

Universidad Politécnica de Catalunya

TESIS DOCTORAL

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MULTIFUNCIONALIZADAS TIPO CORE-SHELL MEDIANTE RUTAS QUÍMICAS

Juan Carlos Flores García

Directores:

Dr. José María Calderón Moreno

Dr. Daniel Crespo Artiaga

Programa de Doctorado: Física Computacional y Aplicada

Barcelona 2022

Agradecimientos

Quiero agradecer especialmente a mis directores de tesis, Dr. Daniel Crespo Artiaga, y Dr. José María Calderón Moreno, por su gran y amable apoyo durante mis estudios de doctorado. Aprecio profundamente sus comentarios, consejos y sugerencias hechas durante todo este proceso de titulación y que enriquecieron este trabajo.

Agradezco al Dr. W. M. Rainforth por haberme permitido realizar una estancia de seis meses en sus instalaciones y por permitirme hacer usos de los microscopios electrónicos de transmisión de electrones y de barrido del Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Sheffield (Department of Materials Science and Engineering), Reino Unido.

Me siento agradecido con el Mr. Siddharth Pitta, por haberme hecho observaciones y correcciones en la versión en inglés de estos documentos.

Deseo expresar mi agradecimiento al CONACyT-México por haberme otorgado una beca de Doctorado para realizar mis estudios en Barcelona, España, en la Universidad Politécnica de Cataluña, en el Departamento de Física Aplicada.

Agradezco profundamente a Departamento de Física Aplicada de la Universidad Politécnica de Catalunya de Barcelona, España, por mi estancia en sus instalaciones. Principalmente a todo el personal que labora en ella, me fui con inolvidable recuerdo, gracias a todo su personal.

Quiero agradecer profundamente a todas las personas que me rodearon y tuve su apoyo para la terminación de esta tesis.

Dedicatoria

Dedico esta tesis a:

Mis hijos: Harumi, Ari Orlando y Juan Carlos.

Mi esposa María del Carmen

Mis padres Ofelia y José Carlos.

Abstract

In this thesis, the results of different core-shell structures are presented after having been synthesized by the modified Stöber method, results of UV-Vis, SEM, TEM, XRD, among others, are shown, which determined the composition, morphology, and crystalline structure of particles of submicron and even nanometric size. Each chapter shows the results of the production and characterization of core-shell structures. Different core-shell structures with a variety of morphologies were produced using a simple, robust and rapid chemical method, without the addition of coupling agents or surface modifications of the silica.

In the first chapter, SiO₂@Ag core-shell nanospheres (~50±10nm) were prepared, whose silver nanoparticles have sizes of ~4±2 nm in diameter. The preparation route is a modification of the Stöber method and involves the preparation of homogeneous silica spheres at room temperature, combined with the deposition of silver nanoparticles Ag⁺ in solution, by using water/ethanol mixtures, tetraethyl-orthosilicate as Si source and silver nitrate as an Ag source in a wet chemical method in one pot, without the addition of coupling agents or surface modification, leading to the formation of homogeneous core-shell nanospheres. The preparation and characterization of SiO₂@Ag core-shell nanospheres and also of naked nanospheres, in the absence of silver, are presented, and the reaction mechanisms for the formation of core-shell structures are proposed.

The second chapter presents three different silver nanoshells morphologies, produced on silica spheres using the modified Stöber method, previously proposed, adding a second supply of silver nanoparticles, which leads to the formation of silica core-silver nanoshells with silica cores from 50 to 600 nm in diameter and silver shells morphologies ranging from continuous, uniform and smooth layer about 10 nm thick, to rough surfaces of 3-5 nm nanoparticles to sharp spikes-like silver protrusions extending outward from the surface of the silica. We propose reaction mechanisms for the formation of the different silica-silver core-shell nanostructures.

In the third chapter we describe the production of a smooth and uniform silver outer nanoshell with a thickness of ~ 15 nm on submicrospheric silica, using a rapid and simple one pot chemical route. The reaction mechanisms proposed for the formation of silver nanoshell is the reactivity of silver nanoparticles with surface silanols at high pH, without added coupling agents or surface modification of silica, leading to the formation of the continuous and homogeneous silver nanoshell on the silica spheres.

The fourth chapter reviews the deposition of silver nanoparticles on the surface of silica using our simple, robust, and fast chemical method without surface modification of silica or added coupling agents. The process was carried out at room temperature, in a single reaction process, using water/methanol mixtures, tetraethyl-orthosilicate as a Si source and silver nanoparticles (NPs). Using EDS, XRD, HRTEM and High Angle Annular Dark Field (HAADF) STEM characterization techniques, we have found the coexistence of silver NPs and silver oxide NPs anchored to the surface of submicron

silica spheres, with Ag NPs predominating sizes around 2-3 nm approximately, and Ag₂O NPs sizes over 10 nm.

Each of these presented articles describe the preparation and characterization of the core-shell SiO₂ @ Ag structures and propose the reaction mechanisms. Finally, we presented the analysis and conclusion of this work.

Resumen

En esta tesis se presentan los resultados de diferentes estructuras de tipo core-shell después de haberlas sintetizado por el método de Stöber modificado, se muestran resultados de UV-Vis, SEM, TEM, XRD, entre otras, que determinaron la composición, morfología y estructura cristalina de partículas de tamaño submicrométrico e incluso nanométrico. Cada capítulo muestra los resultados de la producción y caracterización de estructuras tipo 'core-shell' (núcleo@capa). Se produjeron diferentes estructuras núcleo-capa con una variedad de morfologías usando un método químico simple, robusto y rápido, sin la adición de agentes de acoplamiento o modificaciones superficiales de la sílice.

En el primer capítulo se sintetizaron nanoesferas núcleo@capa de SiO₂@Ag de ~50±10 nm, cuyas nanopartículas de plata tienen tamaños de ~4±2 nm en diámetro. La ruta de preparación es una modificación del método Stöber, e involucra la preparación de esferas de sílice homogéneas a temperatura ambiente, combinada con la deposición de nanopartículas de plata de Ag⁺ en solución, mediante el uso de mezclas de agua/etanol, tetraetil-ortosilicato como fuente de Si y nitrato de plata como fuente de Ag en una ruta química húmeda en un solo recipiente, sin la adición de agentes de acoplamiento o la modificación de la superficie, lo que lleva a la formación de nanoesferas homogéneas core-shell. Se presenta la preparación y caracterización de nanoesferas core-shell de SiO₂@Ag y también de nanoesferas desnudas, en ausencia de plata, y se proponen los mecanismos de reacción para la formación de las estructuras core-shell.

El segundo capítulo presenta la preparación de tres diferentes morfologías de nanocapas de plata sobre esferas de sílice usando el método Stöber modificado, propuesto anteriormente, adicionando un segundo suministro de nanopartículas de plata, lo que lleva a la formación de núcleos de sílice y nanocapas de plata, cuyos núcleos de sílice tienen diámetros de 50 a 600 nm y distintas morfologías de las capas de plata, que van desde capas continuas, uniformes y lisas de 10 nm en grosor, hasta superficies rugosas de nanopartículas de 3-5 nm, e incluso plata en forma de agujas puntiagudas o "spikes" extendiéndose hacia fuera de la superficie de la sílice. Proponemos mecanismos de reacción para la formación de las diferentes nanoestructuras core-shell de sílice@plata.

En el tercer capítulo describimos la producción de una nanocapa de plata externa lisa y uniforme con un grosor de ~15 nm sobre sílice submicroesférica, usando una ruta química rápida y simple en un solo recipiente. Los mecanismos de reacción propuestos para la formación de nanocapas de plata es la reactividad de nanopartículas de plata con silanoles en la superficie con un pH alto, sin agregar agentes de acoplamiento o modificación de la superficie de la sílice, conduciendo en la formación de nanocapas continuas y homogéneas sobre las esferas de sílice.

El cuarto capítulo expone la deposición de las nanopartículas de plata sobre la superficie de la sílice usando nuestro método químico simple, robusto y rápido sin modificar la superficie de la sílice o agregado agentes de acoplamiento. El proceso fue realizado a temperatura ambiente, en un proceso de reacción única, usando mezclas de agua/metanol, tetraetil-ortosilicato como fuente de Si y nanopartículas (NPs) de plata. Mediante las técnicas de caracterización EDS, XRD, HRTEM y High Angle Annular

Dark Field (HAADF) STEM se encontró la coexistencia de NPs de plata y NPs de óxido de plata ancladas a la superficie de esferas submicrométricas de sílice, los tamaños predominantes de las NPs de Ag rondan entre 2-3 nm aproximadamente, y los tamaños de las NPs de Ag₂O están por encima de 10 nm.

Cada uno de estos artículos describen la preparación y caracterización de las estructuras núcleo@capa de SiO₂@Ag, además de proponer los mecanismos de reacción. Finalmente presentamos un análisis y conclusión de este trabajo.

Índice

Agradecimientos	iii
Dedicatoria	v
Abstract	1
Resumen	3
Índice	5
Listado de figuras	7
Introducción	9
Procedimiento experimental y preparación de muestras	14
Método de síntesis Stöber modificado.....	14
Síntesis de partículas de SiO ₂ usando amoníaco o dimetilamina.....	14
Preparación de muestras para mediciones de UV-Vis.....	17
Preparación de muestras para mediciones de TEM y HRTEM.....	18
Preparación de muestras para mediciones por XRD.....	19
Preparación de muestras para mediciones de XPS.....	20
Capítulo 1	21
Artículo: Preparación de nanoesferas core-shell de sílice-plata: SiO ₂ @Ag.....	21
1.1. Resumen.....	21
1.2. Introducción.....	21
1.3. Experimentación.....	22
1.3.1. Síntesis de NPs de plata.....	22
1.3.2. Nanopartículas de SiO ₂	23
1.3.3. Síntesis de esferas core-shell SiO ₂ @Ag de tamaño nanométrico.....	23
1.4. Resultados y discusión.....	24
1.4.1 Esferas de sílice sin recubrimiento.....	25
1.4.2. Nanoesferas de sílice cubiertas con plata.....	26
1.5. Conclusiones.....	29
Capítulo 2	31
Artículo: Variación en morfologías de nanocapas de plata sobre esferas de sílice.....	31
2.1. Resumen.....	31
2.2. Introducción.....	31
2.3. Métodos experimentales.....	33
2.3.1. Síntesis de nanopartículas de plata.....	33
2.3.2. Síntesis de nanopartículas de SiO ₂	33

2.3.3. Síntesis de SiO ₂ @Ag core-shells	33
2.4. Caracterización	34
2.5. Resultados y caracterización	34
2.5.1. Esferas de sílice sin recubrimiento	35
2.5.2. Nanocapas de plata continuas y uniformes	36
2.5.3 Capas de plata en forma de picos puntiagudos sobre los núcleos de SiO ₂	37
2.6. Conclusión	39
2.7. Agradecimientos	39
Capítulo 3	41
Artículo: Deposición de nanocapas de plata y reactividad de nanopartículas de plata con una superficie de silanos de sílice submicroesférica.....	41
3.1. Resumen.....	41
3.2. Introducción	41
3.3. Detalles experimentales.....	42
3.3.1. Síntesis de nanopartículas (NPs) de plata	42
3.3.2. Síntesis de nanocapas de plata sobre submicroesferas de sílice.....	42
3.4. Resultados y discusión	43
3.5. Conclusiones.....	46
Capítulo 4	47
Artículo: Estabilidad en aire de capas de nanopartículas de plata y de óxido de plata depositadas sobre esferas de sílice sin el uso de agentes de acoplamiento	47
Resumen.....	47
4.1. Introducción	47
4.2. Detalles experimentales.....	48
4.2.1. Síntesis de NPs de Ag	48
4.2.2. NPs de Ag depositadas encima de las esferas de sílice.....	49
4.3. Caracterización.....	50
4.3. Resultados y discusión	50
4.4. Conclusiones.....	56
4.5. Reconocimiento	56
Conclusiones Generales	57
Discusión	57
Conclusión	63
Referencias	65

Listado de figuras

Figura 1. Ilustración experimental del método Stöber Modificado. La reacción química se lleva a cabo en un vaso de precipitado sobre una placa calefactora eléctrica.	15
Figura 2. Imágenes obtenidas por TEM de las superficies de las esferas de sílice cuando se usa amoníaco al 20%. (a) y (b) muestran esferas de alrededor de 150 nm en tamaño.....	16
Figura 3. Imágenes por TEM de la superficie de esferas de sílice, en cuya síntesis se uso DMA. Los cuadros (a) y (b) muestran esferas de 300 nm en tamaño. Las imágenes (c) y (d) ilustran la superficie rugosa de las esferas de sílice.	17
Figura 4. Resultados UV-Vis de las muestras S1 y S2. La muestra S1 fue preparada con amoníaco y la S2 fue preparada con DMA.	18
Figura 5. Rejilla de cobre, en la que se depositó una gota de las soluciones de partículas disueltas en etanol, previa al estudio por TEM o HRTEM.	19
Figura 6. Ejemplo de una pastilla pequeña de SiO ₂ @Ag preparada con la ayuda de una prensa hidráulica, el diámetro es de 1.5 cm y el grosor de 1.5 mm.	20
Figura 1.1. Proceso de deposición de nanopartículas de plata sobre la superficie de las esferas de sílice: Orden de adición de reactivos: 1. TEOS, 2. Etanol, 3. Amoníaco, 4. Agua desionizada y 5. Ag NPs.	23
Figura 1.2. Espectro UV-Vis de nanopartículas de Ag coloidal en metoxi-etanol a temperatura ambiente. La banda del plasmón está centrada alrededor de 417 nm.	24
Figura 1.3. Micrografías de TEM mostrando esferas de sílice desnudas sin recubrimientos.....	25
Figura 1.4. Micrografías de TEM mostrando nanopartículas de plata (~4 nm) cubriendo nanoesferas de sílice (~50 nm).....	25
Figura 1.5. Patrón XRD de las nanopartículas de plata sobre las nanoesferas de sílice.	26
Figura 1.6. XPS de las nanopartículas de plata depositadas en la superficie de nanoesferas de sílice.....	27
Figura 1.7. Micrografías de TEM con imágenes detalladas de las nanopartículas de plata cubriendo las nanoesferas de sílice.	28
Figura 1.8. Micrografías de TEM mostrando parte de la superficie de sílice cubierta con nanocristales de plata de tamaño ~4 (±2) nm.	28
Figura 2.1. Proceso de deposición de nanopartículas de plata sobre las esferas de sílice: (1) TEOS, (2) etanol, (3) amoníaco, (4) agua, y (5) NPs de Ag.	32
Figura 2.2. Espectro UV-Vis de las nanopartículas de plata (parte baja), esferas de sílice limpias (parte media) y esferas de sílice cubiertas con plata (parte superior).	34
Figura 2.3. Imágenes de TEM mostrando las esferas de sílice sin recubrimiento (imagen de arriba) y las recubiertas con plata.....	35
Figura 2.4. Imágenes de TEM mostrando agujas puntiagudas “spikes” de plata saliendo de la superficie de las esferas de sílice, en adición de una deposición de Ag que recubre la superficie.	36
Figura 2.5. Imágenes de TEM mostrando nanopartículas de plata embebidas dentro de las esferas de sílice y nanocapas de nanopartículas de plata de 3-5 nm sobre sobre esferas de sílice.....	37
Figura 3.1. Procedimiento de deposición de nanopartículas de plata sobre las esferas de sílice: 1. TEOS, 2. Etanol, 3. Amoníaco, 4. Agua, 5. NPs de Ag.	42
Figura 3.2. Imágenes de TEM mostrando la plata cubriendo las esferas de sílice.	44
Figura 3.3. Micrografías de TEM mostrando las capas hemisféricas de plata separadas de sus sustratos esféricos de sílice.....	45
Figura 3.4. Medición XPS mostrando la presencia de plata sobre las esferas de sílice.	45

Figura 4.1. Ilustración del método para depositar NPs de Ag ancladas sobre esferas SiO ₂ a temperatura ambiente. 1. NPs de Ag, 2. TEOS, 3. Etanol, 4. Amoniaco, 5. Agua.	49
Figura 4.2. Micrografías de SEM: (A) muestra S0 y (B) muestra S3. Espectros EDS: (C) correspondiente a la muestra S0 y (D) correspondiente a la muestra S3.	51
Figura 4.3. Micrografías de TEM: las imágenes de A-C corresponden a la muestra S2, las imágenes de D a F corresponden a la muestra S3.	52
Figura 4.4. Espectro XRD de las muestras S0 (SiO ₂) y S3 (Nanopartículas de SiO ₂ @Ag) mostrando la coexistencia de las dos fases conteniendo plata en forma de NPs de Ag metálica y NPs de óxido de plata Ag ₂ O.....	53
Figura 4.5. Micrografías de HAADF STEM . (A)-(B) corresponden a la muestra S1 y (C)-(D) a la muestra S2. En ambos casos se observa la presencia de pequeñas NPs de Ag con tamaños de 2-4 nm ancladas a la superficie de las esferas de la sílice y unas pocas NPs grandes de tamaño entre 10-20 nm, donde Ag ₂ O es encontrado.	54
Figura 4.6. Imágenes de HRTEM de la muestra S2. En (A) se muestra la nanocapa de pequeñas NPs de Ag (de tamaño ~2 nm) embebidas en la sub-superficie de las esferas de sílice. En (B) y (C) se pueden encontrar NPs de Ag (de tamaños > 10 nm) ancladas a la superficie de la sílice. En (B), la NP de Ag (φ~15 nm) muestra la presencia de una película delgada cubriendo la superficie de la partícula. La cubierta, de aproximadamente 0.5 nm en grosor, está compuesta de al menos dos monocapas de sílice. En (C) la NP de Ag (φ~30 nm) muestra la presencia de diferentes dominios cristalinos. La imagen (D) muestra la distancia de red de 2.35 Å.	55

Introducción

Los materiales siempre han jugado un papel importante en la historia y en la evolución de la humanidad. Se han desarrollado con el tiempo, desde el momento en que los humanos comenzaron a manipular las rocas y la madera para satisfacer sus necesidades básicas. La humanidad ha transformado con éxito los materiales encontrados en la naturaleza para fabricar nuevas herramientas para aplicaciones específicas. En los días actuales nos percatamos que a nuestro alrededor existen diferentes tipos y clases de materiales, estamos familiarizado con algunos de ellos y con sus aplicaciones. Los materiales con mayores aplicaciones son aquellos que conocemos como materiales en bulto o en bulk, son materiales de gran tamaño.

Actualmente se está haciendo mucha investigación en materiales muy pequeños, llamados nanomateriales, cuyas propiedades son muy interesantes. Estas propiedades se alcanzan cuando las dimensiones de los materiales se van reduciendo en tamaño, hasta alcanzar un tamaño casi atómico. Cuando se reduce el tamaño de los materiales a dimensiones nanométricas, surgen nuevas propiedades físicas y químicas. Las partículas a estas dimensiones reciben el nombre de nanopartículas. Se define que la palabra *nanómetro* equivale a una mil millonésima de metro o una millonésima de milímetro. Tengamos en cuenta que el prefijo *nano* equivalente a 10^{-9} . En la literatura varios autores definen a una nanopartícula como una partícula cuyo tamaño está entre 1 y 100 nm. Sin embargo, esto no limita a las partículas más grandes a que posean propiedades especiales, ya que, a pesar de ser partículas grandes, en alguna de sus partes puede contener estructuras o rasgos de tamaños nanométricos. Una característica importante destacable de los materiales a escalas pequeñas es el hecho de que cuando se va disminuyendo su tamaño, la relación *área superficial-volumen* se incrementa, proporcionando novedosas propiedades. Estos materiales nanométricos o con características nanométricas deben sus efectos y sus propiedades novedosas a las interacciones mecánico-cuánticas que se producen, dicho de otra manera, los nanomateriales tienen novedosas propiedades debido al tipo de interacción que ocurre entre los electrones, electrones y iones al reducir el espacio donde estas partículas pueden moverse. Este confinamiento espacial brinda nuevos efectos, ya que los niveles de energía de los electrones se modifican [1, 2].

La nanotecnología [3] se puede definir como el desarrollo o creación de tecnología a partir del diseño y manipulación de la materia a escala de átomos o moléculas con fines tecnológicos, industriales, médicos, etc. Con la nanotecnología es posible crear y manipular partículas con escalas nanométricas con el objetivo de producir materiales funcionalizados con propiedades específicas novedosas, ofreciendo nuevos materiales y aplicaciones que beneficien a la sociedad. Sin embargo, estamos en una etapa temprana de investigación y desarrollo de la nanociencia [4], y por supuesto que de la nanotecnología. Si bien para producir nanotecnología en masa, primero es necesario enfocarse en el desarrollo de métodos de síntesis para producir nanoestructuras altamente reproducibles, cuyos costos sean mínimos y sencillos. Por ejemplo, la nanociencia se sitúa alrededor de la síntesis y caracterización de materiales nanocompuestos que tienen aplicaciones potenciales en catálisis, en la industria electrónica, óptica, diagnóstico molecular y principalmente ciencias biomédicas [5] y

nuevas tecnologías [6]. Otro ejemplo es su aplicación en el almacenamiento de energía [7]. Todas estas aplicaciones tienen un interés especial debido a las propiedades físicas y químicas a escalas nanométricas.

En algunos casos, las nanopartículas metálicas juegan un papel importante debido a sus propiedades ópticas. Estas pequeñas partículas han sido de gran interés durante mucho tiempo para producir hermosos colores en vidrieras y para mejorar aspectos de las propiedades de materiales con muchas aplicaciones. Ejemplos de nanopartículas metálicas [8] son: Au, Ag, Cu, entre otras, son importantes en muchos campos científicos y tecnológicos [6, 9-15] debido a sus propiedades físico-químicas atractivas.

Cuando un campo electromagnético impacta sobre una partícula metálica pequeña, sus electrones comienzan a oscilar en condiciones resonantes, transformando la energía de la onda incidente en energía térmica, este proceso es observado como un proceso de absorción. En el proceso, los electrones de conducción comienzan a oscilar de manera coherente, a la vez que la nube de electrones se desplaza sobre los núcleos metálicos dando lugar a una distribución de carga superficial. Esta oscilación de carga es debida a la atracción de Coulomb entre las cargas positivas y negativas, dando como resultado fuerzas de restauración. Las oscilaciones colectivas de las nubes de electrones están asociadas a diferentes distribuciones de carga superficial, conocidas como resonancia de plasmón superficial [16-19]. Si el tamaño de una partícula metálica es menor que la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente, se genera una resonancia de plasmón superficial. La densidad electrónica, masa efectiva, forma de la partícula, tamaño, función dieléctrica y su entorno determinan el número, la frecuencia y el ancho de la resonancia del plasmón superficial.

