

- [41] R. Patakfalvi, S. Papp, I. Dékány, The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers, *J. Nanoparticle Res.* 9 (2007) 353–364.
- [42] G. Shan, L. Xu, G. Wang, Y. Liu, Enhanced Raman Scattering of ZnO Quantum Dots on Silver Colloids, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 3290–3293.
- [43] E. Malel, D. Mandler, Localized Electroless Deposition of Gold Nanoparticles Using Scanning Electrochemical Microscopy, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) D459–D467.
- [44] Sirajuddin, A. Mechler, A.A.J. Torriero, A. Nafady, C.-Y. Lee, A.M. Bond, et al., The formation of gold nanoparticles using hydroquinone as a reducing agent through a localized pH change upon addition of NaOH to a solution of HAuCl₄, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 370 (2010) 35–41.
- [45] S.D. Perrault, W.C.W. Chan, Synthesis and surface modification of highly monodispersed, spherical gold nanoparticles of 50-200 nm, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17042–17043.
- [46] L. Vigderman, E.R. Zubarev, High-Yield Synthesis of Gold Nanorods with Longitudinal SPR Peak Greater than 1200 nm Using Hydroquinone as a Reducing Agent, *Chem. Mater.* 25 (2013) 1450–1457.
- [47] W. Wang, Q. Zhao, J. Dong, J. Li, A novel silver oxides oxygen evolving catalyst for water splitting, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 7374–7380.
- [48] J. Li, J. Wu, X. Zhang, Y. Liu, D. Zhou, H. Sun, et al., Controllable synthesis of stable urchin-like gold nanoparticles using hydroquinone to tune the reactivity of gold chloride, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 3630–3637.
- [49] D.-K. Lim, I.-J. Kim, J.-M. Nam, DNA-embedded Au/Ag core-shell nanoparticles, *Chem. Commun.* (2008) 5312–5314.
- [50] S. Xu, B. Zhao, W. Xu, Y. Fan, Preparation of Au-Ag core-shell nanoparticles and application of bimetallic sandwich in surface-enhanced Raman scattering (SERS), *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 257-258 (2005) 313–317.
- [51] A. Sánchez-Iglesias, P. Aldeanueva-Potel, W. Ni, J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, R.A. Alvarez-Puebla, et al., Chemical seeded growth of Ag nanoparticle arrays and their application as reproducible SERS substrates, *Nano Today.* 5 (2010) 21–27.
- [52] X. Su, S.F.Y. Li, S.J. O’Shea, Au nanoparticle- and silver-enhancement reaction-amplified microgravimetric biosensor, *Chem. Commun.* 11 (2001) 755–756.

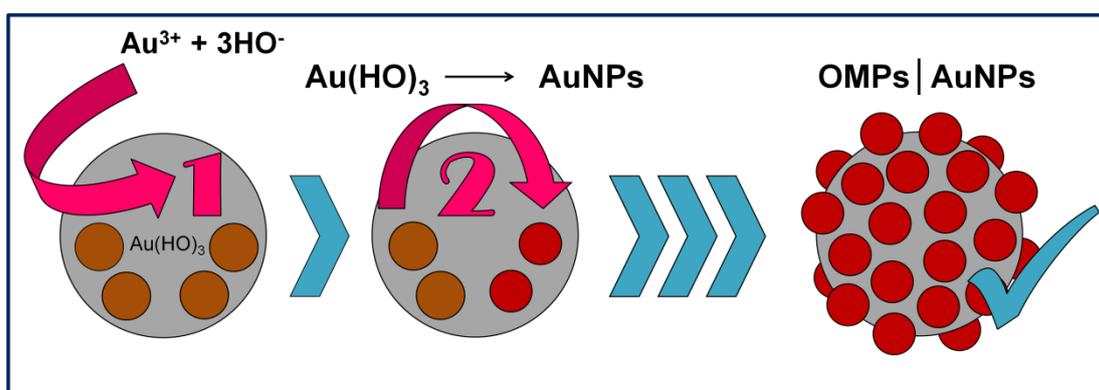
- [53] K.Y. Chumbimuni-Torres, E. Bakker, J. Wang, Real-Time Probing of the Growth Dynamics of Nanoparticles using Potentiometric Ion-Selective Electrodes, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 1964–1967.
- [54] A. Sánchez-Iglesias, E. Carbó-Argibay, A. Glaria, B. Rodríguez-González, J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, et al., Rapid epitaxial growth of Ag on Au nanoparticles: from Au nanorods to core-shell Au@Ag octahedrons, *Chemistry*. 16 (2010) 5558–63.
- [55] S.T. Gentry, S.J. Fredericks, R. Krchnavek, Controlled particle growth of silver sols through the use of hydroquinone as a selective reducing agent, *Langmuir*. 25 (2009) 2613–21.
- [56] S. Behrens, J. Wu, W. Habicht, E. Unger, Silver nanoparticle and nanowire formation by microtubule templates, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3085–3090.
- [57] M.M. Walczak, D. a Dryer, D.D. Jacobson, M.G. Foss, N.T. Flynn, pH-Dependent Redox Couple : Illustrating the Nernst Equation Using Cyclic Voltammetry, *J. Chem. Educ.* 74 (1997) 1195–1197.
- [58] R. Moiraghi, Tesis Doctoral: Estudios Experimentales de la Formación, Crecimiento y la Estabilidad de Nanopartículas de Metales Nobles, 2013.
- [59] T. Linnert, P. Mulvaney, Long-Lived Nonmetallic Silver Clusters in Aqueous Solution: Preparation and Photolysis, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4657–4664.
- [60] K.W. Kolasinski, *Surface Science Foundations of Catalysis and Nanoscience*, 2013.
- [61] M. Karlsson, B. Karlberg, R.J.O. Olsson, Determination of nitrate in municipal waste water by UV spectroscopy, *Anal. Chim. Acta.* 312 (1995) 107–113.
- [62] T. Wilke, M. Schneider, K. Kleinermanns, 1,4-Hydroquinone is a Hydrogen Reservoir for Fuel Cells and Recyclable via Photocatalytic Water Splitting, *Open J. Phys. Chem.* 3 (2013) 97–102.
- [63] P. Atkins, D. Shriver, T. Overton, J. Rourke, F. Armstrong, M. Weller, et al., *Inorganic Chemistry*, 2009.
- [64] L. Li, Y.-J. Zhu, High chemical reactivity of silver nanoparticles toward hydrochloric acid, *J. Colloid Interface Sci.* 303 (2006) 415–418.

Capítulo 6:

Termolabilidad del Hidróxido de Oro (III)

RESUMEN

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de la descomposición térmica de coloides de $\text{Au}(\text{HO})_3$ para la producción de AuNPs. Esta reacción se emplea como base para el desarrollo de un método de síntesis de NEs híbridas del tipo óxido sustrato (SiO_2MPs) decorado con AuNPs equivalente al discutido en capítulos anteriores para el caso de NEs con AgNPs.



Resumen gráfico. El método desarrollado consta de dos reacciones químicas: primero, la precipitación del $\text{Au}(\text{HO})_3$ sobre la superficie del sustrato y a continuación, su descomposición térmica (a temperatura ambiente) para dar lugar a la formación de AuNPs directamente adheridas a las micropartículas soporte.

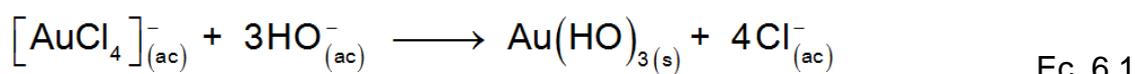
6.1 Introducción

En este capítulo se discutirán resultados que presentan ciertas similitudes con los informados en los capítulos 3 y 4; debido a esto sólo se mostrarán los resultados más sobresalientes del tema.

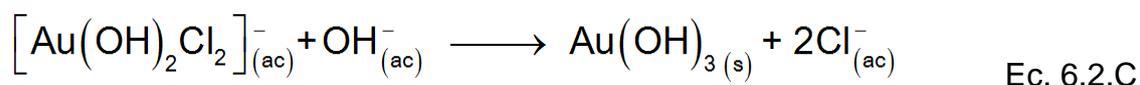
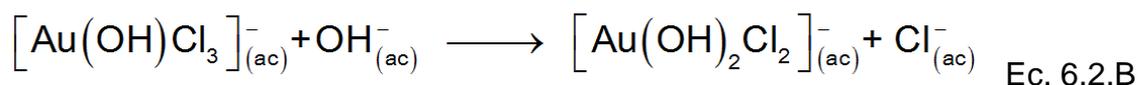
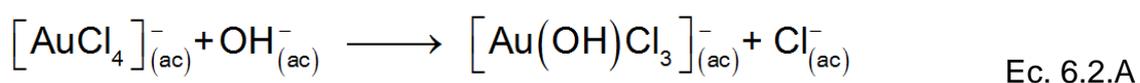
Los estudios sobre la termolabilidad de los coloides acuosos de Ag_2O motivaron la investigación del fenómeno de descomposición en soluciones acuosas alcalinas de Au(III) .

6.1.1 Estabilidad Termoquímica del Hidróxido de Oro (III)

En condiciones apropiadas, la adición de base fuerte a una solución del complejo $[\text{AuCl}_4]^-$ da lugar a la formación de un precipitado de color pardo rojizo, el hidróxido de oro (Au(OH)_3 , $K_{ps} = 3,16 \times 10^{-48}$ [1]), de acuerdo a [2]:



La reacción sintetiza un cambio químico más complejo que una simple precipitación, es la reacción neta de intercambio de ligandos Cl^- por HO^- . El aumento de la concentración de base fuerte da lugar al intercambio de ligandos en la esfera de coordinación del $[\text{AuCl}_4]^-$, produciendo especies aniónicas complejas de Au(III) de composición variable de acuerdo a:



Estos cambios químicos pueden monitorearse por espectroscopia UV-Visible y algunos resultados se muestran en la **Figura 6.1**. A pH 2, sólo se observa una banda típica alrededor de 313 nm atribuible al ion complejo plano cuadrado $[\text{AuCl}_4]^-$, relacionada con la transferencia electrónica $\pi-\sigma^*$ ligando-metal [3]. A medida que se incrementa el pH de la solución, se observa un decrecimiento de la extinción del pico como consecuencia del reemplazo de los iones Cl^- por ligandos HO^- [3]. A pH 7 se observa un hombro ubicado alrededor de 280 nm, posiblemente asociado a alguna especie compleja formada por ambos ligandos. A pH 11-11,5 y 13 ya no se observa ninguna banda en el visible, indicando la desaparición del $[\text{AuCl}_4]^-$ de la solución y la formación de las especies solubles $[\text{Au}(\text{HO})_4]^-$ y $[\text{Au}(\text{HO})_5]^{2-}$ y eventualmente de bajas cantidades de $\text{Au}(\text{HO})_3$ [2].