El oro es un metal noble, perteneciente a los metales de transición; cuando Au está en forma de pequeñas nanopartículas en una solución, genera colores rojo y morado, dependiendo de sus tamaños y formas de nanopartículas, esto es un hecho bien conocido. Faraday estudió los efectos coloidales de las partículas de oro y por primera vez afirmó que estos efectos son producidos por partículas pequeñas, ahora conocidas como nanopartículas. Los colores son el resultado de la oscilación colectiva de los electrones en la banda de conducción, llamada oscilación de plasmón superficial [16-19]. La frecuencia de oscilación está usualmente en la región visible para el oro, típicamente alrededor de 520 nm [20-23] dando lugar a una fuerte absorción del plasmón superficial de resonancia.

La plata también es un metal seminoble. La Ag es un elemento químico, con número atómico 47, situado en el grupo 11 de la tabla periódica de los elementos químicos, también es un metal de transición de color plateado, si se observa, es brillante, blando, dúctil y maleable. Su masa atómica es 107.86 u, su densidad es 10.49 g/cm³, posee un punto de fusión de 961.8 °C y su configuración electrónica es [Kr] 4d¹⁰5s¹. Las aplicaciones de plata son variadas, puede ser utilizada en ornamentos y joyería; es usada en componentes electrónicos y eléctricos, en aleaciones y fotografía. También es utilizada en medicina, mayormente para uso externo, como antiséptico y desinfectante, aplicado por vía tópica [24]. Aunque ha aumentado su utilización en aplicaciones al área de la nanotecnología y nanomedicina [25-28].

Las nanopartículas (NPs) de plata tienen propiedades interesantes en diversas áreas de biología, SERS y óptica no lineal. Por otra parte, el óxido de plata tiene propiedades antibacterianas, antibacterianas bactericidas, además de propiedades citotóxicas [26, 29, 30] [6] y efectos contra tumores cancerígenos [31, 32]. La resonancia característica del plasmón de superficie de las nanopartículas de plata [33] [34] se ha utilizado de manera destacada en diversas áreas de la ciencia biológica [35, 36] y biomédica [37], como en el etiquetado molecular [38], SERS y la óptica no lineal, para la fabricación de biosensores, etiquetado de células y biomoléculas, entre otras, como terapias contra el cáncer y el VIH-1 [38-41]. Se han usado las nanopartículas de plata con fines de detección rápida de macromoléculas de ADN y anticuerpos debido al cambio de su plasmón de resonancia. La longitud de onda máxima del plasmón depende del tamaño, la forma [19, 42] y el acoplamiento inter-partícula.

Los nanocompuestos son materiales que tienen propiedades inusuales y posibilidades únicas de diseño, las propiedades de un nanocompuesto resultan de combinar las atractivas funcionalidades de dos componentes (al menos una de las fases que lo constituyen tiene alguna de sus tres dimensiones en escala nanométrica), para exhibir propiedades sinérgicas mejoradas [43]. Los nanocompuestos resultantes son excelentes candidatos en variadas aplicaciones en automóviles, industria aeroespacial, optoelectrónica, entre otros más [44]. Los nanocompuestos de metal-sílice son materiales prometedores [40], basados en el hecho de que las nanopartículas metálicas mejoran las propiedades ópticas, mientras que la matriz hecha de sílice ofrece funcionalidades flexibles para controlar la interacción host-huésped para asegurar el crecimiento, distribución y estabilidad de las nanopartículas metálicas [45, 46]. Las nanopartículas con una estructura de tipo core-shell representa una de las áreas más interesantes para explorar por sus propiedades combinadas únicas y hechas a la medida para diferentes aplicaciones [47, 48].

La sílice (SiO_2) u óxido de silicio es un compuesto creado a partir de silicio y oxígeno, llamado de forma común como sílice. El SiO_2 o sílice es un material dieléctrico amorfo, electrónicamente inerte, ópticamente transparente en las regiones del infrarrojo cercano, visible y ultravioleta, puesto que posee un índice de refracción igual a 1.456 [20], con la ventaja de que no interfiere con los campos magnéticos. Es un material ideal con excelentes aplicaciones ópticas [49]. Además, presenta las ventajas de no ser tóxico y es un material biocompatible, lo cual, lo hace altamente apropiado para incluirlo en investigaciones y aplicaciones biomédicas [50-52]. Estas características hacen que los nanomateriales a base de sílice posean propiedades variadas muy importantes y únicas. Por ende, las matrices de sílice son frecuentemente usadas para incorporar componentes funcionalizados permitiendo la creación de materiales híbridos, por ejemplo, usando moléculas funcionalizadas u otros nanomateriales, las cuales pueden ser usadas como bio-sensores, en bio-imagen o en la liberación de fármacos [50, 53], terapias contra el cáncer y catálisis [51]. Por tales razones, la sílice es el mejor material para preparar nanopartículas de tipo core-shell [54]. Además de estas propiedades, las nanopartículas de sílice emergen particularmente como una matriz apropiada o como sustrato nanométricos para ser funcionalizado en su superficie [52, 55-58], permitiendo bio-conjugación para bio-activar moléculas en aplicaciones como marcadores y monitoreo [20, 59].

Los investigadores Liz-Marzan, Mulvaney y co-investigadores han preparado partículas core-shell de metal-sílice mediante el uso del silanol SiH_4 , el cual es usado como un agente de acoplamiento para proporcionar el grupo funcional silanol ($\text{Si} - \text{O} - \text{H}$) en la superficie del metal, los cuales se desempeñan como puntos de anclaje [60, 61]. Los investigadores han demostrado que las capas de sílice, no solo mejoran la estabilidad coloidal y química, sino que también controlan la distancia entre las partículas del núcleo y los ensamblajes mediante el grosor de la capa de sílice [62]. El investigador Kobayashi y sus colaboradores han reportado el recubrimiento de sílice con nanopartículas de plata a través del método modificado Stöber [63] usando dimetilamina [64], o la adsorción de iones Sn^{2+} en la superficie de las partículas de sílice, de tal modo que los iones Ag^+ se reducen y se adsorben simultáneamente en la superficie, mientras que Sn^{2+} se oxida a Sn^{4+} [65]. Otros investigadores han preparado nanocables de plata recubiertos con sílice [66], simplemente mediante hidrólisis y condensación de tetraetil-ortosilicato (TEOS) en etanol. El recubrimiento directo con PVP estabiliza las nanopartículas metálicas usando TEOS, hecho que ha sido demostrado [67]. Cuando los núcleos están cubiertos, es posible cambiar su conductividad y propiedades ópticas [68].

Las nanocapas de plata se preparan sobre nanopartículas de sílice que han sido funcionalizadas con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) y un coloide de oro [69]. Recientemente, se obtuvieron partículas de tipo core-shell de plata-sílice con el proceso químico húmedo de Stöber modificado utilizando N-[3-(trimetoxisilil)dropil]etileno como agente de acoplamiento [70]. Gedanken y sus compañeros de trabajo han sintetizado fácilmente diferentes nanopartículas metálicas y partículas core-shells mediante la encapsulación de un metal sin usar agentes de acoplamiento, mediante el empleo de una intensa radiación de ultrasonido [71-74]. Se han obtenido estructuras de tipo core-shell con capas de nanopartículas de oro y plata sobre sílice y titanía utilizando un proceso sonoquímico por ultrasonido [47, 48, 75, 76]. Previamente han usado poli(vinilpirrolidona) como agente reductor y como estabilizador de nanopartículas de plata en etanol y otros solventes polares [77-79].

Se han desarrollado muchos métodos para anclar nanopartículas de plata sobre esferas de sílice [41, 69, 70, 80-82], y para obtener diferentes morfologías de nanocompuestos de Ag/SiO_2 . En algunos casos, el método requirió de altas temperaturas y múltiples pasos para anclar la nanopartícula de Ag en la superficie de sílice [70]. Algunos métodos enumerados son: método de micelas, pretratamiento de la deposición de placas no electrolíticas [65], y deposición sonoquímica [75]. Sin embargo, es de importancia crítica controlar las morfologías y la estabilidad de la plata de tamaño nanométrico para explotar los efectos del tamaño cuántico.

La arquitectura de nanopartículas de tipo core-shell de $\text{Au}@$ sílice o de sílice@Au pueden ser variadas, dependiendo de los parámetros de reacción y los métodos de síntesis, Yan-Li et al. [22] prepararon nanoestructuras de tipo núcleo-capa-capa, como si de un emparedado o sándwich se tratara, es decir, las nanopartículas de oro quedaron entre los núcleos de sílice y las capas de sílice hechas a la medida.

Se han desarrollado muchos métodos para crear pequeñas nanopartículas core-shell $\text{Au}@$ SiO_2 , como el método de sol-gel [41, 83]. S. Mohapatra y colaboradores [84]

obtuvieron partículas core-shell de oro-silicio incrustando Au dentro de una matriz de sílice mediante pulverización catódica por haz atómico seguido de un recocido térmico. En algunos casos, los métodos de síntesis son la adición de más de dos reacciones separadas, por ejemplo, Eiichi M. et al. preparó nanopartículas de oro recubiertas con sílice usando una técnica de polimerización con semillas que consiste en múltiples pasos.

En el primer artículo, aplicamos un proceso Stöber modificado sin usar ningún agente de acoplamiento, basado en la complejación de iones de plata en soluciones de agua/etanol conteniendo amoníaco para la síntesis directa de nanoesferas de sílice recubiertas de plata. Para estos resultados, nuestra explicación implica en primer lugar la hidrólisis y la condensación de TEOS para la formación de esferas de sílice de tamaño nanométrico, y la incorporación de los complejos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ en la superficie de las nanoesferas de sílice, ricas en grupos de silanol con carga negativa $\text{Si}-\text{OH}^-$, y luego la reducción y estabilización de la plata por PVP, lo que lleva a la formación de esferas core-shell de $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ de tamaño nanométrico con nanopartículas de plata recubriendo la superficie de las nanoesferas de sílice. Las estructuras core-shell de $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ es el resultado de mezclar hasta un total de 1.0 mL de NPs de Ag, es decir, primero se agregaron 0.3 mL de nanopartículas de plata, posteriormente, después de 15 minutos de iniciada la reacción, se realizó una segunda adición de 0.7 mL de nanopartículas de plata; se mantuvo bajo condiciones de agitación a temperatura ambiente durante toda la noche en una mezcla de agua, etanol y TEOS.

En el segundo artículo reportamos con éxito la síntesis directa de diferentes tipos de nanocapas de plata en esferas de sílice sin usar ningún agente de acoplamiento, se crearon capas lisas continuas, capas de nanopartículas y capas con puntas afiladas “Sharp spikes”. El método de preparación está basado en la formación de complejos de iones de plata en soluciones de agua/etanol conteniendo amoníaco, a partir de una modificación del método de Stöber usado para la preparación de esferas homogéneas de sílice obtenidas a temperatura ambiente, utilizando mezclas de agua, etanol, TEOS como fuente de Si y amoníaco, empleado como catalizador, combinado con la deposición de plata de soluciones coloidales en metoxietanol, usando nitrato de plata como fuente de Ag. Mostramos la producción de diferentes morfologías core-shell: Se logró sintetizar partículas core-shell, cuyas capas de plata son lisas y continuas sobre las esferas de sílice (en este caso se empleó una adición inicial de 0.3 mL de NPs de Ag); se logró obtener capas de plata con forma de agujas puntiagudas “sharp spike-like” sobre los núcleos de SiO_2 (después de adicionar 7 mL de NPs de Ag y agitando durante una noche). Añadido a ello, también se obtuvieron nano core-shell de $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ y $\text{SiO}_2@\text{Ag}$.

En el tercer artículo presentamos con éxito la síntesis directa de nanocapas de plata lisas y continuas sobre esferas de sílice, también sin usar ningún agente de acoplamiento. La ruta de preparación también se basó en la formación de complejos de iones de plata en soluciones de agua/etanol conteniendo amoníaco, en una modificación del método Stöber para la preparación de esferas de sílice homogéneas a temperatura ambiente, utilizando mezclas de agua/etanol, tetraetil-ortosilicato usado como fuente de Si, y amoníaco, el cual se usó como catalizador, combinado con la deposición de plata de la solución coloidal en metoxietanol, usando nitrato de plata como fuente de Ag.

En el último artículo, se expone el uso del método Stöber modificado para sintetizar y depositar Ag NP ancladas en la superficie de las esferas de sílice. El anclaje de NPs de Ag sobre la superficie de sílice se realizó utilizando nuestro método químico que es simple, robusto y rápido [85] sin modificación de la superficie de la sílice y sin añadir agentes de acoplamiento. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente usando mezclas de agua/metanol, TEOS como fuente de Si y NPs de Ag en una reacción de un solo recipiente. El producto resultante muestra la coexistencia de nanopartículas de plata y nanopartículas de óxidos de plata anclados a la superficie de esferas de sílice de tamaño submicrométrico.

Procedimiento experimental y preparación de muestras

Método de síntesis Stöber modificado

En 1968 Werner Stöber y sus colaboradores [63] publicaron un trabajo en el que describieron el crecimiento controlado de esferas monodispersas de sílice, cuya fase suspendida consiste en partículas con formas homogéneas y tamaños uniformes. El proceso Stöber se enfoca en el crecimiento de partículas de sílice esféricas de tamaño uniforme mediante la hidrólisis de silicatos de alquilo y la condensación subsecuente de ácido silícico en soluciones alcohólicas en presencia de amoníaco que causa la formación de partículas esféricas.

En este trabajo proponemos una variación del proceso original con el objetivo de generar nanoestructuras core-shell multi-funcionalizadas, la variación muestra ser una excelente elección al proceso químico para preparar diferentes sistemas de SiO₂ con otros elementos. El método Stöber modificado permite la fácil introducción de esferas de sílice monodispersas dentro de las estructuras core-shell a nivel micro o nano. Es un paso importante para el control de resultados experimentales reproducibles. El presente trabajo muestra los resultados del uso de este excelente proceso químico para generar estructuras core-shell o nanoestructuras utilizando nanopartículas de Ag. En la figura 1.1 del siguiente capítulo, se muestra la configuración experimental utilizada para llevar a cabo la síntesis de Stöber modificada de los diferentes tipos de arreglos nanoestructurados utilizando SiO₂ y nanopartículas de Ag. Por otro lado, presentamos con éxito la síntesis directa de diferentes nanocapas de plata en esferas de sílice sin usar ningún agente de acoplamiento: capa lisa continua, nanopartículas y picos afilados, entre otras configuraciones.

Síntesis de partículas de SiO₂ usando amoníaco o dimetilamina

Se han sintetizado dos tipos de micropartículas de SiO₂ mediante el método de Stöber, ilustrado en la figura 1. Las esferas de sílice fueron preparadas para explorar su morfología superficial. Se utilizaron dos reactivos diferentes que funcionaron como catalizadores en la síntesis. En la primera reacción se utilizó amoníaco A20 (NH₃ 20%, M=17.03 g·mol⁻¹) comprado a Panreac y en la otra reacción se utilizó dimetilamina

(DMA, en solución acuosa al 40%) para síntesis, adquirido de la empresa Merck. Se prepararon dos muestras, S1 y S2.

En la tabla 1 se enlistan los reactivos y concentraciones usadas para preparar las muestras S1 y S2 de SiO₂ usando amoniaco A20 y DMA, respectivamente. Como se ha mencionado, la fuente de silicio es tetraetil-ortosilicato (TEOS) de la empresa Merck. El etanol absoluto se ha comprado de Panreac. En ambos procesos se utilizó agua desionizada durante las síntesis [82]. Todos los reactivos fueron utilizados tal como fueron adquiridos.

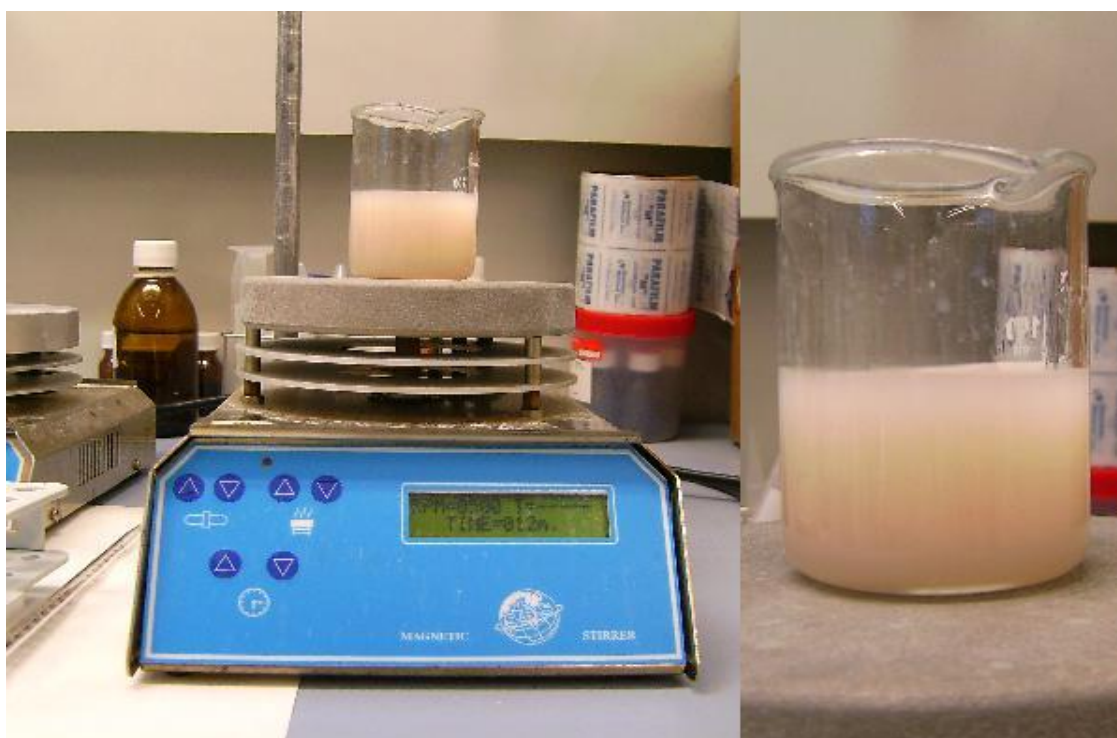


Figura 1. Ilustración experimental del método Stöber Modificado. La reacción química se lleva a cabo en un vaso de precipitado sobre una placa calefactora eléctrica.

Tabla 1. Reactivos empleados para la preparación de esferas de SiO₂, muestra S1 y S2.

S1		S2	
<i>Reactivo</i>	<i>mL</i>	<i>Reactivo</i>	<i>mL</i>
A20	5.0	A20	5.0
Etanol	24.75	Etanol	24.75
Agua	8.0	Agua	8.0
TEOS	0.55	TEOS	0.55

Para obtener cada una de las muestras, los reactivos se colocaron en el orden que muestran las columnas de la tabla 1, se vertieron en un solo recipiente para que el proceso de síntesis se lleve a cabo de un solo paso. Todos los reactivos se mezclaron mediante agitación magnética a 500 rpm a temperatura ambiente (22 °C) durante un tiempo de 20 minutos. Al finalizar el proceso, las muestras fueron lavadas con etanol y centrifugadas durante 5 minutos a 2000 rpm, este proceso se les aplicó tres veces. En los

últimos dos lavados se enjuagaron con agua y fueron centrifugadas con la misma rapidez de centrifugación. Finalmente, las partículas fueron almacenadas en un frasco conteniendo etanol absoluto.

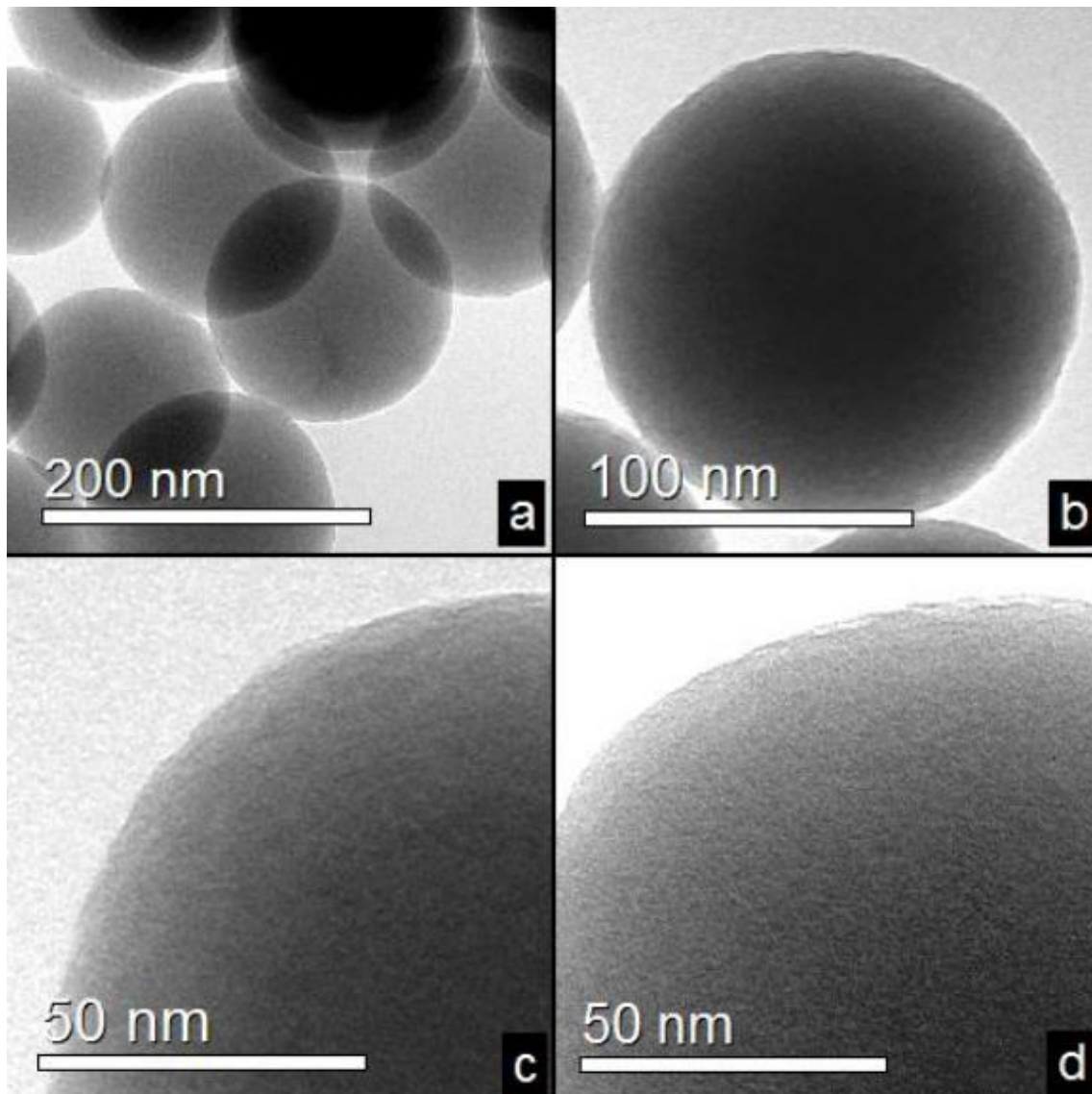


Figura 2. Imágenes obtenidas por TEM de las superficies de las esferas de sílice cuando se usa amoníaco al 20%. (a) y (b) muestran esferas de alrededor de 150 nm en tamaño.