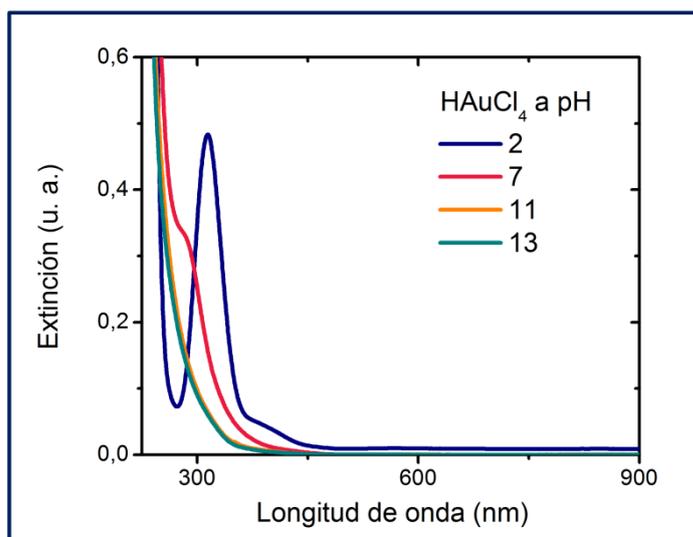


Figura 6.1. Espectros UV-Visible de una solución acuosa 0,1 mM HAuCl_4 (pH~7) y: 18,4 mM H_2SO_4 (pH=2), 5 mM NaHO (pH=11-11,5) y 50 mM NaHO (pH=13).

En ambientes gaseosos, el $\text{Au}(\text{HO})_3$ se descompone a partir de 322 °C [4] según la reacción:



Ec. 6.3

Esta reacción se ha empleado para producir NEs híbridas aplicables en catálisis formadas por micropartículas de óxidos y AuNPs (OMPs|AuNPs) [3,5–18]. En una primera etapa se precipita el $\text{Au}(\text{HO})_3$ sobre el óxido soporte por deposición-precipitación [6] o por intercambio aniónico [14] o bien, se lleva a cabo la coprecipitación de esta especie con el óxido sustrato [5]. Posteriormente, se calcina el hidróxido (**Ec. 6.3**) para finalmente obtener AuNPs depositadas sobre un óxido soporte [3,5–18]. Esta etapa demanda altas temperaturas, las cuales pueden inducir el encapsulamiento de las AuNPs con el material soporte disminuyendo la actividad catalítica de las NEs. Este último aspecto representa una importante desventaja de los métodos informados.

6.1.2 Descomposición de Coloides Acuoso de Hidróxido de Oro (III)

Pese a que la calcinación del $\text{Au}(\text{HO})_3$ ha sido ampliamente empleada en el área de síntesis, no existen en la bibliografía datos precisos de la estabilidad térmica de esta especie en medios acuosos, al igual que para el caso del Ag_2O .

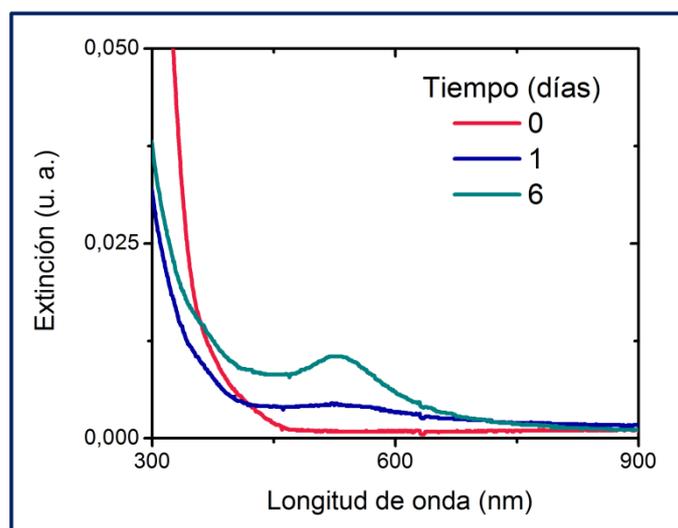


Figura 6.2. Evolución espectral de la incubación a temperatura ambiente de una solución acuosa de HAuCl_4 0,1 mM y 5 mM NaOH.

La **Figura 6.2** muestra los espectros resultantes de la incubación a temperatura ambiente de una mezcla reactiva formada por HAuCl_4 e NaOH en cantidad necesaria para alcanzar un pH~11-11,5. El experimento reproduce

condiciones estudiadas previamente [19]. Inicialmente la respuesta óptica es un perfil de extinción decreciente con la longitud de onda que alcanza un valor mínimo de intensidad entre 460 y 900 nm. La ausencia de picos asociados a $[\text{AuCl}_4]^-$ o a complejos mixtos del tipo $[\text{Au}(\text{OH})_x\text{Cl}_{4-x}]^-$ en la región de 200 a 400 nm confirma el reemplazo completo de iones Cl^- por HO^- , ya sea para formar $\text{Au}(\text{HO})_3$, $[\text{Au}(\text{HO})_4]^-$ o bien $[\text{Au}(\text{HO})_5]^{2-}$. La baja intensidad de extinción observada en la región 460-900 nm podría indicar la presencia de una pequeña cantidad de partículas de $\text{Au}(\text{HO})_3$. Después de 1 día de reacción, se observa un aumento de la extinción alrededor de 530 nm y paralelamente, una disminución de la extinción en la zona comprendida entre 300 y 420 nm. Transcurridos 6 días, se define un pico a 527 nm; asociado con la RPS de AuNPs. Esta evidencia es claramente indicativa de la descomposición térmica de los coloides acuosos de $\text{Au}(\text{HO})_3$ para producir AuNPs. Otros resultados (no mostrados en la presente tesis) mostraron que el calentamiento acelera notablemente este proceso, al igual que para el caso del Ag_2O [19].

Los resultados anteriores y el conocimiento adquirido a partir de la investigación de la descomposición térmica del Ag_2O en medios acuosos y mixtos (capítulos 3 y 4) constituyen el punto de partida de las investigaciones sobre la reacción de descomposición del $\text{Au}(\text{HO})_3$ informadas en esta tesis.

6.2 Resultados y Discusión

Los resultados de los métodos para la producción de NEs OMPs|AuNPs ya citados [3,5–18] demostraron que el $\text{Au}(\text{HO})_3$ precipita sobre la superficie de diversos óxidos soporte. Este hecho sugiere una alta afinidad del $\text{Au}(\text{HO})_3$ por las superficies de los óxidos empleados como sustratos. Esta cualidad y su termolabilidad en medio acuoso pueden aprovecharse para la producción de NEs híbridas OMPs|AuNPs a temperaturas bajas o en condiciones de calentamiento moderado. Así, en este capítulo se informan los resultados del trabajo realizado con el objetivo de desarrollar un método de síntesis basado en la reacción de descomposición del $\text{Au}(\text{HO})_3$ para producir NEs híbridas $\text{SiO}_2\text{MPs|AuNPs}$ evitando la etapa de calcinación.

6.2.1 Síntesis de NEs híbridas SiO₂MPs|AuNPs en Medios Acuoso

La **Figura 6.3** muestra la evolución espectral obtenida durante la incubación de una solución acuosa alcalina de Au(III) en presencia de SiO₂MPs a temperatura ambiente. El espectro inicial (línea azul) resulta de la contribución a la respuesta óptica de la suspensión de SiO₂MPs (ver capítulo 4) y de la proveniente de los complejos hidroxilados solubles de Au(III) o bien, del precipitado de Au(OH)₃ ya que los valores de extinción son no nulos. El hombro a 534 nm observado después de transcurridos 13 días de reacción (línea turquesa) representa una evidencia de la formación de AuNPs en el medio. A tiempos más largos (2 meses), la evolución espectroscópica define claramente un máximo a 550 nm, atribuible a la RPS de AuNPs. A medida que transcurre más tiempo, la intensidad de este máximo aumenta y su posición se desplaza hacia longitudes de onda mayores: 554 nm (4 meses) y 581 nm (7 meses). Este conjunto de cambios espectrales confirma la formación de AuNPs y su posterior crecimiento en el medio de reacción.

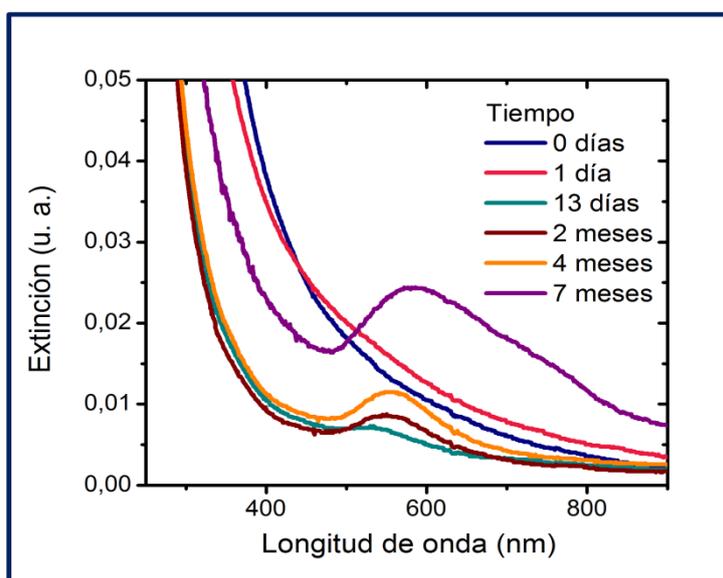


Figura 6.3. Evolución espectral de una suspensión acuosa de H[AuCl₄] 0,1 mM, NaHO 1 mM y $1,55 \times 10^{12}$ SiO₂MPs/L_{susp} (pH=8,5) incubada a temperatura ambiente. *Nota: en períodos grandes de tiempo (4 y 7 meses) la temperatura ambiente puede variar entre 15 y 35 °C.*

Las imágenes TEM (campo claro) obtenidas luego de 7 meses de incubación (**Figura 6.4**) muestran “puntos” de mayor contraste que la matriz soporte (SiO_2MPs , ver capítulo 2, **Figura 2.18**), distribuidos de manera uniforme. El mayor contraste de estos puntos en imágenes TEM de campo claro indica que corresponden a un material de mayor número atómico que el correspondiente al material sustrato. Así, en base a los resultados mostrados anteriormente, estos puntos pueden atribuirse a AuNPs denotando la formación de las NEs híbridas $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AuNPs}$.