La caracterización realizada por un microscopio electrónico de transmisión (TEM) de la muestra S1, preparada usando A20, nos permite observar partículas monodispersas (ver figura 2), cuyos diámetros rondan alrededor de 150 nm. Las partículas poseen una superficie lisa sin porosidad en contraste con la muestra S2 preparada con DMA. Las imágenes obtenidas de la muestra S2, mostradas en la figura 3, muestran esferas sin una superficie lisa, además se observan bastantes irregularidades en las superficies de las partículas. En la muestra es posible encontrar tamaños de partícula que varían entre 250 y 300 nm. En ambos casos las microesferas son casi transparentes como lo muestran los resultados UV-Vis, ilustrados en la figura 4.

En este trabajo empleamos una modificación del método Stöber usando diferentes cantidades de NPs de Ag para obtener diferentes arquitecturas core-shell de SiO₂@Ag and Ag@SiO₂.

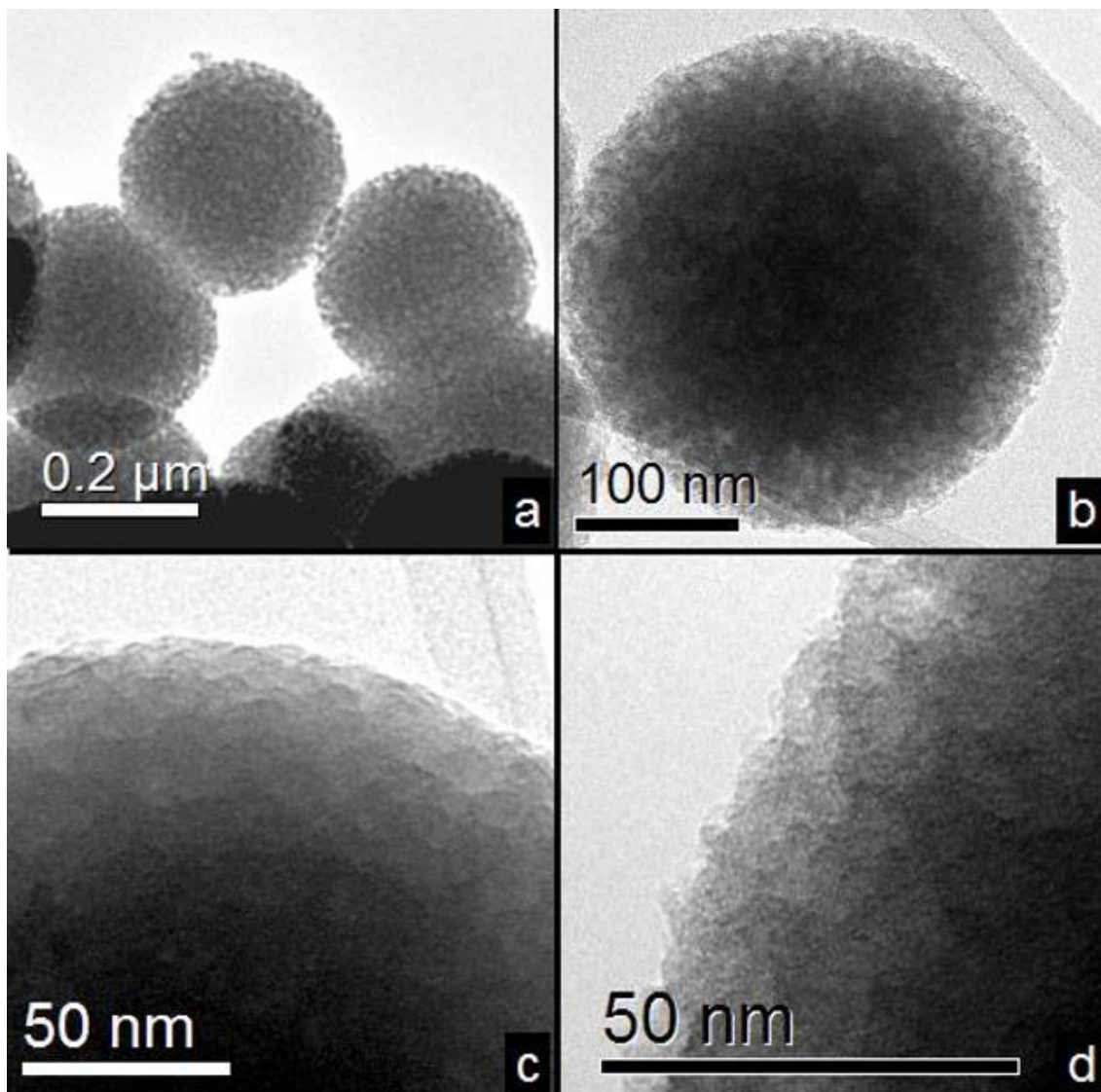


Figura 3. Imágenes por TEM de la superficie de esferas de sílice, en cuya síntesis se uso DMA. Los cuadros (a) y (b) muestran esferas de 300 nm en tamaño. Las imágenes (c) y (d) ilustran la superficie rugosa de las esferas de sílice.

Preparación de muestras para mediciones de UV-Vis

Las mediciones por espectroscopía UV-Vis se realizaron para detectar la presencia de formación de nanopartículas de plata en primera instancia, tanto en las soluciones de nanopartículas de plata y para detectar la formación de plata dentro o fuera de las partículas de sílice en la síntesis de los core-shell de sílice-plata o plata-sílice. Para realizar estas mediciones, las soluciones originales de nanopartículas fueron mezcladas en un frasco conteniendo etanol absoluto, posteriormente una pequeña porción de esta solución se colocó en el interior de una celda de cuarzo especial para realizar mediciones de absorción.

En las mediciones de UV-Vis, en el desarrollo de este trabajo, se usó un espectrofotómetro UV-VIS, UV-2101 PC, modelo Shimadzu, con un rango de medición de 190 a 800 nm, además de un espectrofotómetro UV-VIS-NIR, UV-3600 Shimadzu, cuyo rango de medición es de 155 a 3300 nm. Ambos microscopios están ubicados en el área de servicios técnicos de la universidad de Barcelona.

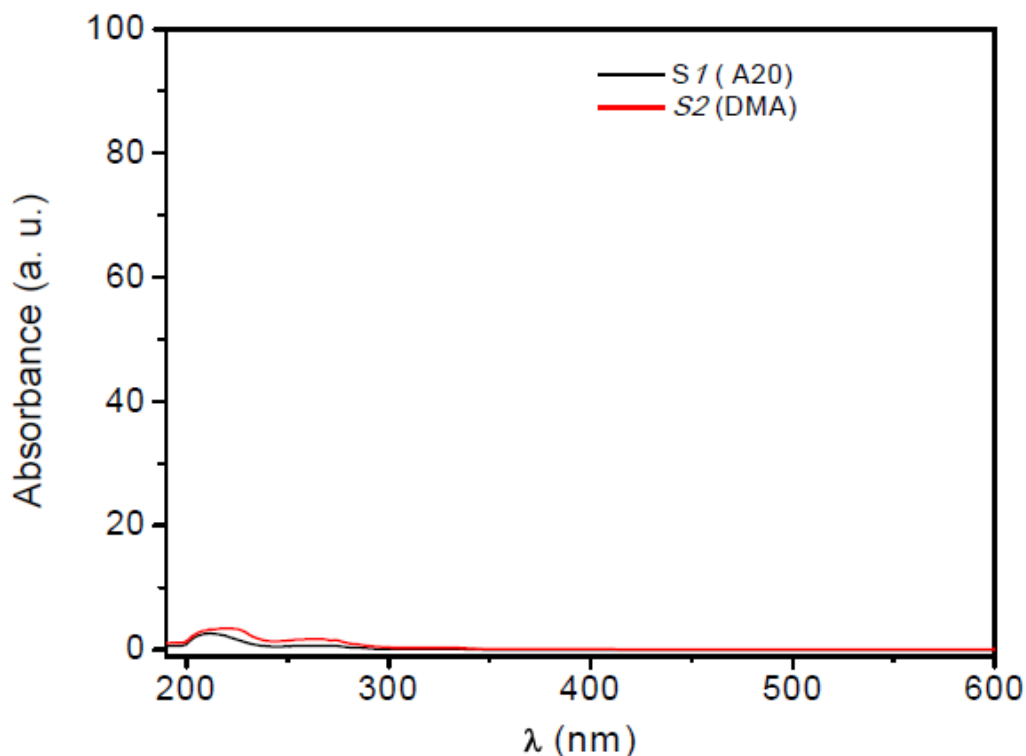


Figura 4. Resultados UV-Vis de las muestras S1 y S2. La muestra S1 fue preparada con amoníaco y la S2 fue preparada con DMA.

Preparación de muestras para mediciones de TEM y HRTEM

La preparación de muestras es importante para lograr introducir las correctamente en el interior del microscopio electrónico de transmisión TEM o en el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución HRTEM, ambos por sus siglas en inglés. El procedimiento consiste básicamente, en dejar caer una gota de solución sobre una rejilla de cobre, que será introducida en la cámara de los microscopios.

En estos casos, dado que la solución original almacenada está muy saturada de partículas, sólo se tomó una gota de la solución original y se disolvió en otro recipiente que contuvo etanol. La solución original está constituida de nanopartículas, nanoestructuras o de otras partículas de tamaño micrométrico o nanométrico. Finalmente, se tomó una gota de la solución rebajada, hecha a partir de la solución original, y se dejó caer sobre el lado brillante de la rejilla, como la mostrada en la figura 5. Después se dejó secar durante dos horas, antes de introducir las rejillas al microscopio.

Los resultados de estas caracterizaciones se llevaron a cabo con los siguientes microscopios electrónicos de transmisión. Se usó un microscopio de transmisión de electrones Hitachi 800 operando a 200kV, H-800MT y un JEOL 2100. Ambos microscopios se localizan en los servicios técnicos de la Universidad de Barcelona, España.

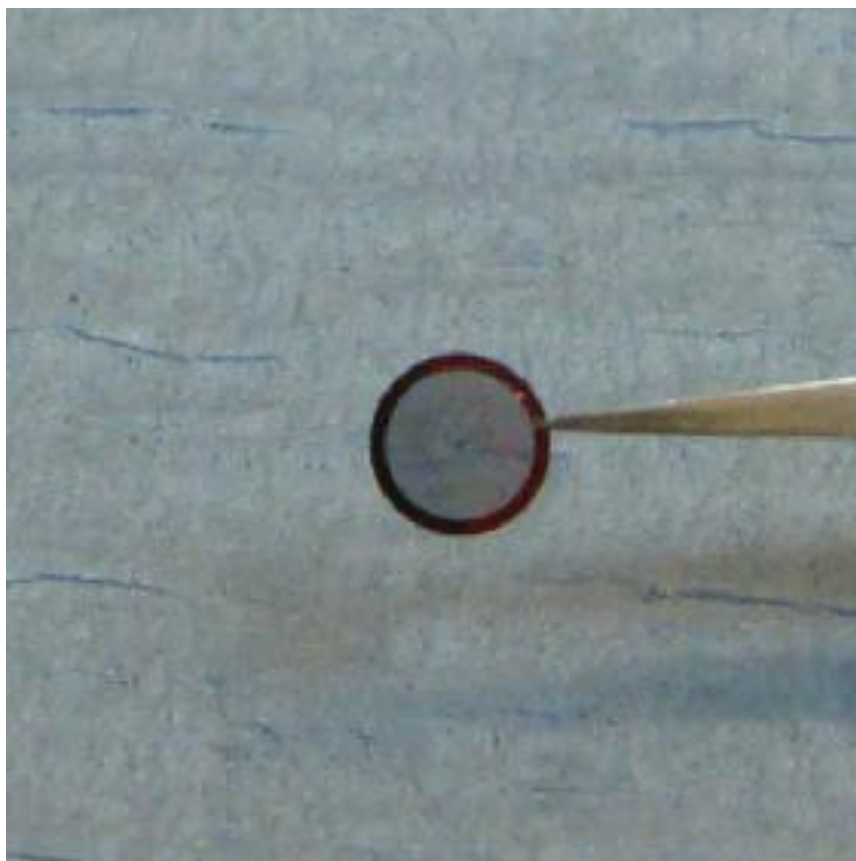


Figura 5. Rejilla de cobre, en la que se depositó una gota de las soluciones de partículas disueltas en etanol, previa al estudio por TEM o HRTEM.

Además de las mediciones convencionales de TEM, también se utilizó una caracterización estructural de alta resolución en las nanoestructuras, por lo que también se utilizó un microscopio de transmisión de barrido JEOL JSM 6400, equipado con un detector de rayos X de dispersión de energía (EDS). El detector EDS se usó para analizar la composición y morfología del polvo obtenido de las diferentes muestras. En algunos casos, se utilizó un Philips EM420 (150 kV) para explorar las muestras. Ambos microscopios se encuentran en la Universidad de Sheffield, Reino Unido.

Preparación de muestras para mediciones por XRD

Algunas muestras de nanocompuestos de Ag/SiO_2 en polvo se depositaron sobre sustratos de vidrio para su caracterización por difracción de rayos X usando radiación de Co ($\lambda=1.789\text{\AA}$). Otras muestras se caracterizaron por difracción de rayos X utilizando una fuente de radiación de Cu con una longitud de onda de $\lambda=0.540598\text{\AA}$.

Preparación de muestras para mediciones de XPS

Para la obtención de medidas XPS se procedió a convertir una cantidad de polvo suficiente, en una pequeña pastilla con ayuda de una prensa hidráulica, ejerciendo una presión de compresión de alrededor de 5 toneladas. El grosor de la pastilla resultante es de aproximadamente 1.0 mm; y su diámetro es de aproximadamente 1.0 cm.

La figura 6 muestra un ejemplo de una pastilla de Ag@SiO_2 hecha bajo presión. Se prepararon pastillas similares para otros tipos de muestras.



Figura 6. Ejemplo de una pastilla pequeña de $\text{SiO}_2@Ag$ preparada con la ayuda de una prensa hidráulica, el diámetro es de 1.5 cm y el grosor de 1.5 mm.

Capítulo 1

Artículo: Preparación de nanoesferas core-shell de sílice-plata: SiO₂@Ag

1.1. Resumen

Preparamos nanoesferas core-shell de SiO₂@Ag: Se depositaron nanopartículas de plata (~4±2 nm en diámetro) sobre la superficie de las esferas de sílice. La ruta de preparación es una modificación del método Stöber, e involucra la preparación de esferas de sílice homogéneas a temperatura ambiente, combinada con la deposición de nanopartículas de plata de iones Ag⁺ en solución, mediante el uso de mezclas de agua/etanol, tetraetil-ortosilicato como fuente de Si y nitrato de plata como fuente de Ag en una ruta química húmeda en un solo recipiente, sin la adición de agentes de acoplamiento o la modificación de la superficie, lo que lleva a la formación de nanoesferas homogéneas core-shell. Presentamos la preparación y caracterización de nanoesferas core-shell de SiO₂@Ag y también de nanoesferas desnudas, en ausencia de plata, y proponemos los mecanismos de reacción para la formación de las estructuras core-shell.

1.2. Introducción

Las nanopartículas (NPs) de metales nobles [86] tienen aplicaciones en muchos campos científicos y tecnológicos debido a sus atractivas propiedades físicas y químicas. El plasmón de resonancia superficial de las nanopartículas de plata [33, 34] ha sido usado primordialmente en diversas áreas de las ciencias biológicas [36, 38] y biomédicas, como en la etiquetación molecular [35, 36, 38], SERS y óptica no lineal, para la fabricación de biosensores, etiquetación de células y biomoléculas, en terapias contra el cáncer y HIV-1 [38], además para la detección rápida de macromoléculas de DNA y anticuerpos, debido a la carga del plasmón de resonancia. El pico de la longitud de onda del plasmón depende del tamaño, forma [19, 42] y acoplamiento inter-partícula. Por otra parte, las nanopartículas core-shell representan una de las áreas más interesantes de la ciencia de materiales por sus propiedades combinadas y hechas a la medida para varias aplicaciones. La sílice es un buen candidato para preparar nanopartículas core-shell. Liz-Marzan, Mulvaney y sus colaboradores han preparado partículas core-shell de metal-sílice mediante el uso de agentes de acoplamiento de silano para proveer grupos de anclaje silanol en la superficie metálica [60]. Ellos han demostrado que las capas de sílice no solo mejoran la estabilidad coloidal y química, sino que también controlan la distancia entre las partículas del núcleo dentro de los ensamblajes a través del grosor de la capa [62]. Kobayashi y sus colaboradores han reportado recientemente el recubrimiento de sílice con nanopartículas de plata vía el método de Stöber modificado usando dimetilamina [87]. Otros grupos de investigación han preparado nanocables de

plata cubiertos de sílice [65], simplemente a través de la hidrólisis y condensación de tetraetil-ortosilicato (TEOS) en etanol. Se ha demostrado también, que el recubrimiento directo de PVP estabiliza las nanopartículas metálicas usando TEOS [67]. Cuando los núcleos son cubiertos, es posible cambiar su conductividad y propiedades ópticas [68]. Las NPs de sílice emergen, particularmente como una matriz apropiada debido a su funcionalidad de superficie, permitiendo así, la bio-conjugación a moléculas bio-activas para objetivos tales como: monitoreo y etiquetado o marcado.

Recientemente, los core-shell de plata-sílice han sido obtenidos por vía ruta Stöber modificado de química húmeda, usando N-[3-(trimethoxisilil)propil]etileno como agente de acoplamiento [70]. Gedanken y colaboradores fácilmente han sintetizado diferentes nanopartículas metálicas y core-shells con encapsulados metálicos sin usar agentes de acoplamiento mediante el uso de radiación ultrasónica intensa [71-74]. Se han obtenido estructuras core-shell sílice-metal con capas de nanopartículas de oro y plata sobre sílice y titania, también usando un proceso sonoquímico de energía ultrasónica [47, 48, 75, 76]. Hemos usado previamente poli(vinilpirrolidona) como agente reductor y estabilizador de nanopartículas de plata en etanol y otros solventes polares [77-79].

En el presente artículo, aplicamos un proceso Stöber modificado sin usar agentes de acoplamiento, basado en la complejación de iones de plata en soluciones de agua/etanol conteniendo amoníaco, para la síntesis directa de nanoesferas de sílice recubiertas con plata. Nuestra explicación involucra primeramente la hidrólisis y condensación de TEOS para la formación de esferas de sílice de tamaño nanométrico, la incorporación de complejos de $[Ag(NH_3)_2]^+$ en la superficie de esferas nanométricas de sílice, ricas en grupos silanol cargados negativamente, $Si-OH^-$, y la reducción y estabilización de plata por PVP, conduciendo a la formación de esferas de tamaño nanométrico tipo core-shell de $SiO_2@Ag$ con nanopartículas de plata recubriendo la superficie de las nanoesferas de sílice.

1.3. Experimentación

1.3.1. Síntesis de NPs de plata

Se obtuvo la solución coloidal de NPs de plata en 2-metoxi-etanol. Se preparó una solución precursora de nitrato de plata ($AgNO_3$, Normapur Prolabo) con 80 mg de poli(vinil-pirrolidona) (PVP, $M=40,000$ calbiochem) en presencia de 2 metoxi-etanol (MERK). Se usó una relación de masa de (24:1) PVP: $AgNO_3$. La formación de partículas de plata se manifestó por la aparición gradual de una coloración amarillenta en la solución. La suspensión fue agitada a temperatura ambiente hasta completar la disolución del nitrato de plata. Se agregó 60 mg de citrato trisódico a 100 mL de la solución precursora en un vaso 'beaker' de 200 mL para estabilizar la solución.

1.3.2. Nanopartículas de SiO₂

El método usado para preparar nanopartículas de sílice estuvo basado en la síntesis de Stöber modificada. En un proceso de una sola etapa, agregamos los siguientes reactivos: 1.115 mL de TEOS para síntesis marca Merk; 24.75 mL de etanol absoluto (PANREAC); 5.0 mL de amoniaco al 20% (PANREAC), y 8 mL de agua desionizada, todos los reactivos fueron mezclados mediante un agitador magnético a 300 rpm.

1.3.3. Síntesis de esferas core-shell SiO₂@Ag de tamaño nanométrico

El método usado para preparar nanoesferas core-shell de plata-sílice estuvo basado en el mismo método de síntesis Stöber modificado [63], con la adición de nanopartículas coloidales de plata. En un único recipiente de reacción se agregaron los siguientes reactivos: 1.115 mL de TEOS para síntesis marca Merk; 24.75 mL de etanol absoluto (PANREAC); 5.0 mL de amoniaco al 20% (PANREAC), 8 mL de agua desionizada y 0.3 mL de nanopartículas de plata. Todos los reactivos fueron mezclados mediante un agitador magnético a 300 rpm a temperatura ambiente (22 °C). Habiendo transcurridos 15 minutos después de comenzar la reacción, se adicionaron 0.7 mL de NPs de Ag y se dejó bajo agitación continua toda la noche. El proceso está esquematizado en la figura 1.1.

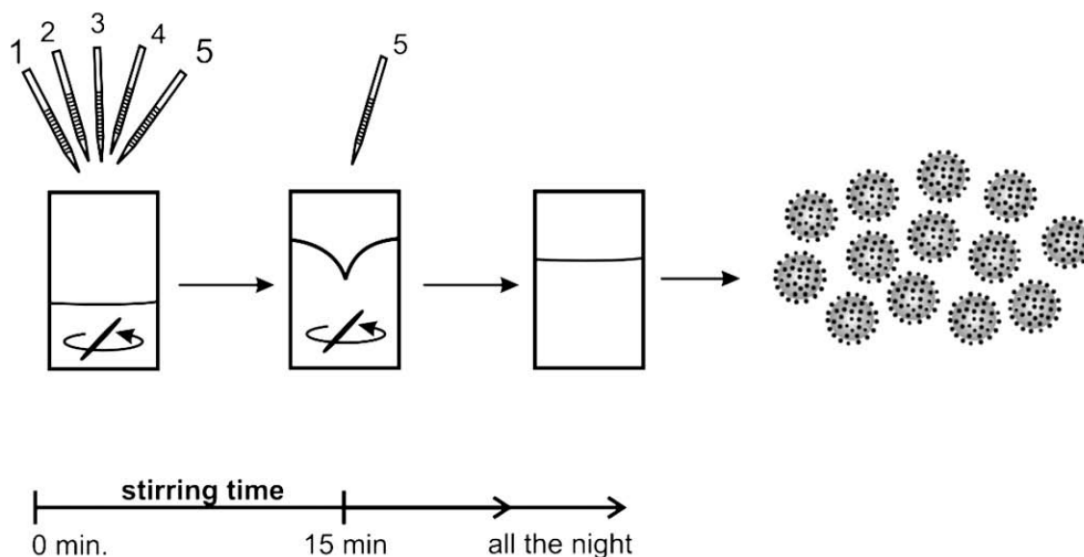


Figura 1.1. Proceso de deposición de nanopartículas de plata sobre la superficie de las esferas de sílice: Orden de adición de reactivos: 1. TEOS, 2. Etanol, 3. Amoniaco, 4. Agua desionizada y 5. Ag NPs.

Se usó un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2101 en el rango de longitudes de onda de 200 a 800 nm, y un microscopio electrónico de transmisión (TEM) operando con un voltaje de 200 kV. Se usó un difractor rayos X (XRD) D500 Siemens, equipado con un monocromador de grafito que usó una fuente de Cu K α ($\lambda=0.154$ nm)

operado a 40 mA y 40 kV para obtener los patrones de difracción (XRD) de polvos. Se midió las espectroscopías de fotoelectrones de rayos X (XPS) usando un espectrómetro Quantum-2000 (ULVACPHI) con una fuente de rayos X Al K α .

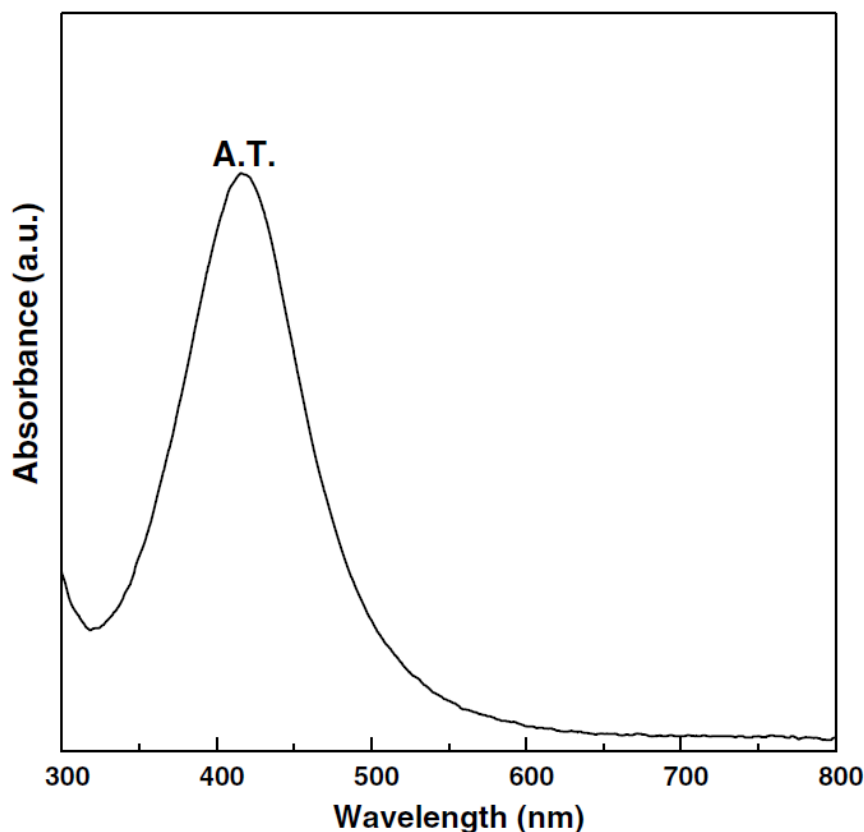


Figura 1.2. Espectro UV-Vis de nanopartículas de Ag coloidal en metoxi-etanol a temperatura ambiente. La banda del plasmón está centrada alrededor de 417 nm.

1.4. Resultados y discusión

Las NPs de Ag fueron obtenidas usando una simple metodología ya reportada para la preparación de nanoprismas y nanopartículas de plata [76-78], indicando que la selección de metoxi-etanol como solvente orgánico fue importante para la síntesis de nanopartículas de Ag estables. En general, el espectro de absorción UV-Vis de las soluciones de las reacciones mostraron una banda de absorción en 417 nm y sus intensidades incrementaron con la temperatura y alcanzó un estado estable posterior de alrededor de 120 °C [74]. Estos resultados revelaron que la formación de nanopartículas de Ag puede ser alcanzada en soluciones de metoxi-etanol con una baja concentración de PVP en tiempos cortos, menores a 30 minutos, requeridos para completar la reacción. El típico espectro de absorción UV-Vis de las NPs de Ag obtenidos después de mezclar PVP y AgNO₃ en metoxi-etanol está mostrado en la figura 1.2. La intensidad de la banda de absorción incrementa obviamente con el incremento de la concentración de AgNO₃, reflejándose en la formación de mayor número de nanopartículas de Ag.

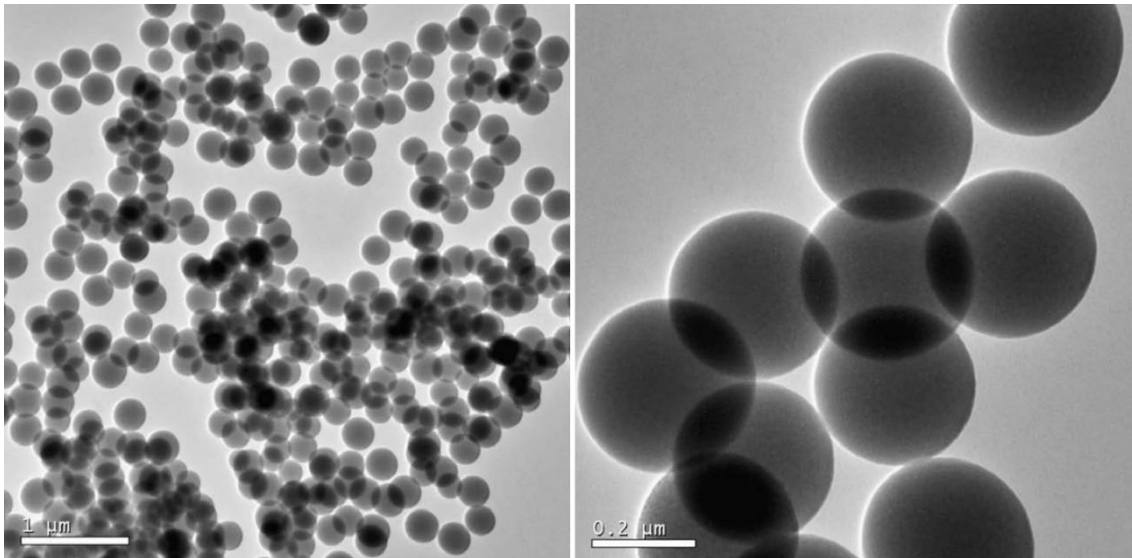


Figura 1.3. Micrografías de TEM mostrando esferas de sílice desnudas sin recubrimientos.

1.4.1 Esferas de sílice sin recubrimiento

Las imágenes de TEM muestran esferas de sílice monodispersas sin recubrimiento, tienen una superficie suave y un tamaño homogéneo, véase la figura 1.3. Todas las partículas son esféricas y los diámetros dependen de las condiciones de preparación (concentración de TEOS y tiempo de reacción). El tamaño promedio medido de las esferas de sílice sin la adición de NPs de plata fue de 300 ± 30 nm.

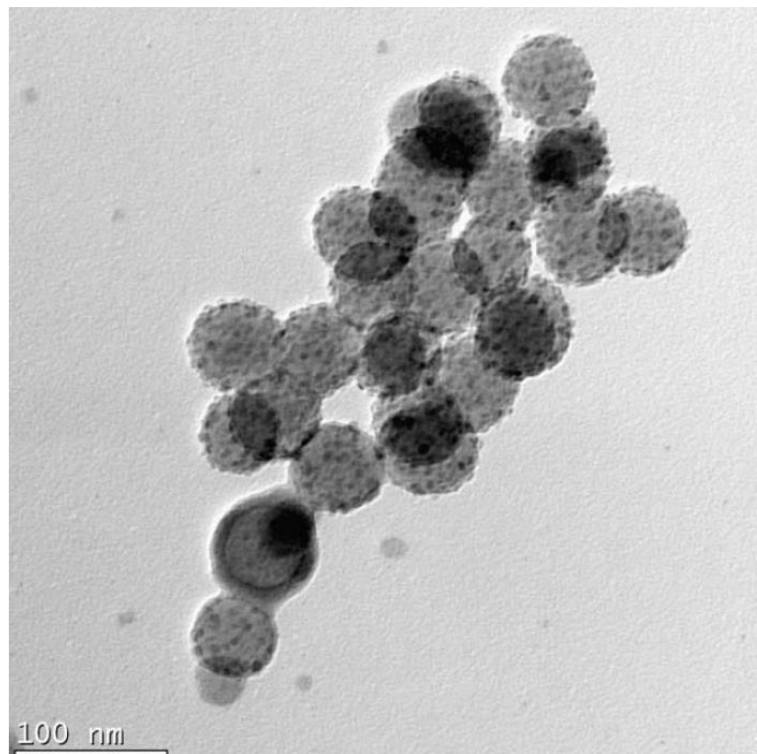


Figura 1.4. Micrografías de TEM mostrando nanopartículas de plata (~4 nm) cubriendo nanoesferas de sílice (~50 nm).

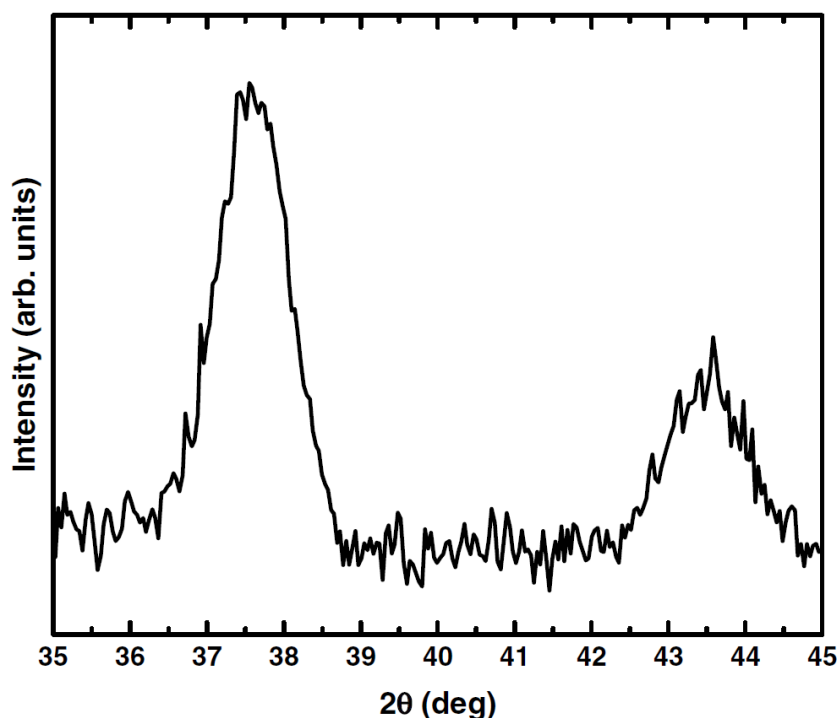


Figura 1.5. Patrón XRD de las nanopartículas de plata sobre las nanoesferas de sílice.

1.4.2. Nanoesferas de sílice cubiertas con plata

La figura 1.4 muestra una imagen de TEM de nanoesferas core-shell de $\text{SiO}_2@Ag$ preparadas por nuestro método Stöber modificado. El núcleo de SiO_2 tiene un tamaño alrededor de 50 ± 10 nm y las NPs de Ag tienen un tamaño de alrededor de 4 ± 2 nm. Las mediciones por TEM revelan que las NPs de SiO_2 son homogéneamente impregnadas con nanopartículas de Ag. El patrón XRD (figura 1.5) revela los picos de difracción característicos de la plata metálica (111) y (200), indicando la formación de partículas de plata metálica cristalizada en estructura cúbica centrada en la cara (fcc), en concordancia con el archivo JCPDF no. 4-0862. Los datos obtenidos del análisis XPS demostraron la presencia de plata en la superficie de las nanoesferas (figura 1.6). Las micrografías de TEM en la figura 1.7 muestran la estructura core-shell con nanopartículas de plata en la superficie de las nanoesferas de sílice y en la micrografía, la figura 1.8 muestra en gran detalle los cristalitas de plata sobre la superficie de la sílice.

Los métodos derivados del reporte original Stöber [63] son ampliamente conocidos y usados para la preparación de esferas de sílice homogéneas. La preparación de nanopartículas de plata vía reducción de iones Ag^+ en solución es también muy bien documentada [78]. Hemos modificado el método Stöber para obtener tamaños de partículas pequeñas en el nano-rango (~ 50 nm). Para nuestro conocimiento, la preparación de esferas de sílice en el rango submicrón hasta algunas micras conteniendo nanopartículas de plata en su interior han sido reportadas primeramente por Shibata et al. [88] usando un método sol-gel. Más recientemente, Kobayashi et al. [87] han reportado el recubrimiento de nanopartículas de plata con sílice, $\text{Ag}@SiO_2$, con nanopartículas de plata en el centro, usando el método de Stöber modificado mediante la

adición de dimetilamina (DMA) como un catalizador. Para nuestro conocimiento, nosotros reportamos la primera síntesis, usando una ruta química muy simple a temperatura ambiente, de esferas de tamaño nanométrico tipo core-shell de plata recubriendo sílice, usando un método de Stöber modificado sin ninguna modificación de superficie o catalizador agregado.

Para determinar los mecanismos de reacción, hemos realizado el siguiente experimento de control: antes de la adición de la solución que contiene la Ag^+ , las esferas de sílice fueron separadas del líquido por centrifugación a 15000 rpm durante 10 min y lavadas en agua destilada dos veces, de tal manera que se elimine el amoníaco en la solución. Se agregó agua y etanol a las nanoesferas de sílice en concentraciones similares a aquellas en la solución inicial y la síntesis se siguió como está descrita en la sección 1.3. Este cambio en la síntesis no condujo a nanopartículas $\text{SiO}_2@\text{Ag}$. Por lo tanto, el amoníaco debe estar presente para el revestimiento de Ag y de hecho, este actúa como un catalizador para la formación, tanto del núcleo de sílice, como de la capa de plata, produciendo las nanoesferas core-shell.

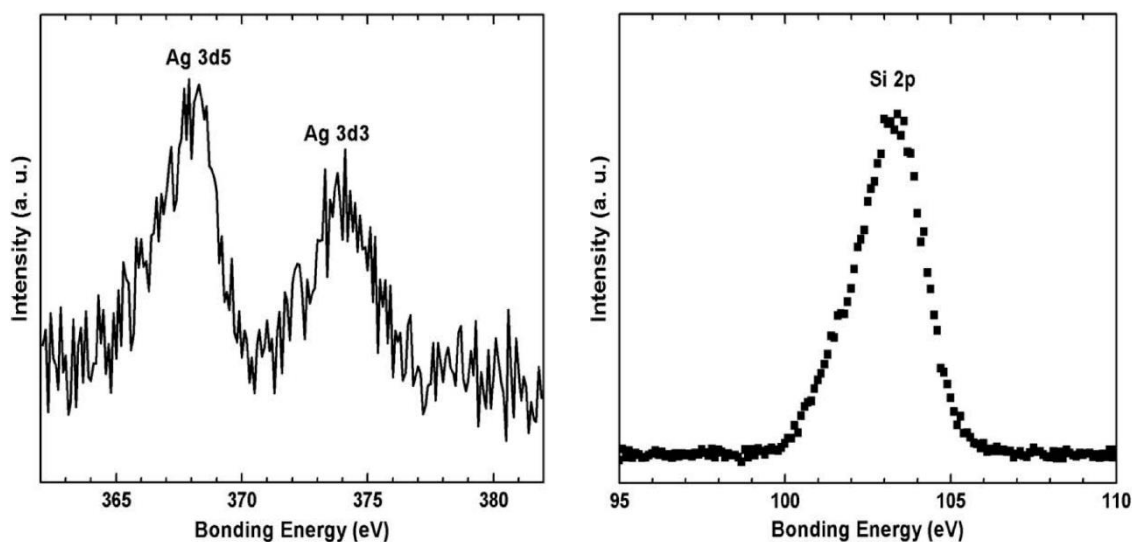


Figura 1.6. XPS de las nanopartículas de plata depositadas en la superficie de nanoesferas de sílice.

El mecanismo propuesto para la formación de nanoesferas de sílice cubiertas con plata, $\text{SiO}_2@\text{Ag}$, está basado en las siguientes reacciones:

- i. La superficie de las nanoesferas de sílice, vía nuestra ruta modificada de Stöber, es rica en grupos silanol Si-OH^- , los cuales están cargados negativamente.
- ii. En presencia de amoníaco, los iones de Ag^+ dentro de la solución forman los complejos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.
- iii. Los complejos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ son incorporados en la superficie de las esferas de sílice.
- iv. Los iones de plata en la superficie son reducidos por el PVP, conduciendo a la formación de los core-shell $\text{SiO}_2@\text{Ag}$ de nanopartículas de plata sobre la superficie de las nanoesferas de sílice.

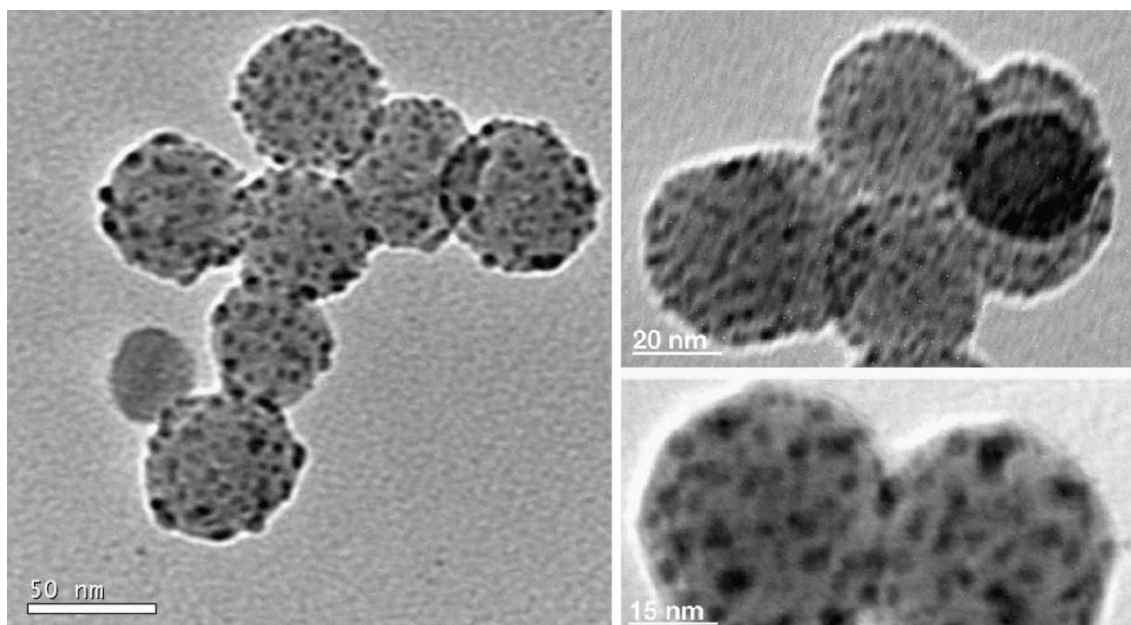


Figura 1.7. Micrografías de TEM con imágenes detalladas de las nanopartículas de plata cubriendo las nanoesferas de sílice.

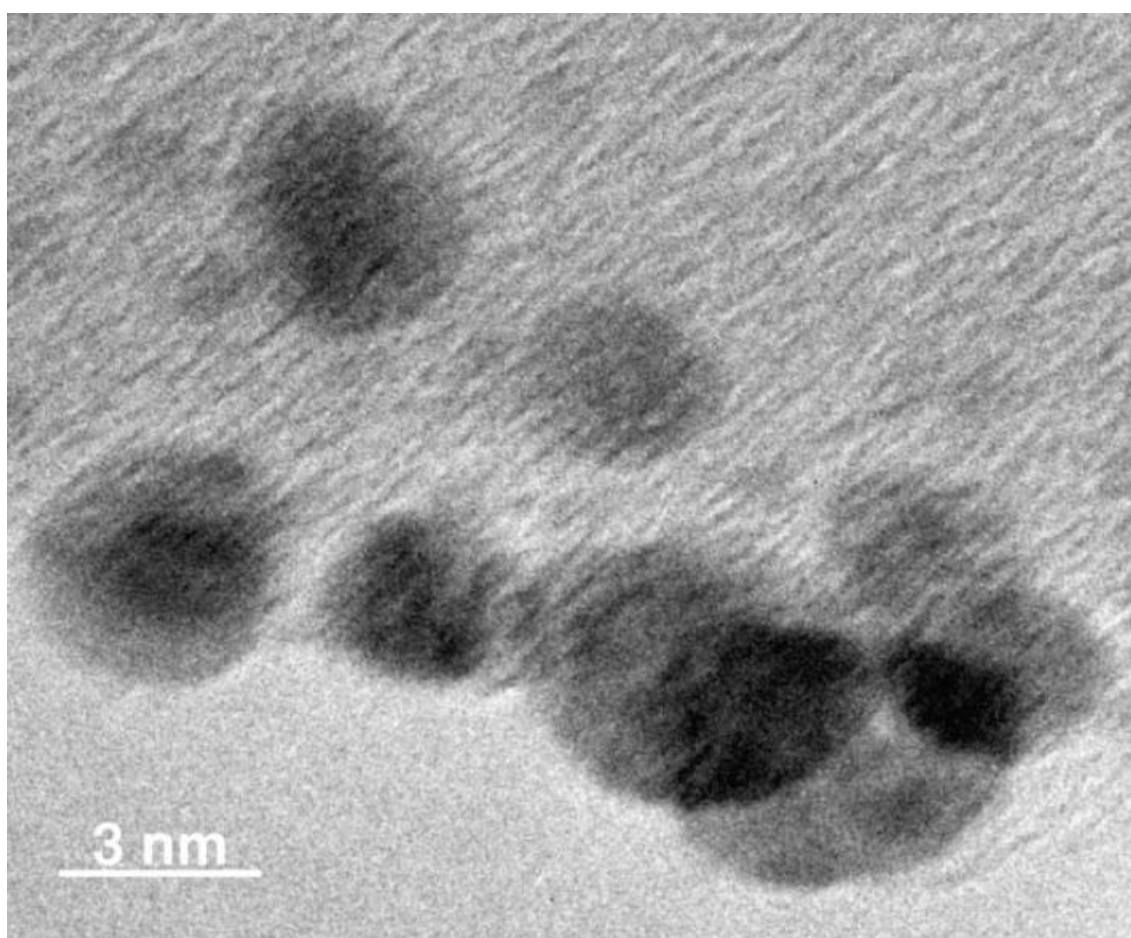


Figura 1.8. Micrografías de TEM mostrando parte de la superficie de sílice cubierta con nanocristales de plata de tamaño $\sim 4 (\pm 2)$ nm.