Adicionalmente, se observa que las SiO_2MPs soporte han perdido su morfología esférica durante la incubación. Este fenómeno podría deberse a la disolución del material sustrato debido a las condiciones alcalinas sostenidas durante un largo tiempo de incubación (7 meses). Asimismo, puede apreciarse que, en general, las AuNPs observadas son pequeñas indicando que, pese al tiempo de incubación extendido, el crecimiento de las partículas no ha tenido lugar de manera significativa. Esto puede deberse a la encapsulación de las AuNPs dentro de la matriz de SiO_2 causada por la disolución/reprecipitación del material soporte, proceso que impediría el crecimiento progresivo de las AuNPs. Evidencias de la disolución/reprecipitación de la sílica también fueron observadas para el caso de $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AgNPs}$ (capítulo 4, **Figura 4.12**).

Estos resultados indican que es posible llevar a cabo la deposición de AuNPs sobre SiO_2MPs vía precipitación-descomposición del $\text{Au}(\text{HO})_3$ en soluciones acuosas. Sin embargo, los cambios espectrales del avance de la reacción en estas condiciones se registran a tiempos demasiado largos. Asimismo, se observa la pérdida de la morfología esférica de las partículas sustrato y el encapsulamiento de las AuNPs, ambos procesos que podrían asociarse a la disolución/reprecipitación de las SiO_2MPs .

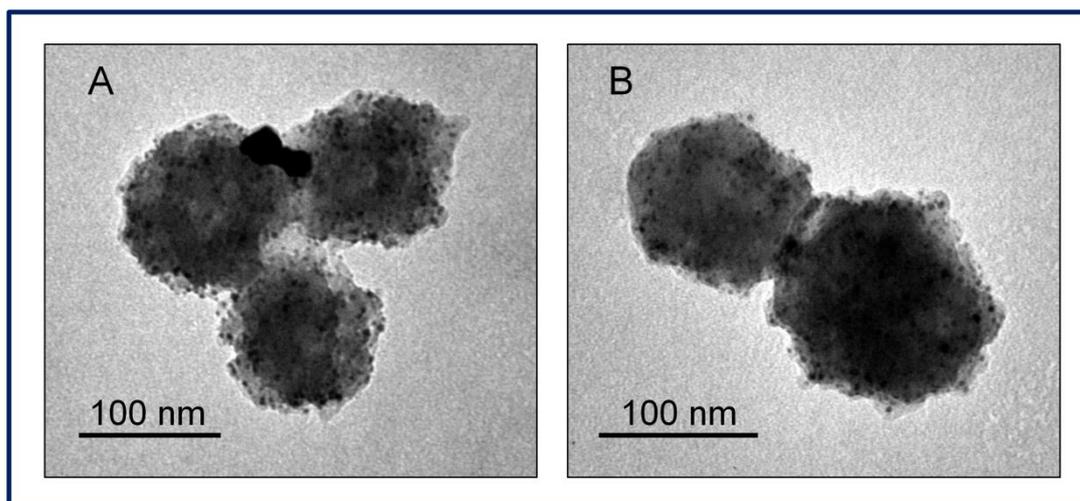


Figura 6.4. Imágenes TEM de dos campos diferentes resultantes de la incubación durante 7 meses a temperatura ambiente de una suspensión acuosa de HAuCl_4 0,1 mM, NaHO 1 mM y $1,55 \times 10^{12}$ $\text{SiO}_2\text{MPs/L}_{\text{susp}}$ (pH=8,5).

De manera similar al caso de las NEs OMPs|AgNPs, se investigó el efecto de algunas variables sintéticas con el propósito de mejorar estos aspectos negativos en el proceso de decorado de SiO_2MPs con AuNPs. En una primer etapa, se estudió el efecto de la incubación en medios mixtos acetona:agua en ausencia de SiO_2MPs para determinar la existencia de cambios en la velocidad del proceso de nucleación homogénea y descomposición térmica de $\text{Au}(\text{HO})_3$.

6.2.2 Descomposición del $\text{Au}(\text{HO})_3$ en Medios Mixtos Acetona:Agua

La **Figura 6.5** muestra la evolución espectral de una solución alcalina de Au(III) en un medio acetona:agua 25:75 incubada a temperatura ambiente. A la media hora, el espectro resultante exhibe un pico bien definido centrado en 520,5 nm. La intensidad de este pico es, aproximadamente, entre 25 y 30 veces mayor que la intensidad del pico obtenido para una mezcla reactiva de composición similar incubada por 6 días en un medio acuoso (**Figura 6.2**, línea turquesa). Este resultado indica que el proceso de precipitación-descomposición del $\text{Au}(\text{HO})_3$ se acelera en medios mixtos acetona:agua, de modo similar a como sucede con el Ag_2O .

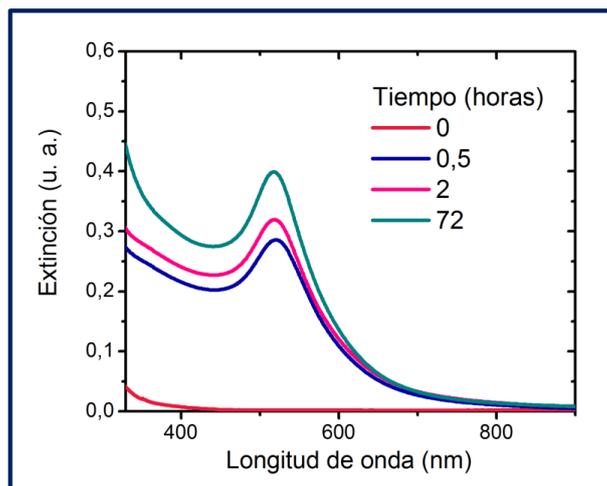


Figura 6.5. Evolución espectral de una mezcla reactiva formada por HAuCl_4 0,1 mM e NaHO 5 mM ($\text{pH}=11$) incubada a temperatura ambiente en un medio mixto acetona:agua 25:75.

Conforme transcurre el tiempo, la intensidad de este pico continúa en ascenso y la posición del máximo se desplaza levemente hacia longitudes de onda menores: 519 nm (2 horas) y 518 nm (72 horas). Este comportamiento da cuenta de que el proceso predominante es la nucleación continua de AuNPs, de manera que el tamaño promedio de la población se mantiene prácticamente constante.

También se evaluó el efecto de la concentración de base fuerte a composición constante de las fracciones de solventes acetona:agua: 50:50 (**Figura 6.6.A**) y 75:25 (**Figura 6.6.B**). Para valores de concentración de NaOH de 1 a 10 mM en acetona:agua 50:50 se obtienen perfiles espectrales similares, caracterizados por un pico de extinción centrado en 509 nm. Para 50 mM de NaHO , se observa una banda de menor intensidad ubicada a 553 nm (línea fucsia) indicando la presencia de AuNPs de mayores tamaños que para las otras condiciones. Estos resultados indican que para esta proporción de acetona, la variación en la concentración de base fuerte no produce diferencias notables en la morfología de las AuNPs excepto para el caso de la mayor concentración de NaHO .

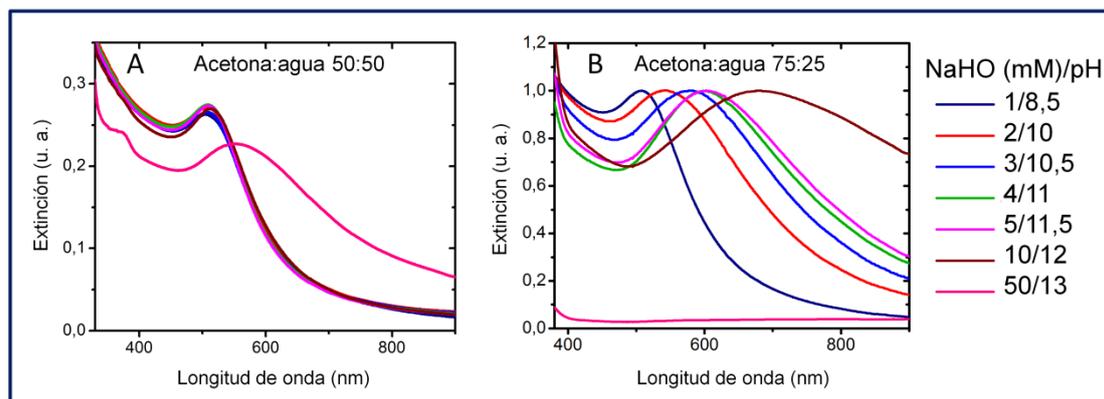


Figura 6.6. Espectros de mezclas reactivas formadas por HAuCl_4 0,1 mM y concentraciones crecientes de NaHO incubadas a temperatura ambiente en diferentes medios acetona:agua durante: **A)** 10 minutos y, **B)** 1,5 horas (espectros normalizados).

Para 75% de acetona, la concentración de NaHO desde 1 a 10 mM da lugar a perfiles espectrales con máximos de extinción localizados a valores de longitud de onda crecientes (508 nm, 543 nm, 580 nm, 598 nm, 602 nm y 680 nm, respectivamente). Se observa, también, que el ancho de pico aumenta con la concentración de base fuerte. Este conjunto de resultados indica que para esta proporción acetona:agua, el tamaño de las AuNPs producidas se incrementa a medida que el pH es mayor. Cuando se emplea 50 mM de NaHO, se observa una extinción constante no nula en todo el intervalo de longitudes de onda estudiado. Este comportamiento puede asociarse a la presencia de AuNPs de tamaños aún mayores que las que presentan RPS en el intervalo de longitudes de onda del visible.

Los resultados para experimentos realizados variando la proporción acetona:agua para dos valores distintos de concentración de NaHO son mostrados en la **Figura 6.7**. Para el valor menor de concentración de NaHO, los perfiles espectrales obtenidos para 25%, 50% y 75% de acetona exhiben picos de extinción a 537 nm, 543 nm y 543 nm, respectivamente; valores que según los espectros teóricos mostrados en el capítulo 2, corresponden a la presencia de AuNPs de tamaños menores a 60 nm. Para acetona:agua 10:90 y 90:10, los perfiles presentan valores de extinción bajos en el intervalo comprendido entre 350 y 800 nm, y 440 y 800 nm, respectivamente. Estas similitudes son sólo aparentes, dado que en el primer caso la fracción de

acetona es reducida y tiene muy poco efecto acelerando la precipitación y descomposición térmica de $\text{Au}(\text{OH})_3$. Para el segundo caso sucede lo contrario, este proceso se ve acelerado notablemente y, consecuentemente, se forman AuNPs de gran tamaño cuyas RPS se encuentran fuera del intervalo estudiado.