Todos los pasos considerados: la formación de silanoles sobre la superficie de la sílice en mezclas de agua-etanol, la formación de complejos de plata-amoniaco y la reducción de iones de plata por PVP, están bien documentadas. Recientemente hemos usado PVP como reductor y como estabilizador en la preparación de nanopartículas de plata coloidal, como es presentado en cualquier lado [77-79]. Las nanopartículas de plata, también han sido depositadas incluso en lana en presencia de amoniaco, mediante energía ultrasónica sin la ayuda de cualquier agente de acoplamiento [89].

1.5. Conclusiones

En resumen, hemos demostrado una ruta simple, robusta y rápida para la formación de nanoesferas core-shell de sílice@plata, con un núcleo de sílice de ~50 nm en diámetro y capas de NPs de plata hechas de nanocristales de alrededor de 4 nm en tamaño. Hemos usado una ruta de Stöber modificada con la adición de nanopartículas de nitrato de plata sin la adición de algún agente de acoplamiento. Nuestros resultados demuestran que el amoniaco juega un rol clave en la deposición de nanopartículas de plata en la superficie de la sílice para formar nanoesferas core-shell.

Capítulo 2

Artículo: Variación en morfologías de nanocapas de plata sobre esferas de sílice

2.1. Resumen

En este reporte, se producen tres diferentes morfologías de nanocapas de plata sobre esferas de sílice usando un método químico simple, robusto y rápido, sin la agregación de agentes de acoplamiento o modificaciones en la superficie de la sílice, lo que lleva a la formación de núcleos de sílice y nanocapas de plata, cuyos núcleos de sílice tienen diámetros de 50 a 600 nm y distintas morfologías de las capas de plata, que van desde capas continuas, uniformes y lisas de 10 nm en grosor, hasta superficies rugosas de nanopartículas de 3-5 nm, inclusive protuberancias de plata afiladas o “spikes” extendiéndose hacia fuera de la superficie. Proponemos mecanismos de reacción para la formación de las diferentes nanoestructuras core-shell de sílice-plata.

2.2. Introducción

Las nanopartículas core-shell representa una de las más interesantes áreas de ciencia de materiales, debido a sus propiedades únicas combinadas y adaptadas para distintas aplicaciones. La sílice es un buen candidato para preparar nanopartículas core-shell y las nanopartículas de sílice emergen particularmente como una matriz adecuada debido a la funcionalidad de su superficie, por lo que permite la bio-conjugación para bio-activar moléculas para objetivos de seguimiento y marcado. Se han preparado partículas core-shell de metal-sílice mediante el uso de agentes de acoplamiento de silano para proveer grupos de anclaje silanol en la superficie metálica [60]. Las capas de sílice no solo mejoran la estabilidad coloidal y química, sino que también controlan la distancia entre las partículas del núcleo dentro de los ensambles a través del espesor de la capa [62]. Kobayashi y colaboradores han reportado muy recientemente el recubrimiento sílice con nanopartículas de plata mediante el método Stöber [63] modificado, usando dimetilamina [87] o la adsorción de iones de Sn^{2+} sobre la superficie de las partículas de sílice, de tal forma que los iones de Ag^+ son reducidos y simultáneamente adsorbidos en la superficie, mientras que el Sn^{2+} se oxida a Sn^{4+} [65]. Se han preparado nanocapas de plata sobre nanopartículas de sílice que habían sido funcionalizadas con 3-aminopropiltrimetosisilano (APTES) y un coloide de oro [69]. Recientemente los core-shell de plata-sílice también han sido obtenidos por medio de la ruta química húmeda de Stöber modificado, usando *N*-3[3-(trimetoxisilil)dropil]etileno como un agente de acoplamiento [70]. Gedanken y co-trabajadores sintetizaron fácilmente diferentes nanopartículas metálicas y core-shells con un metal encapsulado empleando radiación ultrasónica intensa sin el uso de agentes de acoplamiento [71-74], incluyendo capas de nanopartículas de oro y plata sobre sílice y titania [47, 48, 75, 76].

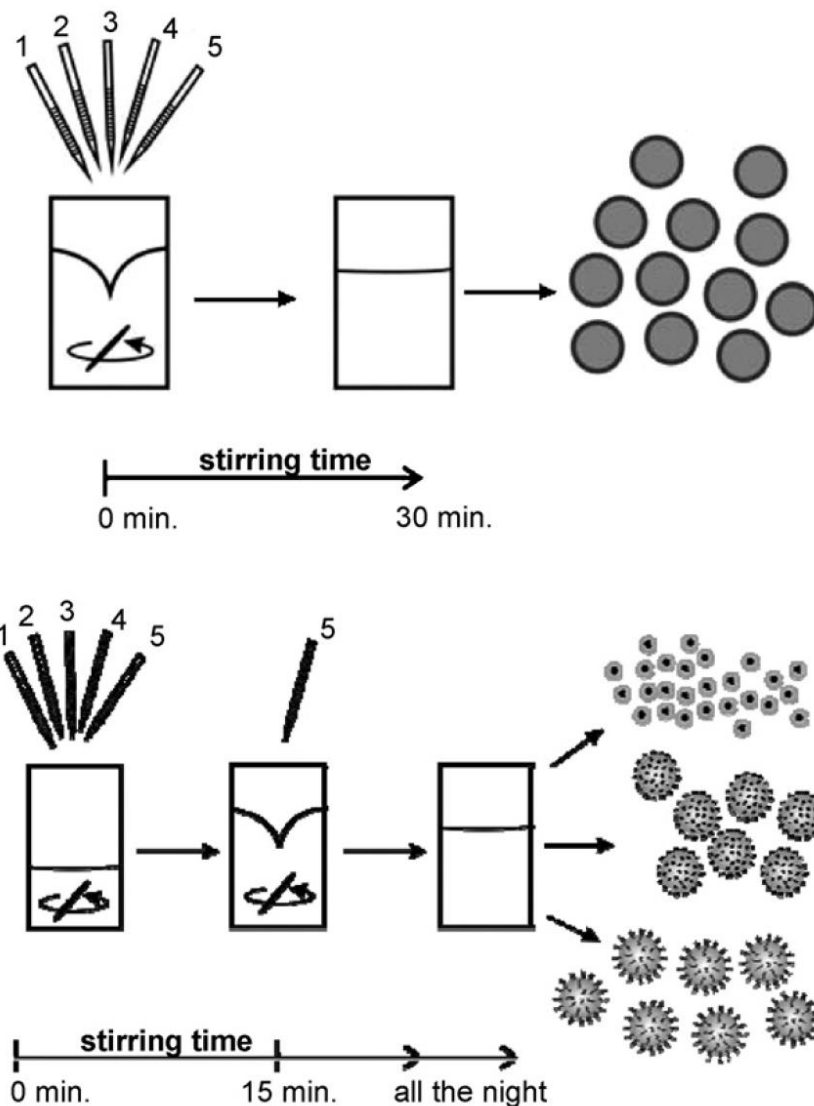


Figura 2.1. Proceso de deposición de nanopartículas de plata sobre las esferas de sílice: (1) TEOS, (2) etanol, (3) amoníaco, (4) agua, y (5) NPs de Ag.

Previamente hemos usado poli(vinilpirrolidona) como un agente reductor y estabilizador de nanopartículas de plata en etanol y otros solventes polares [77, 78]. En el presente documento, tuvimos éxito en la síntesis directa de diferentes nanocapas de plata sobre esferas de sílice sin usar agentes de acoplamiento: capa suave continua, nanopartículas y puntas afiladas “*Sharp spikes*”. La ruta de preparación consiste en la complejación de iones de plata en soluciones de agua/etanol conteniendo amoníaco, una modificación del método Stöber para la preparación de esferas de sílice homogéneas a temperatura ambiente, usando mezclas de agua/etanol, tetraetil-ortosilicato como fuente del Si y amoníaco como catalizador, combinado con la deposición de plata de una solución coloidal en metoxietanol, usando nitrato de plata como fuente de Ag.

2.3. Métodos experimentales

2.3.1. Síntesis de nanopartículas de plata

Primero se obtuvo la solución coloidal NPs de plata en 2-metoxi-etanol. Se preparó una solución precursora de nitrato de plata (AgNO_3 , Normapur Prolabo, 3.4 mg) con 80 mg de poli-(vinil-pirrolidona) (PVP, $M=40,000$ en promedio, Calbiochem) en presencia de 2-metoxi-etanol (MERK). Se usó la proporción de masa PVP: AgNO_3 (24:1). Se manifestó la formación de partículas de plata por la apariencia gradual de coloración amarillenta en la solución. La suspensión fue agitada a temperatura ambiente hasta completar la disolución del nitrato de plata. Se agregó citrato trisódico (60 mg) a 100 mL de la solución precursora para estabilizar la solución.

2.3.2. Síntesis de nanopartículas de SiO_2

El método usado para preparar las nanopartículas de sílice desnudas está basado en el método Stöber [63]. En un proceso llevado a cabo en un solo recipiente, se agregó los siguientes reactivos: 1.115 mL de tetraetil-ortosilicato (TEOS) para síntesis (MERK); 24.75 mL de etanol absoluto (PANREAC); 5.0 mL de amoniaco al 20% (PANREAC) y 8 mL de agua desionizada, todos los reactivos fueron mezclados por agitación magnética a 300 rpm con una varilla de agitación magnética.

2.3.3. Síntesis de $\text{SiO}_2@Ag$ core-shells

El método usado para preparar nanoesferas con núcleos de sílice y capas de plata está basado en una síntesis modificada de Stöber con la adición de nanopartículas de plata coloidal. En un único vaso de reacción se agregaron los siguientes reactivos: 1.115 mL de tetraetil-ortosilicato (TEOS) para síntesis (MERCK); 24.75 mL de etanol absoluto, 5.0 mL de amoniaco al 20%, 8 mL de agua desionizada y 0.3 mL de nanopartículas de plata, todos los reactivos se mezclaron por agitación a 300 rpm con una barra de agitación magnética a temperatura ambiente (22°C). Para la producción de capas de plata continuas y lisas sobre núcleos de SiO_2 , después de 30 min de haber comenzado la reacción, la agitación fue detenida y la solución se almacenó. El proceso está mostrado en la figura 2.1. Para la producción de capas de plata con forma de puntas afiliadas “*Sharp spike-like Ag shells*” sobre los núcleos de SiO_2 , después de 15 min de haber comenzado la reacción, se agregaron 7 mL de nanopartículas de plata, manteniendo la agitación toda la noche. El proceso está mostrado en la figura 2.1.

El pH y los estabilizadores presentes en la solución coloidal, agregados como segunda etapa en la síntesis, dictan la morfología de la nanocapa de plata. Otras morfologías obtenidas, incluyen capas de nanopartículas de plata con núcleos de sílice y capas de sílice con núcleos de nanopartículas de plata, como está mostrado en el esquema de la figura 2.1.

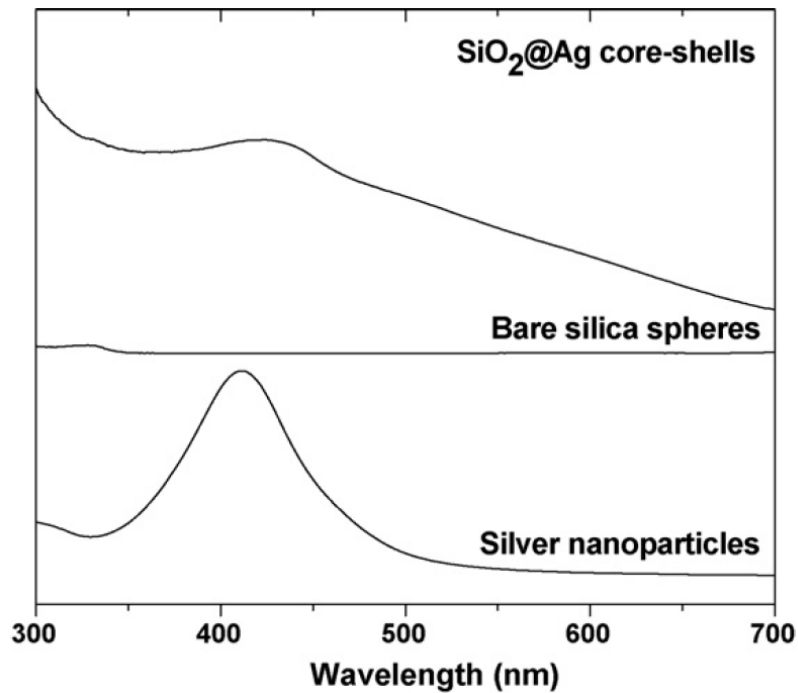


Figura 2.2. Espectro UV-Vis de las nanopartículas de plata (parte baja), esferas de sílice limpias (parte media) y esferas de sílice cubiertas con plata (parte superior).

2.4. Caracterización

Usamos un microscopio electrónico de transmisión (TEM) Hitachi 800 operando a 200 kV, un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-2102 con una longitud de onda en el rango de 200 a 800 nm y medimos la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) usando un espectrómetro Quantum-2000 (ULVACPHI) con una fuente de rayos X de Al K α .

2.5. Resultados y caracterización

Se obtuvieron NPs de plata usando una metodología simple para la preparación de nanopartículas de Ag, indicando la importancia de la selección de metoxi-etanol como solvente orgánico para la síntesis de nanopartículas de Ag estables. En general el espectro de absorción UV-Vis para la reacción de las soluciones de NPs de Ag mostró una banda de absorción en 417 nm (figura 2.2), cuyas intensidades incrementaron con la temperatura hasta alcanzar un estado estable después de alrededor de 120 °C [78]. Estos resultados revelaron que la formación de nanopartículas de Ag puede ser alcanzados en una solución de metoxi-etanol con un muy bajo contenido de PVP y tiempos cortos de reacción requeridos para completar la reacción.

2.5.1. Esferas de sílice sin recubrimiento

En la figura 2.3 se muestran imágenes de TEM de esferas monodispersas de partículas de sílice con una superficie lisa y de tamaños homogéneos. Todas las partículas son esféricas y su diámetro depende en las condiciones de preparación (concentración de TEOS, tiempo de reacción). El tamaño promedio medido de las esferas de sílice obtenidas sin la adición de NPs de plata fue de 300 ± 30 nm.

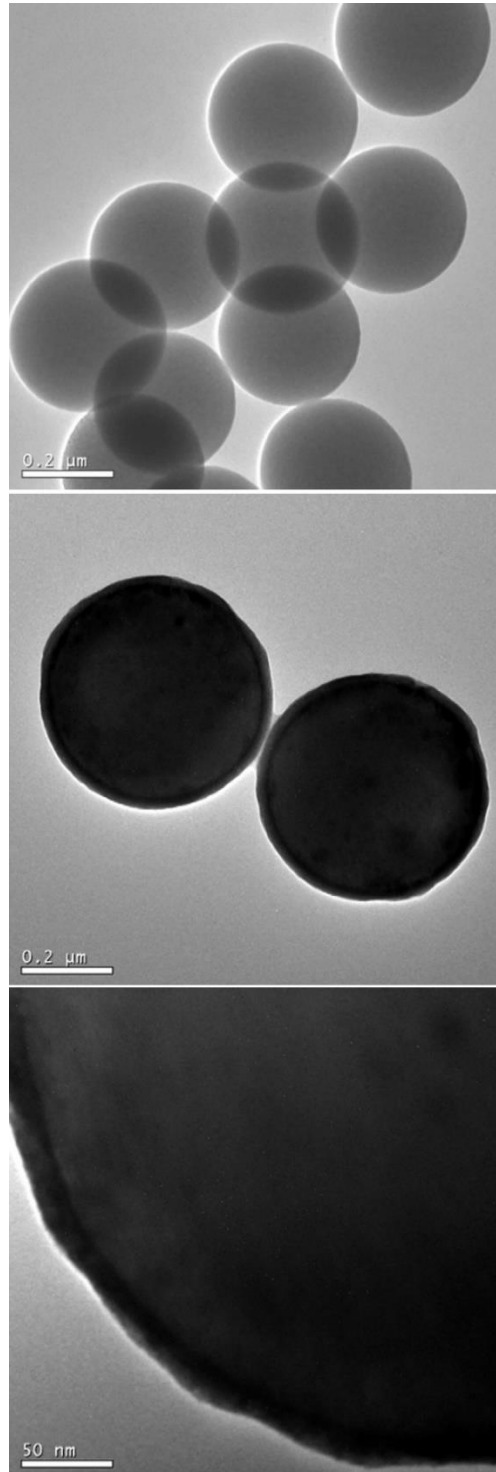


Figura 2.3. Imágenes de TEM mostrando las esferas de sílice sin recubrimiento (imagen de arriba) y las recubiertas con plata.

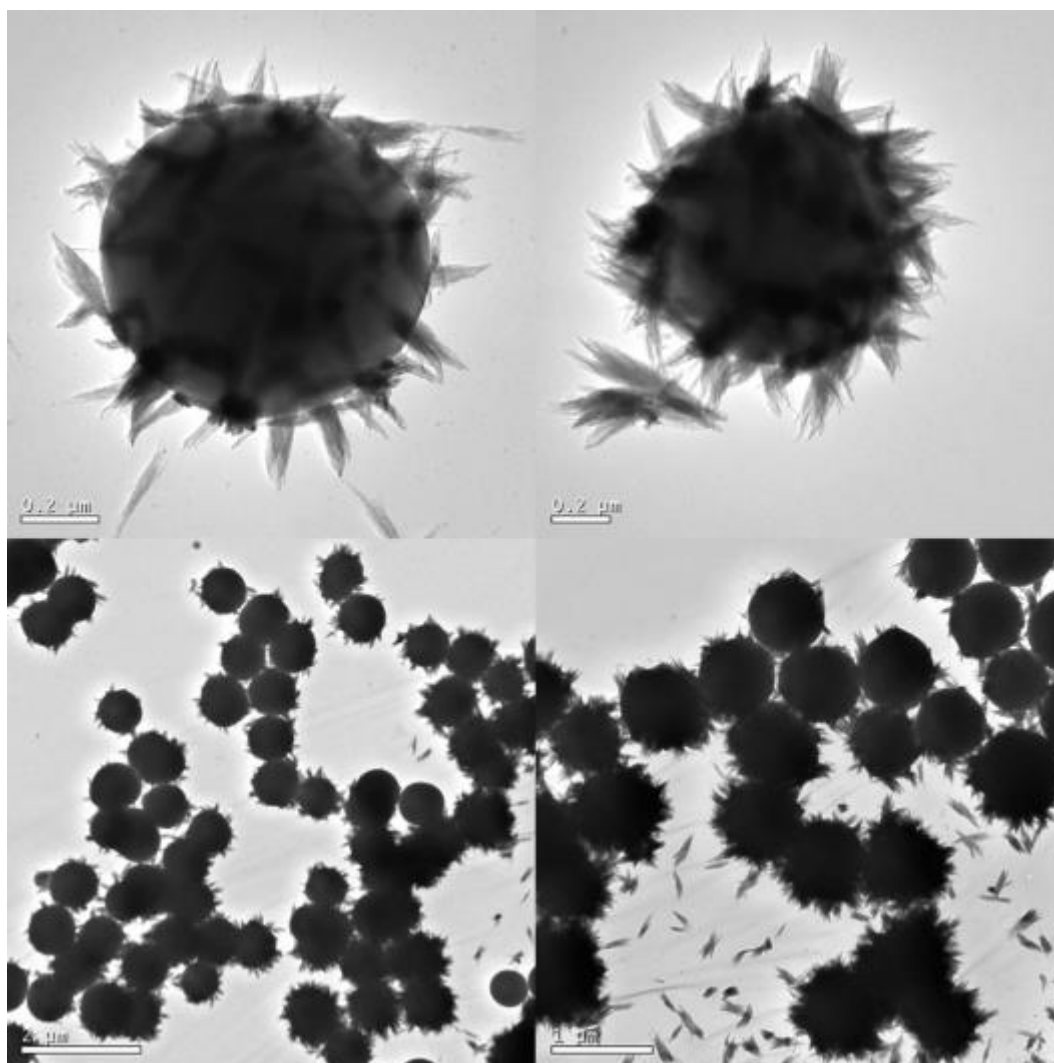


Figura 2.4. Imágenes de TEM mostrando agujas puntiagudas “spikes” de plata saliendo de la superficie de las esferas de sílice, en adición de una deposición de Ag que recubre la superficie.