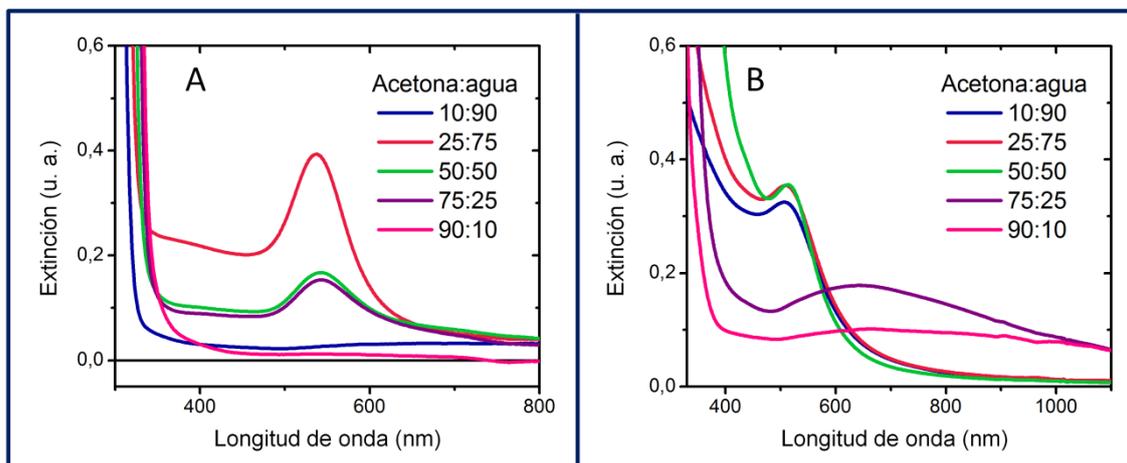


Figura 6.7. Espectros de mezclas reactivas formadas por HAuCl_4 0,1 mM e NaHO : 0,2 mM (A) y 5 mM (B) incubadas a temperatura ambiente durante 3 (A) y 6 días (B) en medios acetona:agua.

Para un valor de concentración de NaHO de 5 mM, los perfiles espectrales obtenidos para un porcentaje de acetona entre 10 y 75 exhiben un pico de RPS asociado a AuNPs. Para 10%, 25% y 50%, los picos son similares en intensidad y se localizan muy próximos entre sí (507 nm, 510 nm, 513,5 nm, respectivamente). Cuando la cantidad de acetona asciende a 75%, el pico de RPS es ancho y se localiza a un valor mayor de longitud de onda (635 nm). Este desplazamiento del máximo indica que el tamaño promedio de la población de AuNPs aumenta con el incremento de la fracción de acetona. Asimismo, el perfil espectral de la mezcla incubada en acetona:agua 90:10 presenta valores de extinción aproximadamente constantes entre 400 y 1100 nm, indicando nuevamente la presencia de AuNPs de gran tamaño cuyas RPS se encuentran fuera del intervalo estudiado.

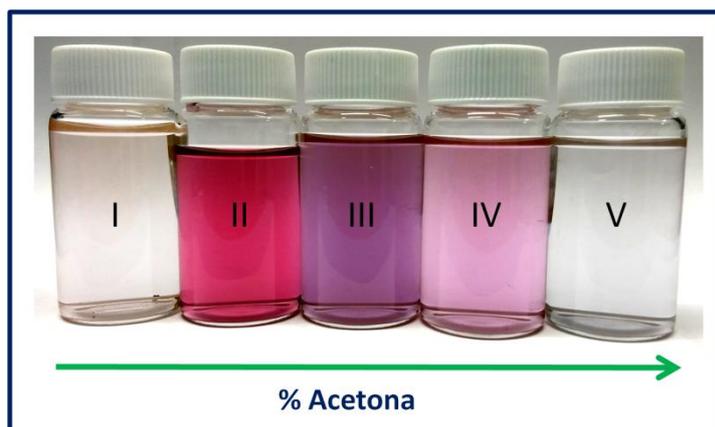


Figura 6.8 Fotografía de las suspensiones de AuNPs obtenidas a partir de la incubación a temperatura ambiente de 0,1 mM de HAuCl_4 y 0,2 mM de NaHO durante 19 días en medios acetona:agua 10:90 (I), 25:75 (II), 50:50 (III), 75:25 (IV) y 90:10 (V).

De manera general, el aumento de la fracción de acetona en el medio de reacción induce el crecimiento o bien, la aglomeración de las AuNPs obtenidas vía precipitación-descomposición térmica del $\text{Au}(\text{HO})_3$, resultado análogo a lo encontrado con Ag_2O .

La **Figura 6.8** es una fotografía de las suspensiones de AuNPs producidas a partir de mezclas reactivas de igual composición para fracciones de acetona crecientes. El cambio cromático resultante es notable e indicativo de la gran relevancia que tiene la composición de estos solventes como variable de síntesis moduladora de la morfología de las AuNPs producidas.

6.2.3 Síntesis de NEs SiO_2MPs | AuNPs en Medios Acetona:Agua

De acuerdo a las conclusiones del análisis precedente, se investigó la síntesis con base en la deposición del $\text{Au}(\text{HO})_3$ seguida de su descomposición térmica sobre SiO_2MPs empleando medios acetona:agua 90:10. En la **Figura 6.9** se muestran los perfiles espectrales de una mezcla reactiva conteniendo partículas sustrato (SiO_2MPs) (línea azul) y de su correspondiente control sin SiO_2MPs (línea roja). Los picos de ambos espectros se encuentran ubicados a la misma longitud de onda (594,5 nm) y difieren levemente en la intensidad de extinción del máximo. Nótese que el tiempo de incubación es pequeño y que en ambos casos, se observa un notable cambio espectral que

da cuenta del avance de la reacción de descomposición del $\text{Au}(\text{HO})_3$. Sin embargo, el espectro obtenido en presencia de SiO_2MPs no presenta diferencias importantes respecto del experimento control que puedan sugerir el decorado efectivo del sustrato.

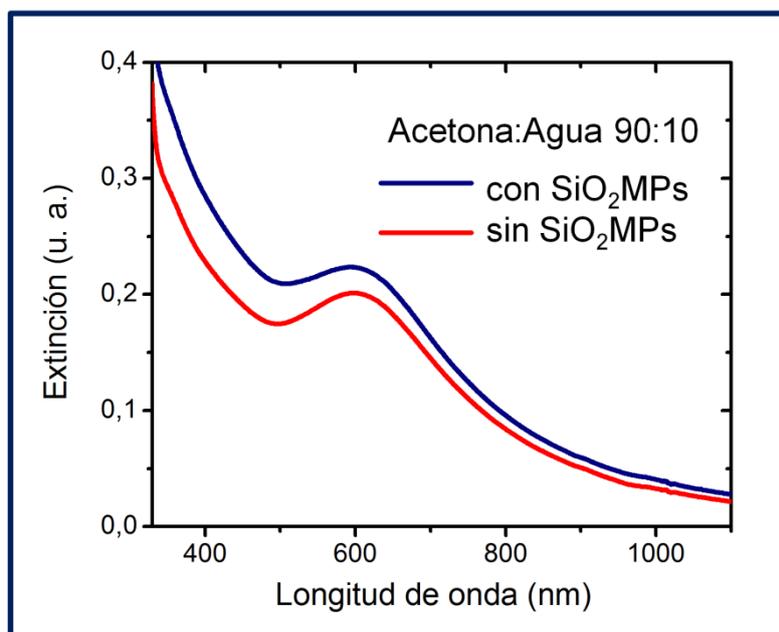


Figura 6.9. Espectros de soluciones de HAuCl_4 0,1 mM e NaHO 5 mM incubadas a temperatura ambiente durante 40 minutos en acetona:agua 90:10.

Estos resultados muestran que las condiciones empleadas favorecen la precipitación-descomposición del $\text{Au}(\text{HO})_3$ de manera rápida pero poco controlada. Con el objeto de producir la precipitación del $\text{Au}(\text{HO})_3$ preferentemente sobre la superficie de las SiO_2MPs se consideraron otras condiciones experimentales. El empleo de medios mixtos permite disminuir la concentración de NaHO a fin de disminuir el efecto de la disolución/reprecipitación de SiO_2 sin que disminuya demasiado la velocidad del proceso global de deposición y descomposición térmica de $\text{Au}(\text{HO})_3$. Una alternativa es utilizar un agente acomplejante del $\text{Au}(\text{III})$ para establecer una competencia entre la reacción de acomplejamiento y la reacción de precipitación del $\text{Au}(\text{HO})_3$, permitiendo un efecto modulador del desarrollo de este último proceso como el NH_3 en el proceso de precipitación-descomposición del Ag_2O . Si bien CN^- y NH_3 tienen una afinidad por el catión

Au(III) mayor que la del HO^- , desafortunadamente su utilización es riesgosa. El primero es extremadamente tóxico y el NH_3 forma con Au(III) complejos potencialmente explosivos [20]. Por estos motivos, se debió utilizar una estrategia diferente a la empleada para el caso de Ag para producir la precipitación del $\text{Au}(\text{HO})_3$ preferentemente sobre la superficie de las SiO_2MPs .

Trabajando con valores reducidos de concentración de base fuerte, el proceso de decoración también puede ser modulado mediante el control de la temperatura de incubación. Experimentos no mostrados aquí indican que la disminución de la concentración de NaHO a temperatura ambiente en medios mixtos acetona:agua, no alcanza para desfavorecer el proceso de nucleación homogénea del $\text{Au}(\text{HO})_3$ y ralentizar su subsiguiente descomposición térmica, ya que se observa la formación de una gran cantidad de AuNPs libres en comparación con las observadas sobre la superficie del sustrato. Por esta razón, se trabajó a temperaturas menores a la ambiente a los efectos de desactivar la descomposición térmica y, simultáneamente, favorecer la nucleación heterogénea del $\text{Au}(\text{HO})_3$ sobre las partículas sustrato en relación a su nucleación homogénea en el medio de dispersión. Para ello, se emplearon baños de hielo que permiten reducir la temperatura del medio de reacción (ver capítulo 2, **sección 2.3.6**). Paralelamente, las condiciones de precipitación de $\text{Au}(\text{HO})_3$ se lograron alcanzando el valor de concentración final de NaHO mediante su adición gradual (ver capítulo 2, **sección 2.3.6**).