2.5.2. Nanocapas de plata continuas y uniformes

La incorporación de amoníaco (NH_4OH) causó un incremento rápido en el pH de la solución de las nanopartículas de Ag, resultando en la deposición de plata encima de la superficie de la sílice, formando una capa de plata, a expensas de las nanopartículas de sílice coloidal. Nuestras observaciones concuerdan con las reportadas por Jackson y Halas [69], donde el oro decora a partículas de sílice mezcladas con una solución de 0.15 mM de nitrato de plata (AgNO_3) fresco y vigorosamente agitado durante la adición de amoníaco. Ellos observaron que: *“una cantidad mínima de coloides de plata acompañan a la formación de nanocapas continuas de plata en solución”* y también *“si las nanopartículas pequeñas son formadas en la solución, la deposición de una capa de plata en forma de nano cáscara continuará a expensas de estas partículas”*. Aparece un cambio repentino en el pH para resultar en la deposición preferencial encima de una capa a la expensa de la plata coloidal preexistente. No se observó agregación, y la reacción ocurrió rápidamente, en segundos, se requirió mucho menos de 30 minutos para completar la reacción. Debido al pH alto, las partículas de sílice recubiertas por

plata son estabilizadas en su carga dentro de la solución. La figura 2.3 muestra las imágenes de TEM a la misma magnificación de las partículas de sílice sin recubrimiento, sin adición de plata, y después de la adición rápida de plata. Este método produce nanocapas lisas completas con un grosor de aproximadamente 10 nm. La formación de una capa de plata metálica está demostrada por las mediciones de UV-Vis (figura 2.2) y mediciones XPS, no mostradas, que también permiten la ajustabilidad del plasmón de resonancia del visible hacia longitudes de onda del infrarrojo. En algunos casos, la capa de plata está separada del núcleo de sílice, resultando en mitades de capas huecas.

2.5.3 Capas de plata en forma de picos puntiagudos sobre los núcleos de SiO₂

El agregar 7 mL de nanopartículas de plata conteniendo citrato trisódico resultó en el crecimiento de plata en forma de agujas puntiagudas o espigas “*spikes*” sobre la superficie de las partículas de sílice, en adición a la deposición de plata que cubre la superficie. La solución de citrato estabiliza los iones de plata y reduce la cinética de reducción de plata, resultando en el crecimiento no uniforme de “*spikes*”. Las imágenes de TEM de partículas representativas producidas por este proceso están mostradas en la figura 2.4. El uso de coloides de plata sin el estabilizador citrato trisódico resulta en nanocapas de nanopartículas de plata de 3-5 nm encima de las esferas de sílice y en nanopartículas de plata embebidas dentro de las esferas de sílice (Figura 2.5).

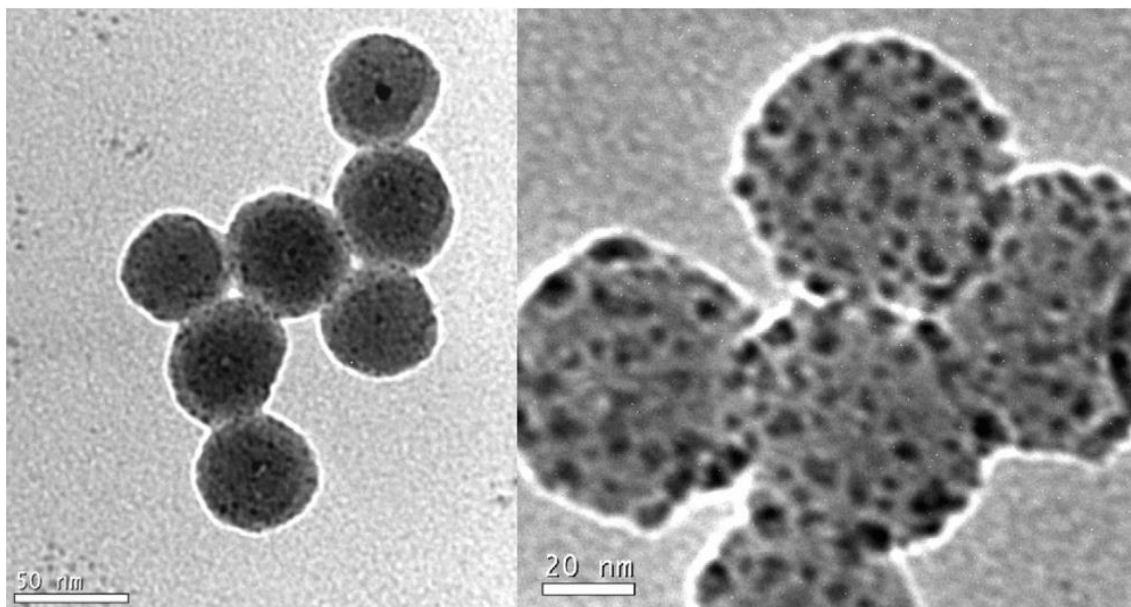


Figura 2.5. Imágenes de TEM mostrando nanopartículas de plata embebidas dentro de las esferas de sílice y nanocapas de nanopartículas de plata de 3-5 nm sobre sobre esferas de sílice.

Los métodos derivados del reporte original Stöber son ampliamente conocidos y usados para la preparación de esferas de sílice homogéneas. Es muy conocida la capacidad que tiene la sílice amorfa para incorporar cationes metálicos en su red [90]. La preparación

de nanopartículas de plata mediante la reducción de iones de Ag^+ en solución está también bien documentada [77, 78]. Lo hemos modificado para depositar nanocapas de plata sobre las esferas de sílice. La preparación de las esferas de sílice en el rango submicrométrico conteniendo nanopartículas de plata en su interior ha sido reportado por Shibata y colaboradores, usando el método sol-gel [88]. Recientemente, Kobayashi et al. informaron el recubrimiento de nanopartículas de plata con sílice, $\text{Ag}@\text{SiO}_2$, con NPs de plata en el centro, usando el método de Stöber modificado adicionando dimetilamina (DMA) como un catalizador [63]. Para nuestro conocimiento, reportamos en este trabajo la primera síntesis de núcleos esféricos de sílice con nanocapas de plata con diferentes morfologías usando una ruta química muy simple a temperatura ambiente basada en el método Stöber sin la agregación de ningún agente de acoplamiento o catalizador y sin la funcionalización de la superficie de la sílice.

Para determinar los mecanismos de reacción, hemos realizado el siguiente control experimental: antes de agregar la solución que contiene Ag^+ , las esferas de sílice fueron separadas del líquido por centrifugación a 15000 rpm durante 10 minutos y lavadas con agua desionizada, dos veces, para eliminar el amoníaco presente en la solución. Se agregó agua y etanol en concentraciones similares a las de la solución inicial en las nanoesferas de sílice siguiendo la síntesis como está descrita en la sección 2.3.2. Este cambio en la síntesis no condujo a nanopartículas $\text{SiO}_2@\text{Ag}$. Por lo tanto, el amoníaco debe estar presente en la formación de los núcleos de sílice y las capas de plata. También se han depositado nanopartículas de plata sobre lana en presencia de amoníaco mediante ultrasonido, sin la ayuda de agentes de acoplamiento [89]. La formación de silanoles encima de la superficie de la sílice dentro de las mezclas de agua-etanol, la formación de complejos plata-amoníaco y la reducción de los iones de plata por PVP y citrato trisódico están ampliamente documentados. Es posible que se forme un enlace químico moderadamente fuerte entre el oxígeno del siloxano y la plata elemental ($\text{Si}-\text{O}-\text{Ag}^{\delta+}$). En una investigación teórica de Johnson y Pepper [91] se mostró que se favorece la formación de un enlace químico directo y principalmente covalente entre un elemento metálico como Fe, Ni, Cu o Ag y los aniones oxígeno en la superficie del zafiro limpio. Recientemente, Murphy y colaboradores crecieron nanoalambres de plata cristalina en agua, en ausencia de tensoactivos (surfactante) o polímeros para dirigir el crecimiento de nanopartículas, y sin semillas de cristalitos añadidos externamente. Propusieron la reacción como una en la que la sal de plata es reducida a plata metálica a 100 °C por citrato de sodio [92]. Nuestra explicación implica la hidrólisis y condensación de TEOS para la formación de esferas de sílice de tamaño nanométrico, la incorporación de complejos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ en la superficie de la sílice rica en grupos silanol cargados negativamente, $\text{Si}-\text{OH}^-$, y la reducción y estabilización de la plata por PVP y citrato de sodio, llevando a la formación de nanocapas de plata. La reducción de plata en la escala nanométrica depende en gran medida de los estabilizadores químicos (citrato trisódico y PVP) en la solución de nanopartículas de plata y el pH de la solución.

2.6. Conclusión

En resumen, hemos mostrado una ruta rápida, robusta y simple que lleva a la formación de núcleos de sílice y nanocapas de plata con diferentes morfologías, con núcleos de sílice de 50 a 600 nm en diámetro y morfologías de capas de plata que van desde capas continuas y lisas de alrededor de 10 nm en espesor, hasta superficies rugosas de nanopartículas de 3 a 5 nm, inclusive, protuberancias afiladas en forma de puntas “*Sharp spike-like protrusions*”. Hemos modificado la ruta Stöber para preparar esferas de sílice homogéneas con la añadidura de nanopartículas de nitrato de plata estabilizadas en metoxietanol con PVP y citrato trisódico, sin ningún agente de acoplamiento adicional y sin ninguna funcionalización de las superficies de la sílice. Nuestros resultados demuestran que el amoníaco juega un rol clave en la deposición de las nanopartículas de plata sobre las superficies de la sílice para formar nanocapas. La reducción de plata en la escala nanométrica depende en gran medida de los estabilizadores químicos y el pH de la reacción involucrada. Los estabilizadores químicos se añadieron para prevenir la auto-nucleación de los iones de plata ralentizando la cinética de reducción de la plata, y junto con el pH general de la solución, dictan la morfología de la superficie a nano escala.

2.7. Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el CICYT, subvención MAT2004-01214, y la Generalitat de Catalunya, subvención SGR2005-00535.

Capítulo 3

Artículo: Deposición de nanocapas de plata y reactividad de nanopartículas de plata con una superficie de silanoles de sílice submicroesférica

3.1. Resumen

En esta parte se describe la producción de una nanocapa de plata externa lisa y uniforme con un grosor de aproximadamente 15 nm sobre sílice submicroesférica, usando una ruta química, rápida y simple en un solo recipiente. Los mecanismos de reacción propuestos para la formación de nanocapas de plata es la reactividad de nanopartículas de plata con silanoles en la superficie con un pH alto, sin agregar agentes de acoplamiento o modificación de la superficie de la sílice, conduciendo en la formación de nanocapas continuas y homogéneas sobre las esferas de sílice.

3.2. Introducción

Las nanopartículas core-shell representan una de las áreas más importantes en ciencia de materiales por sus propiedades únicas a la medida y combinadas para varias aplicaciones [60]. Las nanopartículas de sílice surgen particularmente como un sustrato apropiado en forma de núcleo debido a su funcionalidad en la superficie, permitiendo así, bio-conjugación para bio-activar moléculas para tareas de monitoreo y etiquetación. Kabayashi y sus colaboradores recientemente reportaron sílice recubiertas con nanopartículas de plata a mediante el método Stöber [63] modificado por la adsorción de iones Sn^{2+} en la superficie de las partículas de sílice, de tal manera que los iones de Ag^+ son reducidos y simultáneamente adsorbidos en la superficie, mientras que Sn^{2+} se oxida a Sn^{4+} [65]. Se han preparado nanocapas de plata continuas y rugosas encima de nanopartículas de sílice, las cuales han sido funcionalizadas con 3-aminopropilmetoxisilano (APTMS) y un coloide de oro [69]. Gedanken y trabajadores han sintetizado fácilmente estructuras core-shell con capas de nanopartículas de oro y plata sobre sílice y titania usando un proceso sonoquímico de energía ultrasónica [47, 48, 69].

Previamente hemos usado poli(vinilpirrolidona) como agente reductor y estabilizador para obtener nanopartículas en etanol y otros solventes polares [77-79]. En este trabajo, se tuvo éxito en la síntesis directa de nanocapas de plata lisas y homogéneas sobre nanoesferas de sílice sin usar agentes de acoplamiento. La ruta de preparación se basa en la complejación de iones de plata en soluciones de agua/etanol conteniendo amoníaco, es una modificación del método Stöber para la preparación de esferas de sílice homogéneas a temperatura ambiente, la cual usa mezclas de agua/etanol, tetraetilortosilicato como fuente de Si y amoníaco como catalizador, combinado con la

deposición de plata de una solución coloidal en metoxietanol, usando nitrato de plata como fuente de Ag.

3.3. Detalles experimentales

3.3.1. Síntesis de nanopartículas (NPs) de plata

Primero se obtuvo una solución coloidal de NPs de plata en 2-metoxi-etanol. Se preparó una solución precursora de nitrato de plata (AgNO_3 , Normapur Prolabo, 3.4 mg) con 80 mg de poli-(vinil-pirrolidona), (PVP, promedio $M=40,000$, Calbiochem) en presencia de 2-metoxi-etanol (MERCK). Se usó una proporción en masa de PVP: AgNO_3 (24:1). La formación de partículas de plata se manifestó por una apariencia gradual de coloración amarillenta en la solución. La suspensión se agitó a temperatura ambiente hasta completar la disolución del nitrato de plata. Se agregó citrato trisódico (60 mg) a 100 mL de la solución precursora para estabilizar la solución.

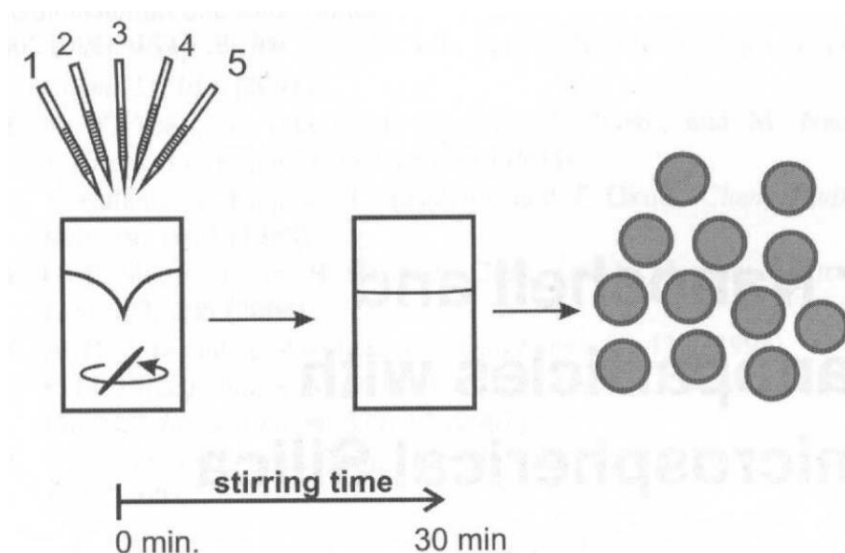


Figura 3.1. Procedimiento de deposición de nanopartículas de plata sobre las esferas de sílice: 1. TEOS, 2. Etanol, 3. Amoniaco, 4. Agua, 5. NPs de Ag.

3.3.2. Síntesis de nanocapas de plata sobre submicroesferas de sílice

El método usado para la preparación de capas de plata y núcleos de esferas de sílice está basado en la síntesis modificada de Stöber, con la adición de nanopartículas de plata coloidal. En un solo vaso de reacción, agregamos los siguientes reactivos: 1.115 mL de tetraetil-ortosilicato (TEOS) para síntesis (MERCK); 24.75 mL de etanol absoluto; 5.0 mL de amoniaco al 20%; 8 mL de agua desionizada y 3.0 mL de nanopartículas de plata, todos los reactivos se mezclaron a 300 rpm con un agitador magnético a temperatura ambiente (22 °C). Después de 30 minutos de empezada la reacción, se detuvo la agitación y se guardó la solución. El proceso está mostrado en la Figura 3.1.

Se usó un microscopio electrónico de transmisión Hitachi 800 operando a 200 kV, y medimos la espectroscopía de fotoelectrones (XPS) usando un espectrómetro (con una fuente de rayos X de Al K α), Quantum-2000 (ULVACPHI).

3.4. Resultados y discusión

Este método produce nanocapas completas suaves de plata (Figura 3.2). La formación de las capas de plata está demostrada por mediciones de TEM y XPS y también permiten la ajustabilidad del plasmón de resonancia a través de la longitud de onda del visible al infrarrojo. En algunos casos la capa de plata está separada del núcleo de sílice, resultando en mitades de cascaras huecas como las mostradas en la figura 3.3. Los datos obtenidos de los análisis XPS demostraron la presencia de plata sobre la superficie de las nanoesferas (figura 3.4).

La reducción de plata a escala nanométrica está fuertemente dependiente en el pH de la reacción implicada. La adición de amoníaco (NH₄OH) causa un incremento rápido en el pH de la solución de nanopartículas de plata, resultando en la deposición de plata sobre la superficie de sílice formando una capa de plata, a expensas de las nanopartículas de plata coloidal. Nuestras observaciones están de acuerdo con las reportadas por Jackson y Halas [69], donde partículas de sílice decoradas con oro son mezcladas con una solución de 0.15 mM de nitrato de plata fresco (AgNO₃) y vigorosamente agitadas durante la adición de amoníaco. Ellos observaron que *“una cantidad mínima de coloides de plata acompañan la formación de una nanocapa continua de plata en solución”* y también *“si pequeñas nanopartículas son formadas en solución, la deposición de nanocapas de plata continuará a expensas de estas partículas”*. Apareció un cambio rápido en el pH para resultar en la deposición preferencial de una capa a expensas de plata coloidal. No se observaron agregaciones y la reacción ocurrió rápidamente, en segundos, por lo que solo se requirió menos de 30 minutos para completar la reacción. Debido al pH alto, las partículas de sílice recubiertas con plata resultantes tienen carga-estabilizadas en la solución. Cuando el pH de la reacción se reduce, la morfología de las nanocapas de plata cambia de continuas y suaves a nanopartículas rugosas.

Los métodos derivados del reporte original Stöber [63] son ampliamente conocidos y usados para la preparación de esferas de sílice homogéneas. La preparación de nanopartículas de plata vía reducción de los iones de Ag⁺ en solución también está bien documentada [77-79]. Lo hemos modificado de tal manera que se depositen nanocapas de plata sobre las esferas de sílice. Para nuestro conocimiento, reportamos aquí la primera síntesis de nanocapas de plata continuas y homogéneas sobre esferas de sílice usando una ruta química muy simple a temperatura ambiente basada en el método Stöber sin a adición de ningún agente de acoplamiento o catalizador y sin la funcionalización de la superficie de la sílice.

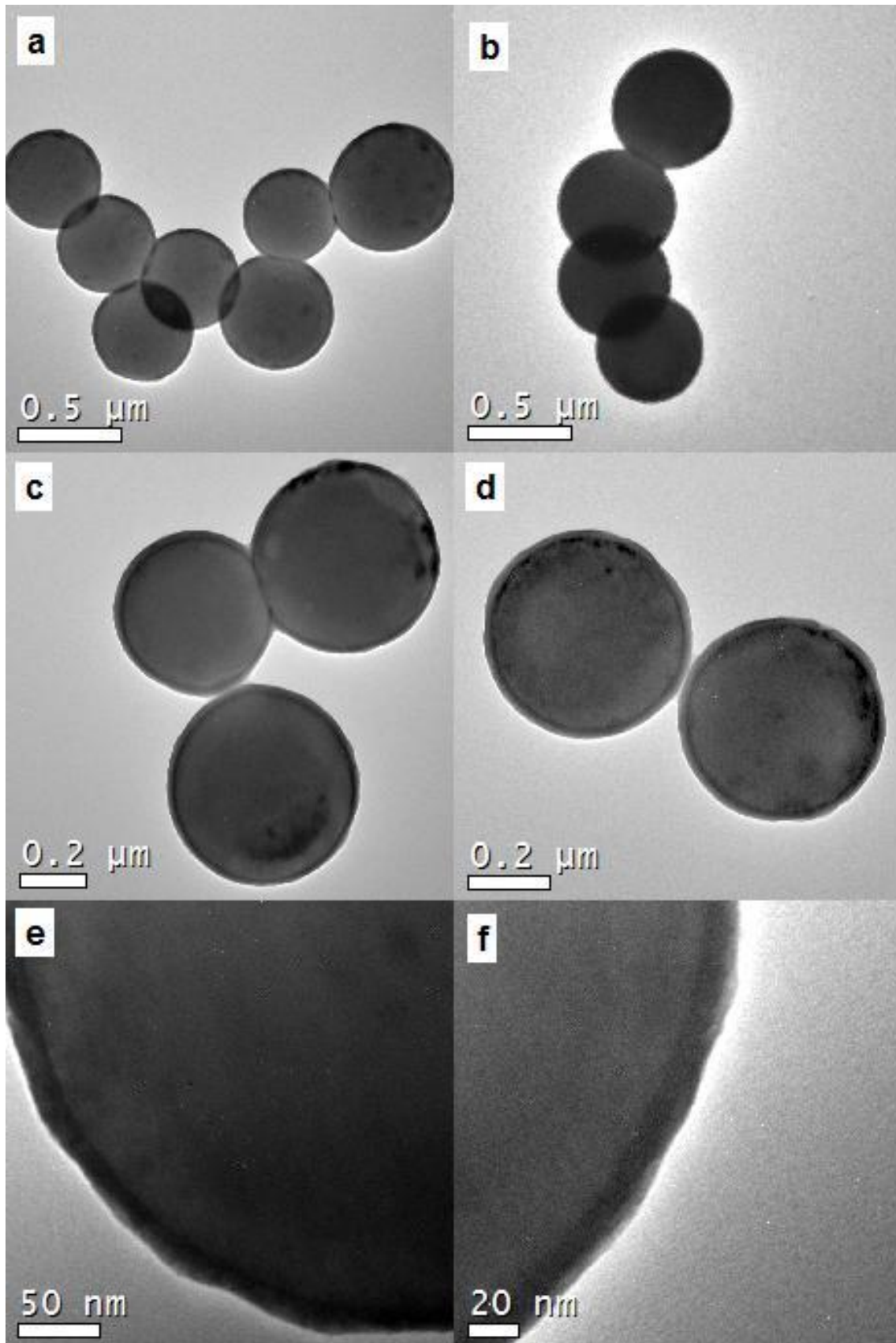


Figura 3.2. Imágenes de TEM mostrando la plata cubriendo las esferas de sílice.