La **Figura 6.10.A** muestra los espectros de dos mezclas reactivas con y sin SiO_2MPs (líneas azul y fucsia, respectivamente) incubadas en baños de hielo. Los perfiles son similares exhibiendo pequeñas diferencias en la intensidad de extinción (0,05 u. a. adicionales con SiO_2MPs) y en la posición de los máximos de extinción (573 nm para el experimento con SiO_2MPs y 563 nm para el control). Resulta relevante el hecho de que, en estas condiciones, no se observa un gran avance de la precipitación homogénea-descomposición térmica del $\text{Au}(\text{HO})_3$ luego de 10,5 horas de incubación. Este hecho indica que las nuevas condiciones experimentales permiten demorar el avance de este proceso con respecto lo observado a temperatura ambiente (**Figura 6.9**); constituyendo un buen indicio de que la precipitación del $\text{Au}(\text{HO})_3$ habría sucedido preferentemente sobre la superficie del sustrato dando lugar a un

proceso de decorado efectivo. Esta interpretación, no obstante, debe confirmarse con el análisis de microscopía electrónica.

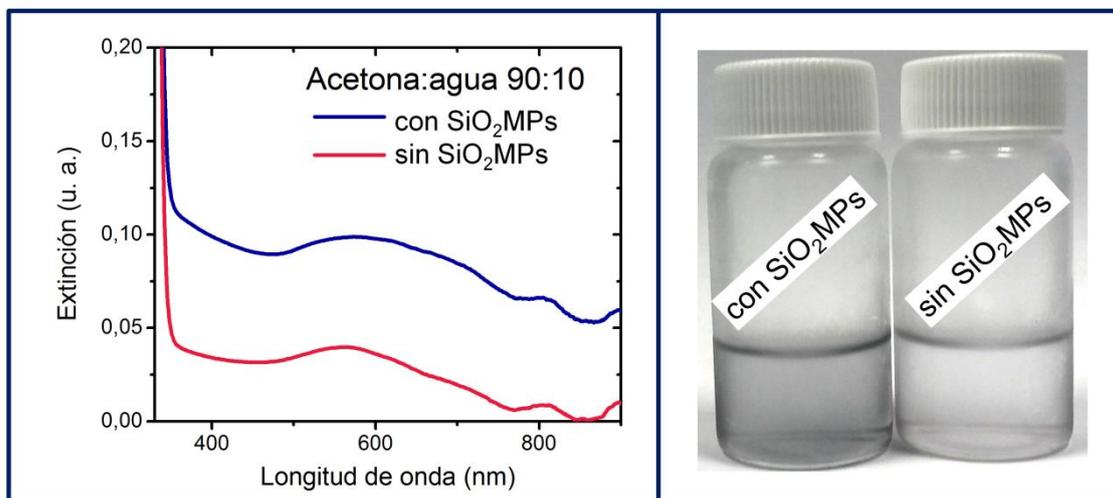


Figura 6.10.A. Espectros de soluciones de HAuCl_4 0,1 mM e NaHO 1 mM incubadas en baño de hielo durante 10,5 horas en medios acetona:agua 90:10. **B.** Fotografía de las suspensiones obtenidas luego de 1 día de incubación.

Luego de un día de incubación, las suspensiones presentan diferencias a simple vista (**Figura 6.10.B**). La suspensión correspondiente a la mezcla reactiva con partículas sustrato posee una coloración grisácea que no se observa en el otro caso; una clara evidencia de que existe alguna diferencia entre los resultados de ambos experimentos.

La serie de imágenes TEM, **Figura 6.11**, muestra diferentes campos en los cuales se observan partículas esféricas de contraste medio, atribuibles a las SiO_2MPs , decoradas con partículas globulares de mayor contraste. Este hecho es consistente con la presencia de AuNPs sobre las partículas sustrato indicando que el proceso de decorado resultó efectivo. Asimismo, se observa que las SiO_2MPs no han sufrido disolución y conservan su forma esférica. El depósito de AuNPs está homogéneamente distribuido y no se observan AuNPs aisladas, lo que implica que no ocurre un proceso de nucleación homogénea del $\text{Au}(\text{HO})_3$ seguido de descomposición.

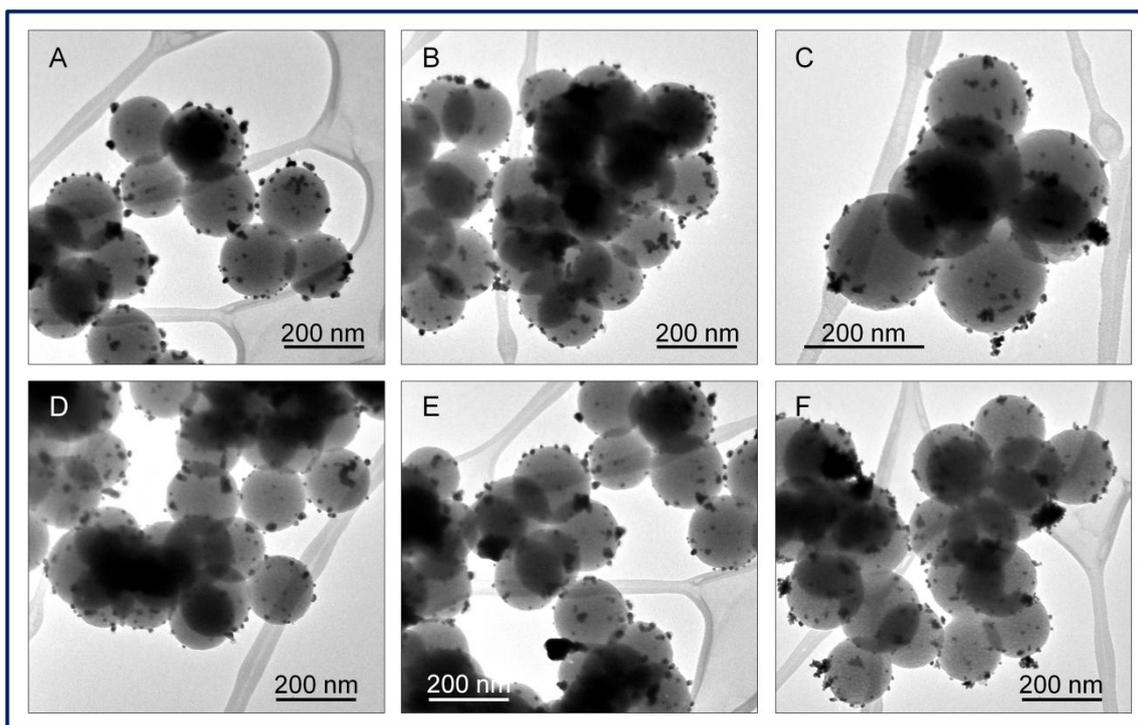


Figura 6.11. Imágenes TEM (distintos campos) resultantes de la incubación en baño de hielo de una suspensión acuosa de HAuCl_4 0,1 mM, NaHO 1 mM y $1,55 \times 10^{12}$ $\text{SiO}_2\text{MPs}/L_{\text{susp}}$ (pH=8,5) por 9 horas.

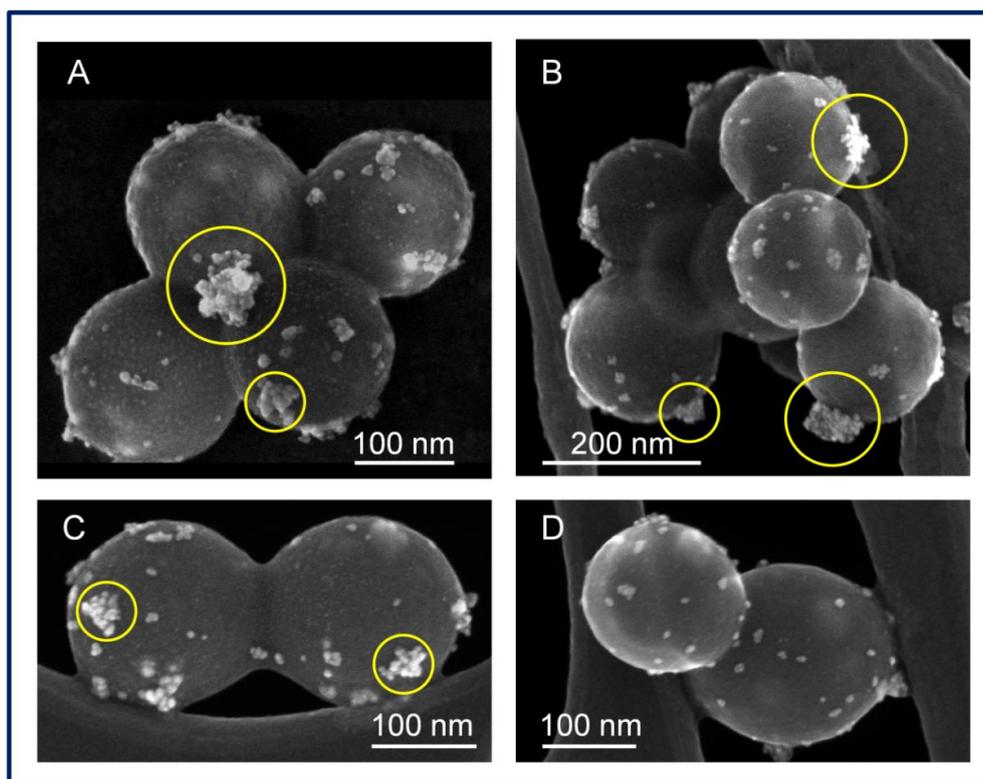


Figura 6.12. Imágenes STEM resultantes de la incubación en baño de hielo de una suspensión acuosa de HAuCl_4 0,1 mM, NaHO 1 mM y $1,55 \times 10^{12}$ $\text{SiO}_2\text{MPs}/L_{\text{susp}}$ (pH=8,5) por 9 horas.

La **Figura 6.12** muestra imágenes producidas por STEM de las NEs. Las imágenes A y B se obtuvieron con un detector de electrones secundarios, el cual da información principalmente topográfica. Esto implica que en las imágenes A y B las zonas más brillantes corresponden a zonas de mayor altura en la muestra. En base a la similitud entre las zonas de mayor contraste de la **Figura 6.11** y las zonas más brillantes de las imágenes de electrones secundarios, puede concluirse que en ambos casos se trata de la distribución de Au en la muestra. Así, de acuerdo a la información que brinda el detector empleado, se puede deducir que las AuNPs se depositan sobre la superficie de las SiO₂MPs y no están inmersas en esa matriz, hecho que indica que no ocurre un proceso de encapsulamiento importante. Por otra parte, las imágenes C y D resultan de la mezcla de las contribuciones del detector de electrones secundarios (96%) y el detector de electrones retro-dispersados (4%). Debido a que este último detector da información sobre el número atómico de los componentes de la muestra, se obtiene un contraste levemente mayor entre las AuNPs y las SiO₂MPs comparado con el caso del detector de electrones secundarios puro.

Todas las imágenes de la **Figura 6.12** muestran AuNPs de tamaño pequeño y estructuras de mayor tamaño que parecen cúmulos de AuNPs (indicadas en la figura con círculos amarillos). Estos cúmulos pueden deberse a la aglomeración de AuNPs o al crecimiento globular de los núcleos. Resultados no mostrados en la presente tesis indicarían que a medida que transcurre el tiempo de incubación en el baño de hielo, aumenta el tamaño y el número de estos cúmulos en las NEs. Es importante remarcar que estos cúmulos muestran una morfología que indica que tienen una base que está adherida a la superficie de la partícula sustrato pero el resto de la estructura da cuenta de un crecimiento tipo islas (ver capítulo 5). Este resultado puede ser una consecuencia de la precipitación del Au(HO)₃ sobre los núcleos de Au ya formados seguido de su posterior descomposición. La Dra. Raquel Moiraghi [19] obtuvo estructuras globulares de Au(0) utilizando el método del sembrado, empleando condiciones muy diferentes a las utilizadas en el presente estudio; la única similitud presente entre ambos procedimientos es la presencia de iones Cl⁻ en el medio de reacción.

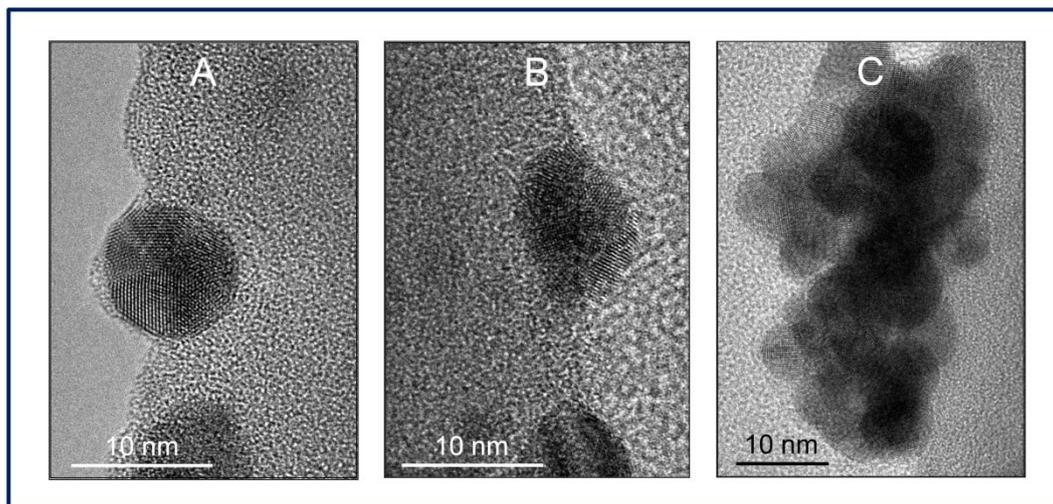


Figura 6.13. Imágenes HRTEM resultantes de la incubación en baño de hielo de una suspensión acuosa de HAuCl_4 0,1 mM, NaHO 1 mM y $1,55 \times 10^{12}$ $\text{SiO}_2\text{MPs}/L_{\text{susp}}$ (pH=8,5) por 9 horas.

Las imágenes HRTEM muestran la estructura cristalina de las AuNPs (**Figura 6.13**). En las imágenes A y B se observan dos AuNPs de aproximadamente 10 nm sobre la superficie del sustrato. Se observa que una porción de la AuNP se encuentra por fuera de la matriz del soporte y la otra se encuentra inmersa en él. En estas condiciones, sólo es posible observar en foco la estructura atómica de la zona que se encuentra por fuera de la partícula soporte. En la **Figura 6.13.C** se observa un cúmulo de AuNPs; sin embargo, no fue posible observar estructura atómica en las AuNPs del cúmulo ya que están orientadas en diferentes direcciones y se encuentran a distintas alturas, dificultando su enfoque simultáneo. La densa distribución electrónica observada en las imágenes A y B, es una indicación de la presencia de Au metálico, evidencia que se sustenta por los picos de RPS observados mediante el análisis espectroscópico mostrado anteriormente (**Figura 6.10.A**).

La **Figura 6.14** muestra micrografías registradas con otro equipo STEM con detector de campo oscuro (A y C) y de campo claro (B y D). Las diferencias de contrastes observadas con ambos detectores en las NEs permite, nuevamente, la visualización de la distribución de AuNPs en las NEs observadas. Asimismo, con este equipo se visualiza con mayor detalle el arreglo tridimensional de los cúmulos de AuNPs comparado con las imágenes provenientes de otros equipos (**Figura 6.11, 12 y 13**).

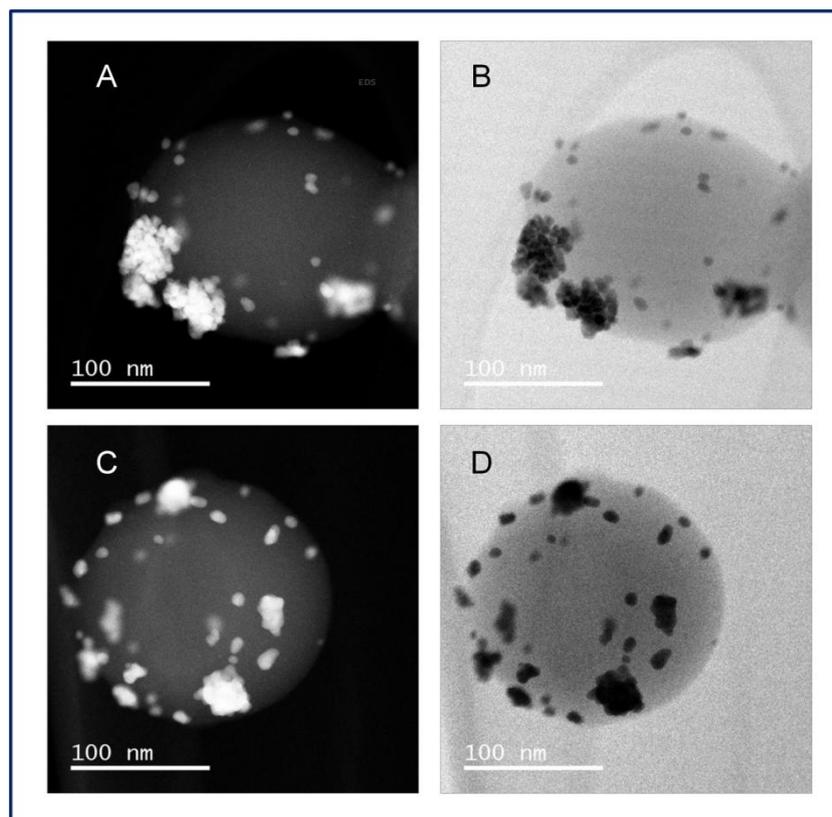


Figura 6.14. Imágenes STEM de resolución atómica resultantes de la incubación en baño de hielo de una suspensión acuosa de HAuCl_4 0,1 mM, NaHO 1 mM y $1,55 \times 10^{12}$ $\text{SiO}_2\text{MPs}/\text{L}_{\text{susp}}$ (pH=8,5) por 9 horas.

Por último, se llevó a cabo el análisis elemental por EDS de una única NE mostrada en la **Figura 6.15.B**. El espectro de EDS (**Figura 6.15.A**) muestra la presencia de los distintos elementos integrantes de la NE: O, Si y Au cuya distribución espacial se muestra en las imágenes **C**, **D** y **E** respectivamente. Las distribuciones esféricas de O y Si coinciden con la morfología esférica de las ya conocidas partículas sustrato (SiO_2MPs). Las zonas identificadas como Au (**Figura 6.15.E**) presentan una distribución espacial superponible con las zonas más brillantes de la imagen de campo oscuro (**Figura 6.15.B**). Esto indica que efectivamente estas zonas están compuestas por Au. A su vez, este hecho constituye una prueba más del decorado efectivo de las partículas sustrato.

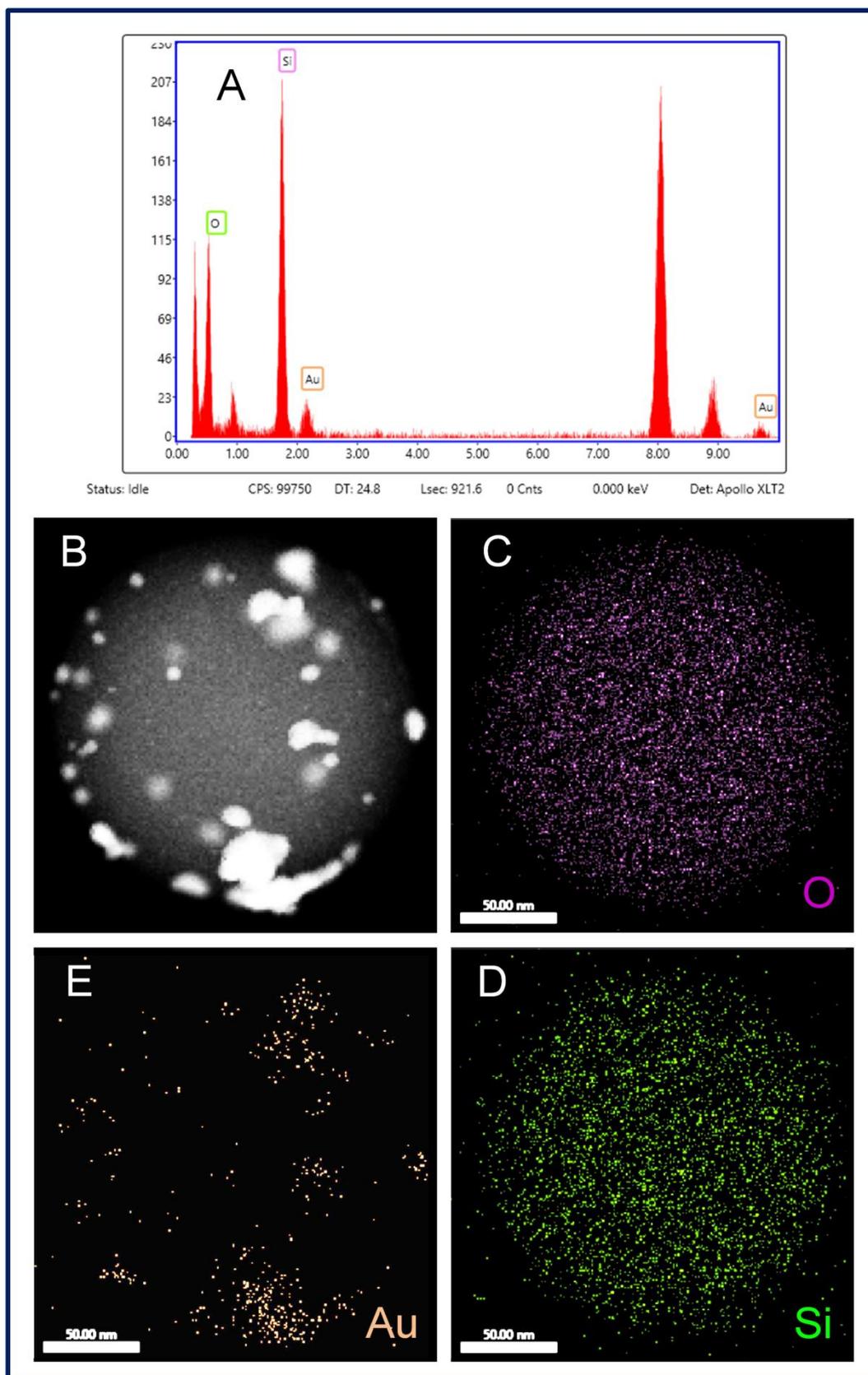


Figura 6.15. A. Espectro de EDS de la NE mostrada en B. B. Imagen STEM de campo oscuro de una única NE. Mapeo de los distintos elementos componentes de la NE: C. oxígeno D. silicio, y E. oro.