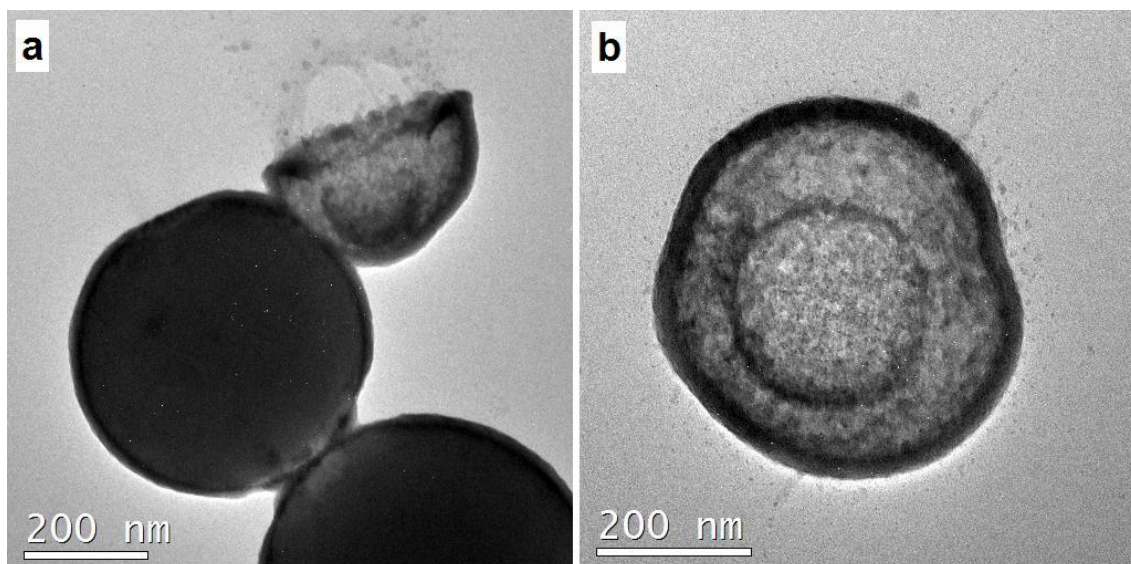


Figura 3.3. Micrografías de TEM mostrando las capas hemisféricas de plata separadas de sus sustratos esféricos de sílice.

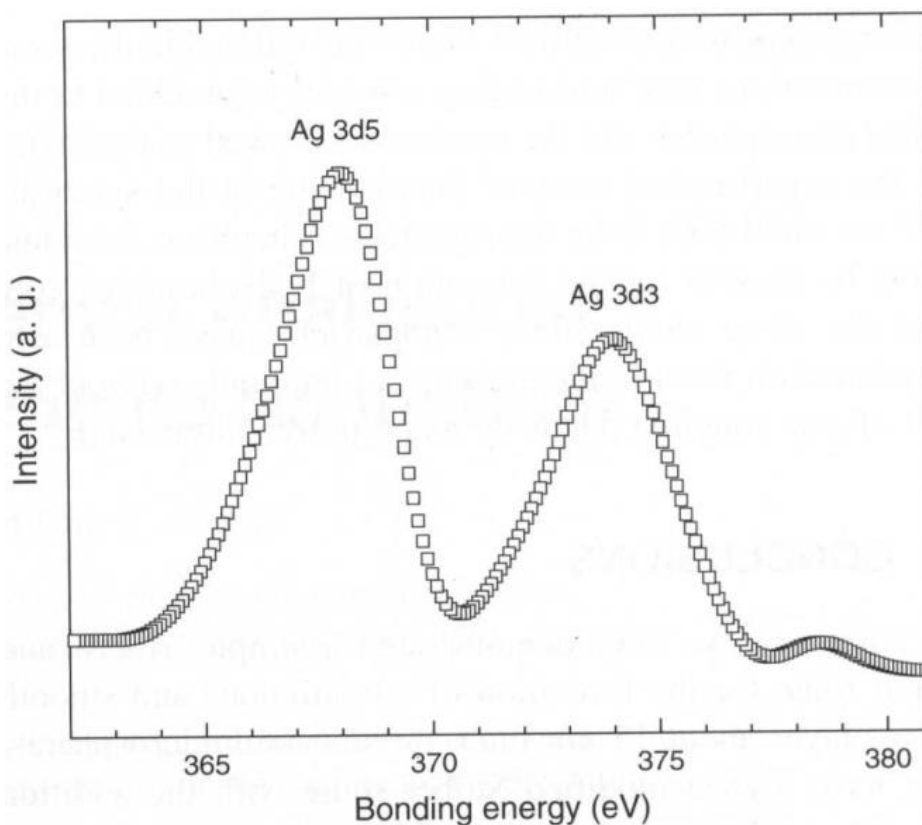


Figura 3.4. Medición XPS mostrando la presencia de plata sobre las esferas de sílice.

Se propone la siguiente reacción para la formación de nanocapas de plata: la superficie de plata es rica en grupos silanol Si-OH^- , los cuales están cargados negativamente; en presencia de amoníaco, los iones Ag^+ en solución forman el complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; los cuales se incorporan en la superficie de la sílice, donde los iones de plata son reducidos por el PVP, llevando a la formación de nanocapas de plata.

La formación de silanoles sobre la superficie de la sílice en mezclas de agua-etanol, la formación del complejo plata-amoniaco y la reducción de iones de plata por PVP, están bien documentados. Para determinar los mecanismos de reacción, realizamos el siguiente control experimental: antes de adicionar la solución que contiene Ag^+ , las esferas de sílice fueron separadas del líquido por centrifugación a 15000 rpm por 10 minutos y lavadas en agua destilada dos veces, para eliminar el amoniaco de la solución. Después se agregó agua y etanol a las esferas de sílice, en las mismas concentraciones que la solución inicial y se siguió la síntesis como se describió en la sección experimental. Este cambio en la síntesis nos condujo a la formación de nanopartículas $\text{SiO}_2@Ag$. Por lo tanto, el amoniaco debe estar presente para la formación del núcleo de sílice y la capa de plata. Las nanopartículas de plata también se han depositado en lana en la presencia de amoniaco sin la ayuda de cualquier agente de acoplamiento mediante energía de ultrasonido [89].

3.5. Conclusiones

En resumen, hemos demostrado una ruta simple, robusta y rápida para la formación de una capa de plata continua y suave de alrededor de 15 nm de grosor sobre las submicroesferas de sílice. Hemos usado la ruta de Stöber modificada con la adición de nanopartículas de nitrato de plata sin ningún agente de acoplamiento adicional. Nuestros resultados demostraron que el amoniaco juega un rol clave en la deposición de plata encima la superficie de sílice. Nuestra explicación involucra la hidrólisis y condensación de TEOS para la formación de esferas de sílice nanométrica, la incorporación de complejos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ en la superficie de la sílice rica en grupos silanol cargados negativamente $\text{Si}-\text{OH}^-$, y la reducción y estabilización de plata por PVP, conduce a la formación nanocapas de plata cubriendo la superficie de la sílice.

Capítulo 4

Artículo: Estabilidad en aire de capas de nanopartículas de plata y de óxido de plata depositadas sobre esferas de sílice sin el uso de agentes de acoplamiento

Resumen

La deposición de las nanopartículas de plata sobre la superficie de la sílice fue realizada usando nuestro método químico simple, robusto y rápido sin modificar la superficie de la sílice o agregado agentes de acoplamiento. El proceso fue realizado a temperatura ambiente, en un proceso de reacción única, usando mezclas de agua/metanol, tetraetil-ortosilicato como fuente de Si y nanopartículas (NPs) de plata. Mediante las técnicas de caracterización EDS, XRD, HRTEM y High Angle Annular Dark Field (HAADF) STEM encontramos la coexistencia de NPs de plata y NPs de óxido de plata ancladas a la superficie de esferas submicrométricas de sílice, los tamaños predominantes de las NPs de Ag rondan entre 2 a 3 nm aproximadamente, y los tamaños de las NPs de Ag₂O están por arriba de 10 nm.

4.1. Introducción

En días actuales, la nanociencia y la nanotecnología están enfocados en un campo nuevo que se desarrolla rápidamente, cuyos objetivos son la síntesis y caracterización de materiales nanocompuestos que tienen aplicaciones potenciales en catálisis, industria electrónica, óptica, diagnóstico molecular y principalmente en ciencias biomédicas [5] y nuevas tecnologías [6]. Todas estas aplicaciones tienen un gran interés debido a sus propiedades especiales físicas y químicas a nano-escala, debido a los efectos de tamaño cuántico.

Los nanocompuestos de metal-sílice son candidatos prometedores basados en el hecho que las nanopartículas metálicas mejoran las propiedades ópticas, mientras que la matriz de sílice ofrece funcionalidades flexibles para controlar la interacción host-guest para asegurar el crecimiento, distribución y estabilidad de las nanopartículas metálicas [45, 46]. Las nanopartículas de plata (NPs de Ag) tienen propiedades interesantes en diversas áreas de la biología, SERS y óptica no lineal, además, los óxidos de plata tienen actividad antibacterial [6] y efectos contra tumores cancerígenos [9].

Las nanopartículas con una estructura core-shell representan una de las áreas más interesantes para explorar, debido a sus propiedades únicas combinadas y personalizadas para varias aplicaciones [47, 48]. Las nanopartículas de sílice emergen particularmente como un sustrato central adecuado debido a su funcionalidad de superficie, permitiendo bio-conjugación para bio-activar moléculas para objetivos como seguimiento y marcado [59, 60]. Se han desarrollado muchos métodos para anclar nanopartículas sobre la superficie de esferas de sílice [69, 70, 80-82], y para obtener diferentes morfologías de nanocompósitos Ag/SiO₂. En algunos casos, los métodos

requieren altas temperaturas y múltiples pasos para anclar las nanopartículas de Ag sobre la superficie de la sílice [70]. Se listan algunos métodos: método micelar, pretratamiento de deposición electrolítica [65] y deposición sonoquímica [75].

Sin embargo, es de vital importancia controlar la morfología y estabilidad de la plata de tamaño nanométrico para explotar los efectos de tamaño cuántico. Se han preparado partículas core-shell de metal-sílice con el uso de un agente de acoplamiento de silanol para proveer a la superficie metálica de grupos de anclaje silanol [20]. Las capas de sílice no solo mejoran la estabilidad coloidal y química, sino que también controlan la distancia entre las partículas del núcleo dentro de los ensambles a través del grosor de la capa [62]. Los core-shells de plata-sílice también se han obtenido a través de la ruta química modificada de Stöber, usando N-[3-(trimetoxisil)propil]etileno como agente de acoplamiento [93]. Gedanken y sus colaboradores han sintetizado fácilmente diferentes nanopartículas metálicas y core-shells con metales encapsulados, incluyendo capas de nanopartículas de oro y plata sobre la superficie de sílice y Titania [47, 48]. Empleando radiación ultrasónica sin usar agentes de acoplamiento [71, 89].

Hemos usado previamente poli(vinilpirrolidona) tanto como agente reductor y como estabilizador para obtener nanopartículas de plata en etanol y otros solventes polares [77, 78]. En este trabajo hemos usado el método de Stöber modificado [63] para sintetizar y depositar NPs de Ag ancladas encima de la superficie de las esferas de sílice. El anclado de las NPs de Ag sobre la superficie de sílice se realizó usando un método químico simple, robusto y rápido [85] sin modificar la superficie de la sílice o agregado de agentes de acoplamiento. El proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente usando mezclas de agua/etanol, tetraetil ortosilicato como fuente de Si y NPs de Ag en un proceso de reacción única en un solo recipiente. El producto de nanocompuesto resultante muestra la coexistencia de NPs de plata y NPs de óxido de plata ancladas sobre la superficie de esferas de sílice de tamaño submicrométrico.

4.2. Detalles experimentales

4.2.1. Síntesis de NPs de Ag

Las NPs de Ag se sintetizaron como sigue: en un vaso de vidrio se agregaron los siguientes reactivos: 100 mL de metoxi-etanol (Merck), 1.5 mg de poli-(vinilpirrolidona) (Calbiochem) y 3 mg de AgNO_3 (Normapur prolabo). Este último fue agregado con el objetivo de estabilizar la solución. La proporción molar de PVP: AgNO_3 fue de 1:2. Todo el proceso fue agitado a 400 rpm. Desde la última adición, incrementamos lentamente la temperatura de la solución hasta 120 °C, este incremento de temperatura le tomó alrededor de 30 minutos. La solución de NPs de Ag se almacenó en un frasco protegido de la luz.

Tabla 4.1. Deposición de Ag sobre las esferas de sílice. Concentración de reactivos en cada una de las muestras.

Muestra	NPs de Ag (mL)	TEOS (mL)	Etanol (mL)	Amoniaco (mL)	Agua (mL)
S0	0.0	1.115	24.75	5.0	3
S1	0.3	1.115	24.75	5.0	3
S2	1.0	1.115	24.75	5.0	3
S3	3.0	1.115	24.75	5.0	3

4.2.2. NPs de Ag depositadas encima de las esferas de sílice

El método usado para anclar NPs de Ag uniformemente y homogéneamente sobre esferas de sílice se basó en el método Stöber modificado [78]. En un proceso de un solo recipiente, agregamos los siguientes reactivos: x mL de solución de NPs de Ag, preparadas como se mencionó previamente (donde $x=0, 0.3, 1.0$ y 3.0 representa las cantidades en mL de la solución coloidal de NPs de Ag), 1,115 mL de tetraetilortosilicato (TEOS para síntesis, 98%, Merck), 24.75 mL de etanol absoluto, 5.0 mL de amoniaco al 20% (ambos de Panreac) y 3 mL de agua desionizada. La síntesis fue hecha a temperatura ambiente ($22\text{ }^{\circ}\text{C}$) bajo agitación magnética a 300 rpm. Una vez que todos los reactivos fueron agregados dentro del vaso de precipitado, el tiempo de agitación fue de aproximadamente 30 minutos. El método general está ilustrado en el esquema de la figura 4.1. Una vez que la agitación se detuvo, las muestras fueron almacenadas en frascos protegidos de la luz, sin ser centrifugadas. Las muestras se secaron muy lentamente evaporando el amoniaco y etanol de la solución, para resultar en un polvo de color negro. La tabla 4.1 resume las concentraciones de los reactivos para cada una de las muestras: S0, S1, S2 y S3.

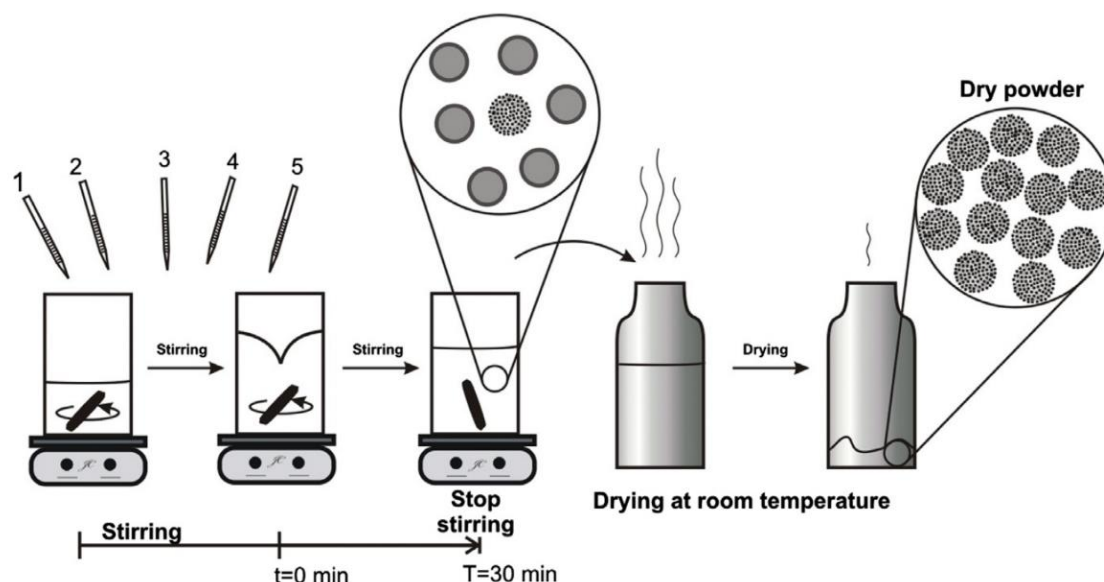


Figura 4.1. Ilustración del método para depositar NPs de Ag ancladas sobre esferas SiO_2 a temperatura ambiente. 1. NPs de Ag, 2. TEOS, 3. Etanol, 4. Amoniaco, 5. Agua.

4.3. Caracterización

La morfología de los compósitos de Ag@sílice se estudió usando un microscopio electrónico de transmisión Phillips EM 430, operando a 300 kV, y un microscopio electrónico de alta resolución JEOL 2010F, operando a 200 kV, también equipado con un *High Angle Annular Dark Field* (HAADF) para las mediciones de transmisión de escaneo (STEM). Los polvos de Ag@SiO₂ se re-dispersaron en etanol para realizar las observaciones por microscopía de electrones, se colocó una gota de la solución en una rejilla de carbón, la cual se dejó secar. Para analizar la morfología y composición de los polvos se utilizó un microscopio de barrido JEOL JSM 6400 equipado con un detector EDS. Los polvos de nanocompuestos se depositaron en un sustrato de vidrio para ser caracterizados por difracción de rayos X usando una fuente de radiación de Co ($\lambda=1.789$ Å).

4.3. Resultados y discusión

Las muestras fueron sintetizadas siguiendo el esquema de la figura 4.1, cambiando solo la cantidad “x” de NPs de Ag, para S0, sin plata, hasta un máximo de 3 mL en S3, almacenadas en frascos ámbar y evaporadas muy lentamente. La figura 4.2 presenta la morfología de las esferas de sílice desnudas en S0 (figura 4.2A), comparada con la morfología típica de la muestra S1 conteniendo NPs de Ag (figura 4.2B). La morfología de S0 tiene esferas de sílice desnudas con tamaños homogéneos de 255 ± 15 nm, presentan una superficie suave y una distribución de tamaños estrecha. Las mediciones de análisis elemental por EDS de S0 (figura 4.2C) detectan la presencia de Si y O debido al SiO₂ amorfo, aparte de la señal de carbono saliendo de la cinta de carbón sobre la superficie del sujetador de la muestra. Las mediciones SEM de la muestra S1 demostraron la presencia de esferas con diferentes superficies morfológicas, con superficies irregulares, con contornos mucho menos bien definidos, no como las esferas suaves. El espectro EDS de S1 (figura 4.2D) demostró la incorporación de Ag encima de las esferas de sílice de S1, claramente desplegando la presencia de Ag, así como Si y O. El incremento significativo de la señal de carbono aumenta por la presencia de los remanentes orgánicos (PVP y citrato). Las esferas en las muestras S0 y S1 tienen tamaños similares.

Las mediciones de TEM se realizaron para verificar el detalle de la morfología superficial sobre las esferas de Ag-sílice. Las nanopartículas cubrieron uniforme y homogéneamente la superficie de las esferas, como se muestra en las micrografías, en la figura 4.3. Las figuras 4.3(A-C) corresponden a la muestra S2, ilustrando esferas con diámetros de 260 ± 20 nm, con superficies casi completamente cubiertas por nanopartículas pequeñas (figura 4.3C) cuyos tamaños están por debajo de 5 nm. La muestra S3 (figura 4.3(D-F)) con un alto contenido de Ag, contiene esferas de tamaño levemente más grande, $275 \text{ nm} \pm 25$ nm, con las superficies completamente cubiertas por un recubrimiento continuo de nanopartículas, cuyos tamaños están entre 5-10 nm. Las concentraciones usadas en cada muestra corresponden a la relación de masa de Ag con SiO₂, de 0, 1.8, 6 y 18% para S0, S1, S2 y S3, respectivamente. Por lo tanto, un alto contenido de Ag en S3 resultó en un recubrimiento completo de nanopartículas de plata sobre las esferas de sílice, comparado con S2, donde las nanocapas de NPs de Ag no son continuas, debido a la baja concentración de NPs de Ag agregada en la reacción.

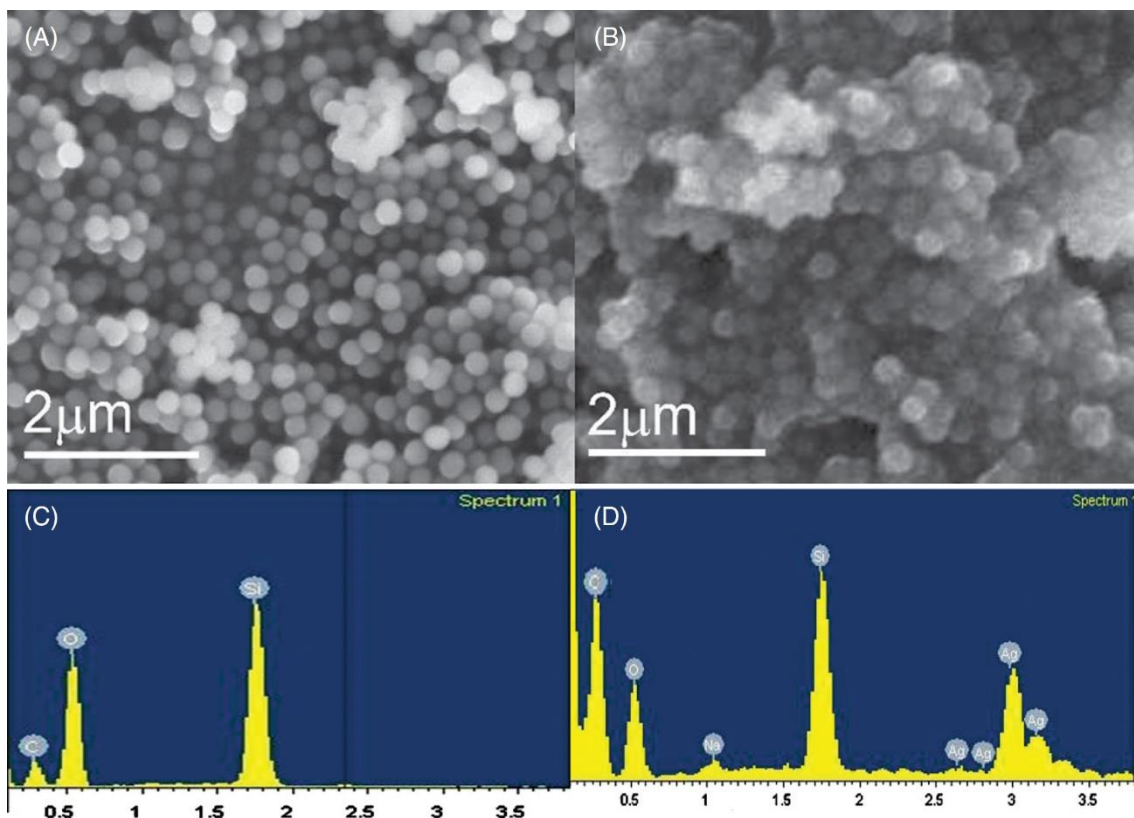


Figura 4.2. Micrografías de SEM: (A) muestra S0 y (B) muestra S3. Espectros EDS: (C) correspondiente a la muestra S0 y (D) correspondiente a la muestra S3.

También notamos que la capa de nanopartículas de plata sobre la superficie de sílice, parecen incrementar su tamaño en S3, comparada con la nanocapa discontinua observada a baja concentraciones de Ag, indicando un efecto de maduración Ostwald en la capa de NPs de Ag ancladas a la superficie de sílice.