6.3 Conclusiones

Se obtuvieron AuNPs mediante la precipitación homogénea del $\text{Au}(\text{HO})_3$ seguida de su descomposición térmica en medios mixtos acetona:agua. El proceso en estos medios ocurre más rápido que en el medio acuoso. El efecto de la fracción de acetona en el medio de reacción es similar a lo encontrado con el Ag_2O ; el aumento de este co-solvente induce el crecimiento o aglomeración de las AuNPs obtenidas vía precipitación-descomposición del $\text{Au}(\text{HO})_3$.

También se utilizó la precipitación-descomposición del $\text{Au}(\text{HO})_3$ como método para la producción de NEs híbridas $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AuNPs}$. El proceso en medio acuoso demanda tiempos de incubación muy largos que conducen a la pérdida de la morfología esférica de las SiO_2MPs y al encapsulamiento de las AuNPs. La incubación de mezclas reactivas conteniendo partículas sustrato en medios acetona:agua a temperatura ambiente, en cambio, da como resultado un avance rápido de la precipitación-descomposición del $\text{Au}(\text{HO})_3$. Sin embargo, estos experimentos no muestran indicios del decorado de las SiO_2MPs sugiriendo que el proceso de precipitación sucede de manera poco controlada. Con el propósito de lograr la precipitación del $\text{Au}(\text{HO})_3$ preferentemente sobre la superficie de las SiO_2MPs se llevó a cabo la incubación de las mezclas reactivas a baja temperatura. De esta manera, se obtuvieron exitosamente NEs $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AuNPs}$ a tiempos menores a 9 horas de incubación. Bajo estas condiciones, las SiO_2MPs no experimentan disolución y conservan su forma esférica; además, el depósito de AuNPs resulta homogéneo y no se observan AuNPs aisladas como consecuencia del proceso de nucleación homogénea del $\text{Au}(\text{HO})_3$.

De manera general, las investigaciones realizadas sobre la precipitación-descomposición del $\text{Au}(\text{HO})_3$ permitieron desarrollar un método para la producción de NEs híbridas $\text{SiO}_2\text{MPs}|\text{AuNPs}$ sin la necesidad de la etapa de calcinación del precursor. Las características de este método lo hacen potencialmente aplicable para la producción de otras NEs con diferentes óxidos sustratos.

6.4 Bibliografía

- [1] S. Kotrly, L. Sucha, Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry (Analytical Chemistry Series, I-118), 1985.
- [2] F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, J. Hernández Méndez, Química Analítica Cualitativa, 18th ed., Madrid, España, 2008.
- [3] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support, Appl. Catal. A Gen. 267 (2004) 191–201.
- [4] H.H. Morris, A Study of the Chemistry of Gold at High Temperatures and Pressures, J. Am. Chem. Soc. XL (1918) 917–927.
- [5] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °c, Chem. Lett. (1987) 405–408.
- [6] M. Haruta, T. Kobayashi, Method for the Production of Ultra-fine Gold Particles immobilized on a Metal Oxide, Patent number 4839327, 1989.
- [7] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, Catal. Today. 36 (1997) 153–166.
- [8] G.C. Bond, D.T. Thompson, Catalysis by Gold, Catal. REv. Sci. Eng. 41 (1999) 319–388.
- [9] Q. Xu, K.C.C. Kharas, a K. Datye, The preparation of highly dispersed Au/Al₂O₃ by aqueous impregnation, Catal. Letters. 85 (2003) 229–235.
- [10] C.-K. Chang, Y.-J. Chen, C. Yeh, Characterizations of alumina-supported gold with temperature-programmed reduction, Appl. Catal. A Gen. 174 (1998) 13–23.
- [11] L. Prati, A. Villa, The Art of Manufacturing Gold Catalysts, Catalysts. 2 (2011) 24–37.
- [12] L. Delannoy, N. El Hassan, A. Musi, N.N. Le To, J. Krafft, C. Louis, Preparation of supported gold nanoparticles by a modified incipient wetness impregnation method, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 22471–8.
- [13] S. Ivanova, V. Pitchon, Y. Zimmermann, C. Petit, Preparation of alumina supported gold catalysts: Influence of washing procedures, mechanism of particles size growth, Appl. Catal. A Gen. 298 (2006) 57–64.
- [14] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, Application of alumina supported gold-based catalysts in total oxidation of CO and light hydrocarbons mixture, Catal. Today. 113 (2006) 182–186.
- [15] S. Ivanova, C. Petit, V. Pitchon, Application of heterogeneous gold

- catalysis with increased durability: Oxidation of CO and hydrocarbons at low temperature, *Gold Bull.* 39 (2006) 3–8.
- [16] H. Yazid, R. Adnan, S.A. Hamid, M.A. Farrukh, Synthesis and characterization of gold nanoparticles supported on zinc oxide via the deposition-precipitation method, *Turkish J. Chem.* 34 (2010) 639–650.
- [17] R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea, *J. Catal.* 222 (2004) 357–367.
- [18] H. Yazid, R. Adnan, M.A. Farrukh, S.A. Hamid, Synthesis of Au/Al₂O₃ Nanocatalyst and its Application in the Reduction of p-Nitrophenol, *J. Chinese Chem. Soc.* 58 (2011) 593–601.
- [19] R. Moiraghi, Tesis Doctoral: Estudios Experimentales de la Formación, Crecimiento y la Estabilidad de Nanopartículas de Metales Nobles, 2013.
- [20] G. Steinhauser, J. Evers, S. Jakob, T.M. Klapötke, G. Oehlinger, Review on fulminating gold (Knallgold), *Gold Bull.* 41 (2008) 305–317.

Capítulo 7:

Conclusiones Generales

Conclusiones Generales

En el presente trabajo de tesis se diseñaron e implementaron nuevos métodos de síntesis de química coloidal para producir nanoestructuras metálicas y metalo-inorgánicas estables, de morfología y composición controlada. Se trata de dos nuevas estrategias de síntesis basadas en la descomposición térmica de coloides acuosos de Ag_2O y de $\text{Au}(\text{HO})_3$, que permiten generar nanopartículas de plata y de oro, tanto en suspensiones como sobre la superficie de sustratos inorgánicos.

Del conocimiento generado en este trabajo, destacamos las siguientes conclusiones específicas sobre los tópicos estudiados:

✓ La descomposición térmica de coloides de Ag_2O y de $\text{Au}(\text{HO})_3$ produce nanopartículas de plata y de oro, respectivamente, siendo ambos procesos fuertemente activados por el aumento de la temperatura de reacción. El empleo de medios mixtos formados por acetona y agua permite producir nanopartículas de diferentes tamaños con mayores rendimientos de reacción que en medios acuosos puros.

✓ En base a la termolabilidad del Ag_2O y del $\text{Au}(\text{HO})_3$, se desarrolló un nuevo método de síntesis para producir nanoestructuras metalo-inorgánicas formadas por micropartículas sustrato decoradas con nanopartículas de plata/oro uniformemente distribuidas. Esta vía de síntesis consiste en llevar a cabo la precipitación selectiva de estos óxidos sobre la superficie de micropartículas de compuestos inorgánicos y su posterior descomposición térmica, sin requerir la funcionalización previa de la superficie del sustrato. Además, la versatilidad del método ha permitido la decoración de sustratos de diferente naturaleza como SiO_2 , TiO_2 e hidroxapatita. Se estableció el efecto de diferentes condiciones de síntesis, como concentraciones de agente acomplejante, polaridad del medio, temperatura de incubación, sobre las reacciones de precipitación y descomposición del Ag_2O sobre el sustrato. En este contexto, condiciones logradas mediante altas concentraciones del agente acomplejante (NH_3) y medios mixtos formados por acetona y agua resultan claves para lograr la nucleación heterogénea del Ag_2O y su posterior descomposición térmica, dando lugar a AgNPs depositadas sobre

micropartículas sustrato. Para la producción de OMPs|AuNPs, en cambio, las condiciones óptimas para la precipitación preferencial del $\text{Au}(\text{HO})_3$ sobre la superficie del sustrato y su posterior descomposición térmica se obtienen mediante el empleo de medios mixtos (acetona y agua) y temperaturas de incubación próximas al punto de fusión del agua.

✓ Las nanoestructuras OMPs|AgNPs se emplearon como semillas en baños de crecimiento, observándose el aumento del tamaño selectivo de las AgNPs ubicadas sobre las micropartículas sustrato. Se demostró que el crecimiento tiene lugar en sentido radial a la superficie del sustrato, generando, de esta manera, depósitos de plata con forma de islas. El aumento del cubrimiento de la superficie del sustrato puede ser explicado en términos de la coalescencia de AgNPs vecinas durante el crecimiento. Se demostró que, en estas condiciones, la deposición de plata sobre la superficie del sustrato no resulta un proceso favorecido demostrando la baja afinidad del metal por el material sustrato.

Desde una perspectiva más general, el método basado en la precipitación-descomposición térmica de óxidos/hidróxidos de metales nobles permite obtener nanomateriales estables, de morfología y composición controlada. En el caso de las nanoestructuras metalo-inorgánicas, se obtiene mayor control morfológico comparado con otros métodos de síntesis como los de impregnación o de coprecipitación, desfavoreciéndose también el proceso de encapsulamiento. Las nanoestructuras producidas mediante este método exhiben nanopartículas de metales nobles de superficie descubierta, aspecto que preserva sus propiedades catalíticas, antimicrobianas, SERS, entre otras. Esto representa una importante ventaja en relación a las aplicaciones de estas nanoestructuras.

La síntesis de nanopartículas de metales nobles, tanto en suspensión como sobre sustratos inorgánicos, involucra un único paso de síntesis de complejidad experimental mínima, una característica de simpleza que contrasta con las propuestas de síntesis disponibles en la bibliografía. Por otra parte, los productos obtenidos presentan un alto grado de pureza ya que los remanentes de reacción (Na^+ , HO^- y NH_3) y los co-productos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$) son de bajo nivel contaminante y de fácil eliminación comparados con los de otros métodos. La

mayoría de los métodos de síntesis de nanomateriales de metales nobles involucran agentes reductores que deben ser adecuadamente separados del producto de interés luego de finalizada la síntesis. Una de las principales ventajas de los métodos desarrollados en base a la descomposición térmica de óxidos/hidróxidos de metales nobles es que no se añade un agente reductor al medio de reacción. La estrategia de la funcionalización química de la superficie, por otra parte, emplea moléculas tipo puente que se unen fuertemente a las partículas (tioles y aminas, principalmente) y, por consiguiente, las cantidades remanentes de estas moléculas pueden interferir con sus posteriores aplicaciones.

Los costos de implementación de los métodos de síntesis aquí desarrollados son remarcablemente bajos debido a que los reactantes, solventes y materiales de laboratorio son económicos y disponibles comercialmente. Los agentes precursores de los metales nobles requeridos en este proceso no son específicos, es decir, podría emplearse cualquier tipo de compuesto soluble que permita obtener los cationes Ag(I) y Au(III) en solución acuosa para posteriormente producir los óxidos/hidróxidos correspondientes. Asimismo, el consumo energético necesario para implementar el proceso de síntesis es destacablemente bajo, una característica muy promisoriosa en relación a su escalado desde el laboratorio a la producción industrial.

Apéndices

A.1 Descomposición del Óxido de Plata en Ambientes Gaseosos

Estos resultados forman parte de los estudios llevados a cabo por los Dres. Raquel Moiraghi [1] y Oscar A. Douglas-Gallardo [2].

La precipitación del Ag_2O a partir del secado de soluciones alcalinas de Ag(I) a $2\text{ }^\circ\text{C}$ posibilita sintetizar Ag_2O libre de Ag(0) . En la **Figura A.1 a y b** se muestran las imágenes SEM del Ag_2O producido en estas condiciones, depositado sobre sustratos de $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$. La imagen **a** corresponde a una imagen de electrones retrodispersados que permite identificar las zonas enriquecidas con Ag_2O (zonas blancas) debido a su mayor número atómico en relación al del soporte. En la imagen **b**, que corresponde a electrones secundarios, se observa con mayor grado de detalle la morfología del Ag_2O . Éste se presenta en forma de cristales de tamaño promedio mayor a 500 nm , caracterizados por bordes agudos, estructura laminar y caras bien definidas.

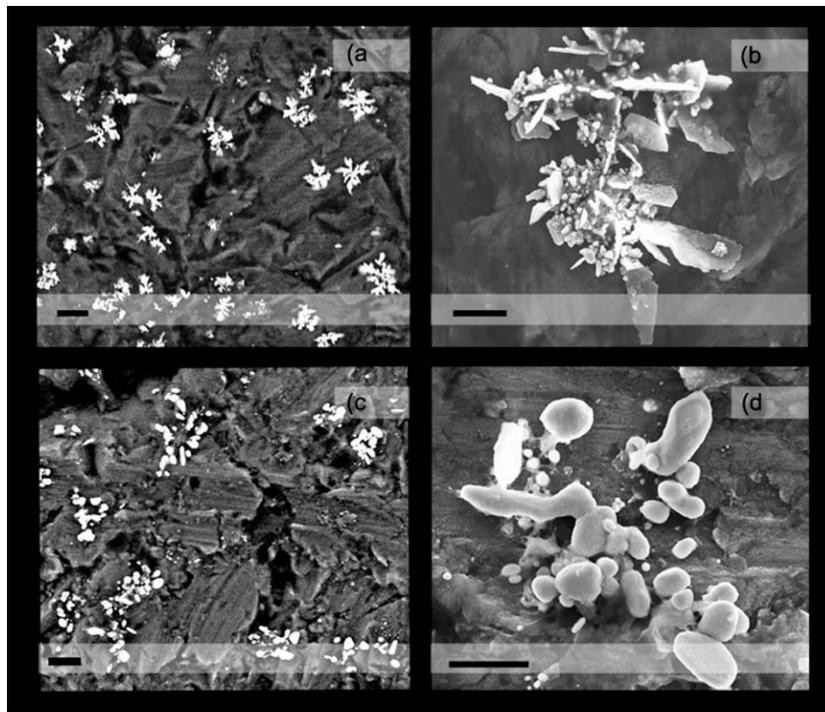


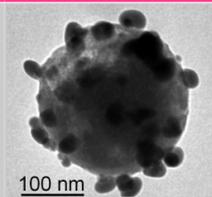
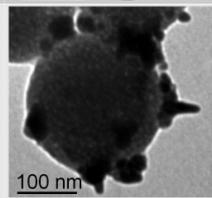
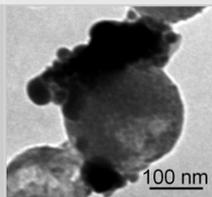
Figura A.1. Imágenes SEM de: Ag_2O y AgNPs. Detectores de electrones retrodispersados (**a** y **c**) y secundarios (**b** y **d**). Escalas: **a.** $2\text{ }\mu\text{m}$; **b.** 500 nm ; **c.** $1\text{ }\mu\text{m}$; **d.** 500 nm . [3]

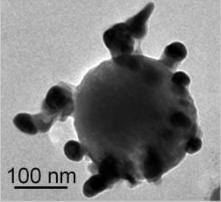
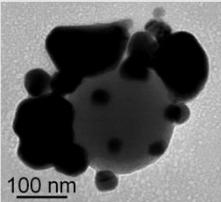
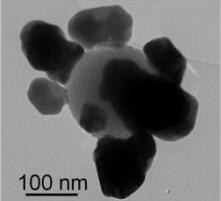
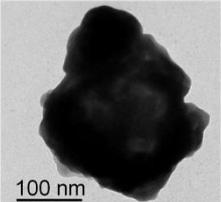
Cuando el Ag_2O así producido es calentado al aire por 10 minutos y a 200°C se descompone para formar AgNPs (**Figuras A.1.c**) distribuidas de manera similar al depósito de Ag_2O (**Figuras A.1.a**). La imagen **d** permite visualizar la morfología de las zonas ricas en $\text{Ag}(0)$ a mayor amplificación. Se observa que las AgNPs conservan la simetría radial observada para el caso de Ag_2O , sin embargo, presentan una morfología claramente esferoidal.

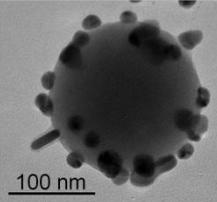
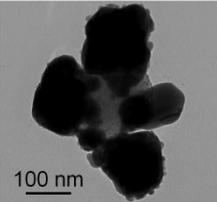
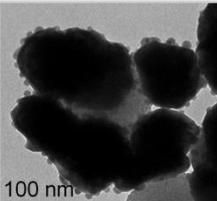
Estas drásticas diferencias morfológicas representan una guía para diferenciar ambos materiales (Ag_2O y AgNPs) en las imágenes de microscopía electrónica.

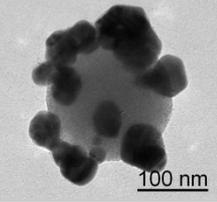
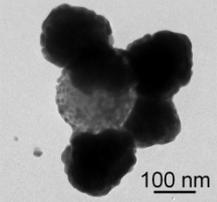
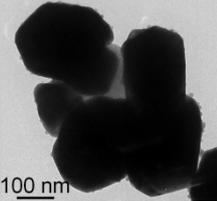
A.2 Resumen del Crecimiento de AgNPs empleando el Método del Sembrado

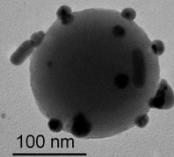
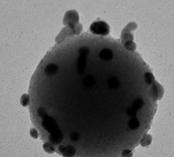
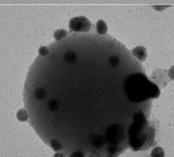
A continuación se resumen las condiciones experimentales exploradas para el crecimiento de AgNPs depositadas sobre sustratos (SiO_2MPs). En cada caso, se muestra la composición del baño de crecimiento empleada y una imagen TEM representativa del conjunto de nanoestructuras obtenidas.

Número de Baño de Crecimiento	AgNO_3 (mM)	Hidroquinona (μM)	Ácido Acético (mM)	Micrografía TEM
I	0,02	5	0,5	
II	0,02	10	0,5	
III	0,02	100	0,5	

Número de Baño de Crecimiento	AgNO ₃ (mM)	Hidroquinona (μM)	Ácido Acético (mM)	Micrografía TEM
IV	0,10	5	0,5	
V	0,10	10	0,5	
VI	0,10	25	0,5	
VII	0,10	100	0,5	

Número de Baño de Crecimiento	AgNO ₃ (mM)	Hidroquinona (μM)	Ácido Acético (mM)	Micrografía TEM
VIII	0,25	10	0,5	
IX	0,25	25	0,5	
X	0,25	100	0,5	

Número de Baño de Crecimiento	AgNO ₃ (mM)	Hidroquinona (μM)	Ácido Acético (mM)	Micrografía TEM
XI	0,50	10	0,5	
XII	0,50	25	0,5	
XIII	0,50	100	0,5	

Número de Baño de Crecimiento	AgNO ₃ (mM)	Hidroquinona (μM)	Ácido Acético (mM)	Acetato de Sodio (mM)	Micrografía TEM
XIV	0,10	10	0,5	0,5	
XV	0,25	10	0,5	0,5	
XVI	0,50	10	0,5	0,5	

A.3 Bibliografía

- [1] R. Moiraghi, Tesis Doctoral: Estudios Experimentales de la Formación, Crecimiento y la Estabilidad de Nanopartículas de Metales Nobles, 2013.
- [2] O.A. Douglas-Gallardo, Trabajo Final de Grado: Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Plata Empleando Métodos Termoquímicos., 2010.
- [3] O.A. Douglas-Gallardo, R. Moiraghi, M.A. Macchione, J.A. Godoy, M.A. Pérez, E.A. Coronado, et al., Silver oxide particles/silver nanoparticles interconversion: susceptibility of forward/backward reactions to the chemical environment at room temperature, RSC Adv. 2 (2012) 2923.