Usamos XRD para determinar las fases cristalinas presentes en el compuesto nano-shell de plata-sílice. La NPs de Ag, presentes inicialmente en la reacción, son nanopartículas metálicas estables en una *solución etanólica*, sin embargo, después de la evaporación del solvente, las NPs de Ag son expuestas al aire y propensas a la oxidación en su superficie debido al aire. El espectro XRD de S3 (figura 4.4) muestra claramente la presencia de al menos dos fases cristalinas diferentes conteniendo plata: La principal característica es un pico muy amplio centrado en $\sim 44^\circ$, identificado como el pico característico (111) de la plata metálica cúbica, acompañada por un pico más débil (200) en $\sim 52^\circ$, de acuerdo con las posiciones 2θ iguales a 44.349° y 51.74° , cuyas distancias interplanares son 2.37 y 2.05 Å, respectivamente, en referencia con la tarjeta 00-001-1164 para los planos (111) y (200) de la plata cúbica. La intensidad del pico secundario comparado con el principal (200):(111), es mucho menor que la proporción en intensidad 80:100 en la referencia para la plata en bulto, indicando una orientación preferencial de NPs de Ag. Es muy conocido que el PVP preferencialmente se adsorbe en las caras (111) y el crecimiento ocurre a lo largo de la dirección 100 [94].

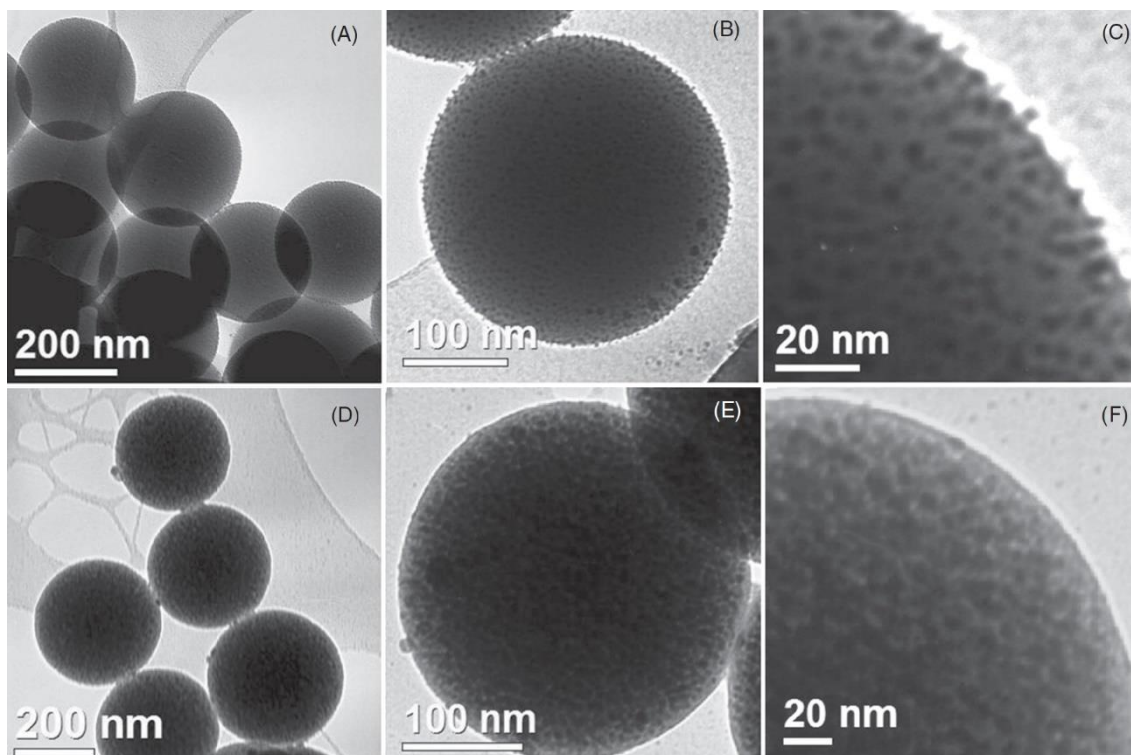


Figura 4.3. Micrografías de TEM: las imágenes de A-C corresponden a la muestra S2, las imágenes de D a F corresponden a la muestra S3.

Adicionalmente, el XRD de la muestra S3 ilustra picos más definidos, localizados en las posiciones $2\theta=38.19^\circ$, 44.41° (y 64.60° , marcado como * en la figura 4.4) con las distancias interplanares 2.734, 2.367 y (*) 1.674 Å, respectivamente, correspondientes a los planos (111), (100), y (*) (220) del Ag_2O en fase cúbica, según la tarjeta de referencia 00-012-0793. A mayor resolución, se encuentra otro pico débil, cuya intensidad está cubierta por la banda ancha correspondiente a señal de sílice amorfa, alrededor de $2\theta=31.05^\circ$, con distancia interplanar 3.348 Å, correspondiente a los planos (110) de Ag_2O . Los dos picos principales para Ag_2O en bulto corresponden a las intensidades 100% y 35% para (111) y (200), respectivamente. Por lo tanto, observamos un Ag_2O texturizado con un pico (200) de intensidad mucho más alta que el Ag_2O en bulto equiaxiado. Estas nanopartículas de Ag_2O resultaron de la transformación de Ag a Ag_2O dentro de la muestra deshidratada a temperatura ambiente, preservada en un lugar oscuro y expuesta al aire [62]. No podemos descartar completamente de las mediciones de XRD la presencia de trazas de AgO, según la tarjeta de referencia 03-065-5945, cuyos tres picos principales están en las posiciones 38.18° , 43.4° , y 46.1° , correspondiente a los planos: (202), (220) y (004) y a sus distancias interplanares: 2.41, 2.28 y 2.20 Å, superponiéndose con los picos de Ag y Ag_2O .

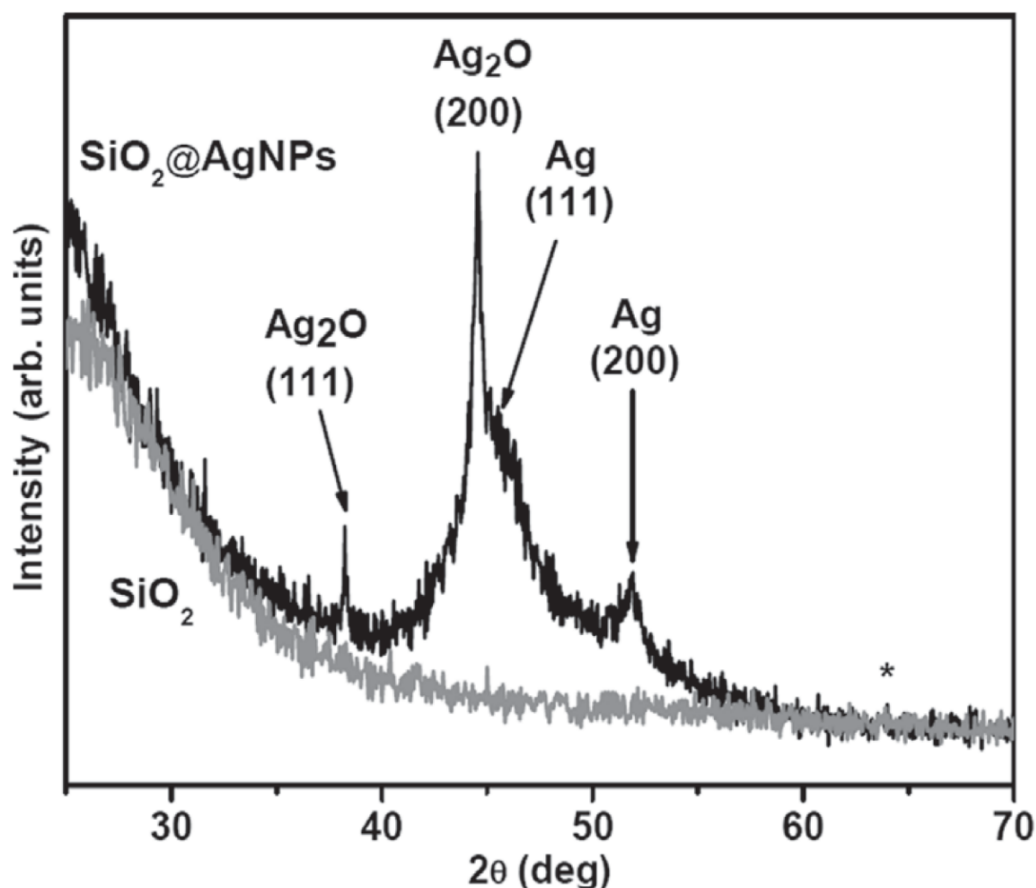


Figura 4.4. Espectro XRD de las muestras S0 (SiO₂) y S3 (Nanopartículas de SiO₂@Ag) mostrando la coexistencia de las dos fases conteniendo plata en forma de NPs de Ag metálica y NPs de óxido de plata Ag₂O.

La distribución elemental y morfología fue adicionalmente estudiada en alta resolución por mediciones de HAADF. Las micrografías de HAADF STEM proveen un contraste-Z que identifica claramente la presencia de Ag, dado que los números atómicos de la Ag y el Si son suficientemente diferentes (47 para la Ag y 14 para el Si). El contraste en las imágenes STEM obtenidas con esta técnica, está directamente relacionada con la distribución de Ag en estas muestras. No solo observamos la presencia de nanopartículas pequeñas constituidas de Ag, la figuras 4.5 de (A) y (B) de la muestra S1 demuestra la presencia de Ag pequeña, con tamaños por debajo de 5 nm, dispersas homogéneamente sobre el exterior de las capas de las esferas. También es claro la presencia de partículas muy grandes aisladas, ver figura 4.5(B), con tamaños de alrededor de 10-20 nm y se puede notar que también hay plata, posiblemente como Ag⁺, depositada como una película fina, es posible distinguir manchas oscuras sobre la superficie de la sílice, de alrededor de 10 nm en diámetro, que corresponden a áreas de SiO₂ sin Ag⁺. Las nanopartículas de Ag en la muestra S1 son muy pequeñas y menos brillante, en comparación con las nanopartículas de Ag en la muestra S2, figura 4.5 de (C) y (D), y las manchas más oscuras sin Ag, ya no se observan en S2, lo que indica la ausencia de áreas libres de Ag.

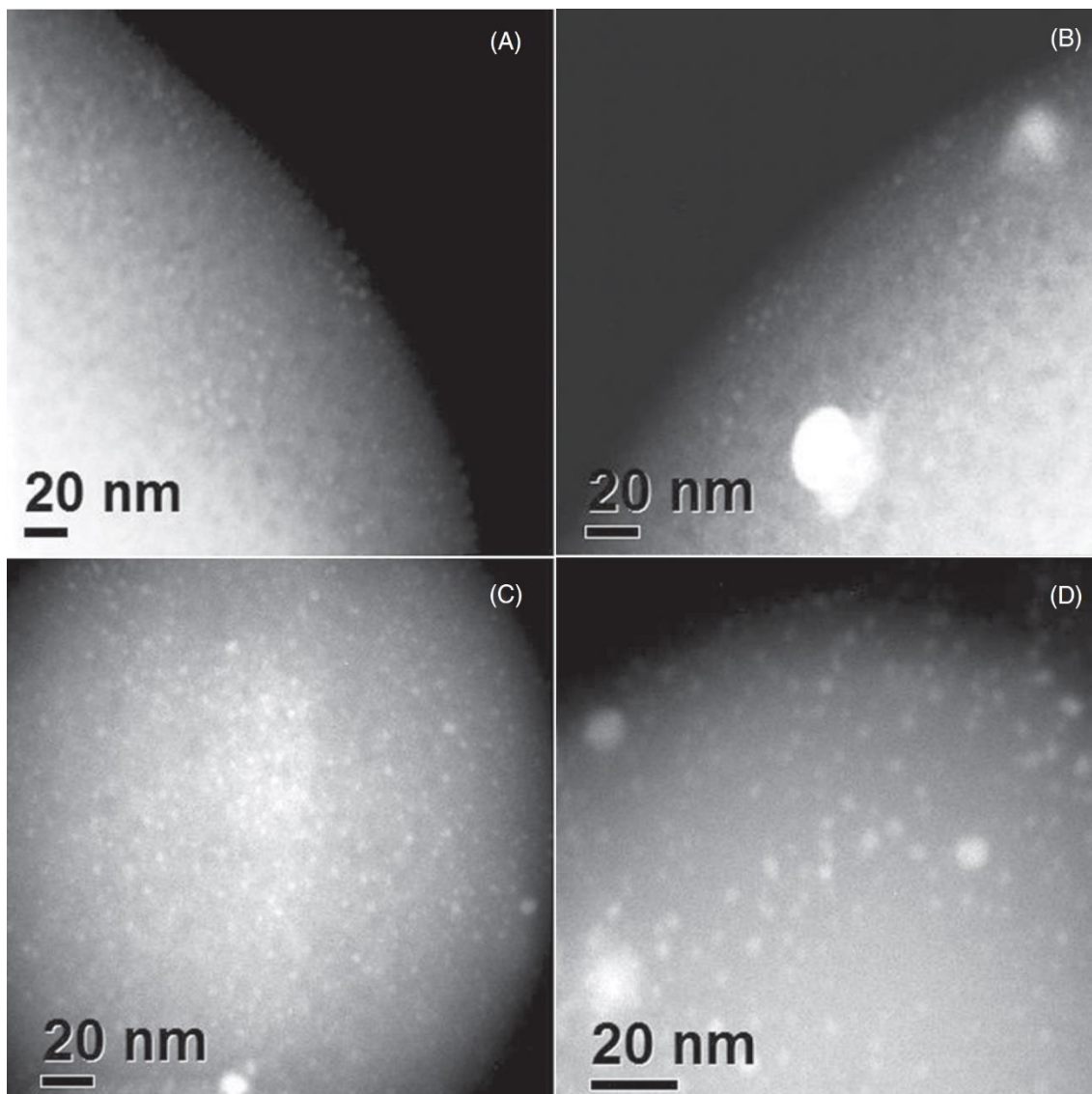


Figura 4.5. Micrografías de HAADF STEM . (A)-(B) corresponden a la muestra S1 y (C)-(D) a la muestra S2. En ambos casos se observa la presencia de pequeñas NPs de Ag con tamaños de 2-4 nm ancladas a la superficie de las esferas de la sílice y unas pocas NPs grandes de tamaño entre 10-20 nm, donde Ag_2O es encontrado.

Finalmente, usamos un HRTEM para estudiar la capa más externa de las nanoshells sobre la superficie de las esferas de sílice y la cristalinidad de las nanopartículas. La figura 4.6 muestra la presencia de pequeñas NPs de Ag (tamaño ~ 2 nm) incrustadas en la sub-superficie de las esferas de sílice, en concordancia con las observaciones con STEM. La figura 4.6 (B) muestra en detalle a una nanopartícula de tamaño muy grande ($\phi \sim 15$ nm), que sobresale de la superficie de sílice. La imagen de red demuestra que la nanopartícula de plata metálica está completamente cubierta por una capa muy delgada, compuesta por unas cuantas monocapas de sílice de aproximadamente 0.5 nm de espesor, como un recubrimiento delgado en la superficie. Este recubrimiento estabiliza la partícula contra la oxidación en el aire, haciendo las nanopartículas estables en el aire [73].

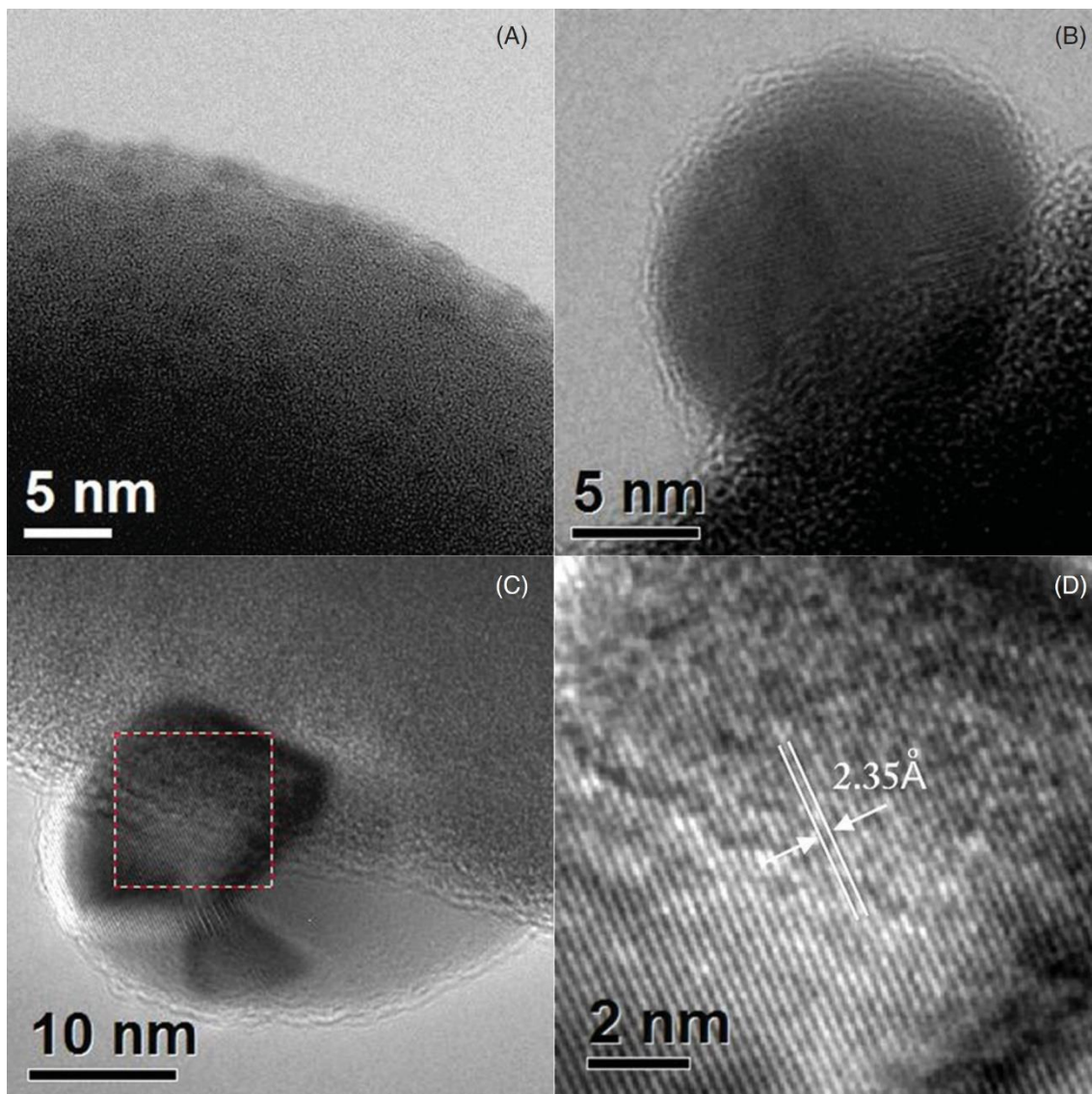


Figura 4.6. Imágenes de HRTEM de la muestra S2. En (A) se muestra la nanocapa de pequeñas NPs de Ag (de tamaño ~ 2 nm) embebidas en la sub-superficie de las esferas de sílice. En (B) y (C) se pueden encontrar NPs de Ag (de tamaños > 10 nm) ancladas a la superficie de la sílice. En (B), la NP de Ag ($\phi \sim 15$ nm) muestra la presencia de una película delgada cubriendo la superficie de la partícula. La cubierta, de aproximadamente 0.5 nm en grosor, está compuesta de al menos dos monocapas de sílice. En (C) la NP de Ag ($\phi \sim 30$ nm) muestra la presencia de diferentes dominios cristalinos. La imagen (D) muestra la distancia de red de 2.35 Å.

Atribuimos que la formación de nanopartículas de Ag_2O , observadas, se debe a la oxidación de partículas muy grandes, incompletamente cubiertas, sobresaliendo de la superficie de la sílice, cuyos tamaños son mayores a 10 nm, mientras que las NPs de Ag más pequeñas y menos estables permanecen inalteradas debido a la protección del recubrimiento de sílice. La figura 4.6 (C) muestra una NP de Ag diferente ($\phi \sim 30$ nm), donde se demuestra la presencia de diferentes dominios cristalinos. La imagen de la figura 4.6 (D) muestra con mayor detalle la imagen de red de la región marcada de la

figura 4.6 (C), en la cual se muestra una distancia de red de 2.35 Å, correspondiente a las distancias de los planos (111) para la plata metálica y (200) para Ag₂O.

4.4. Conclusiones

Hemos desarrollado un método novedoso para obtener sílice cubierta por una capa de NPs de Ag. El proceso de secado a temperatura ambiente en un ambiente normal de la solución de nanocompuestos de Ag@SiO₂ almacenado en un frasco ámbar abierto permite la transformación parcial de NPs muy grandes de Ag a nanopartículas de óxido de plata después de la exposición prolongada al aire de la muestra seca, mientras que las NPs más pequeñas de Ag, con un tamaño inferior a 5 nm, permanecen protegidos contra la oxidación, ya que están cubiertas por una capa fina de sílice.

4.5. Reconocimiento

Agradecemos al CONACyT y la SEP de México por el apoyo financiero. Y al financiamiento del ministerio de Ciencia e Innovación (MAT2007-60087) y la Generalitat de Catalunya (2009SGR01251).

Conclusiones Generales

Discusión

A lo largo de este trabajo se han sintetizado nanopartículas de plata mediante una síntesis por reducción de AgNO_3 , usando 2-metoxi-etanol como solvente orgánico, PVP como agente reductor/estabilizador y citrato de sodio como estabilizador de la solución para evitar la aglomeración de nanopartículas. La formación de NPs de Ag se manifestó en menos de 30 min por la coloración amarillenta en la solución agitada vigorosamente a 400 rpm. Las nanopartículas de plata fueron obtenidas usando una metodología simple, ya reportada para la preparación de nanoprismas y nanopartículas de Ag [76-78], indicado que la selección de metoxietanol como solvente orgánico es importante para la síntesis de nanopartículas de Ag estables. Se observó indirectamente la formación de nanopartículas de plata mediante la técnica de absorción UV-Vis, consiguiendo una banda de absorción centrada alrededor de 417 nm, como se observa en la figura 1.2, conocida como plasmón de resonancia superficial de la plata. La gráfica nos muestra la formación de partículas esféricas debido a que la forma de la banda está muy bien definida y estrecha. Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión confirmaron la formación de nanopartículas esféricas de entre 3 y 10 nm. En general, los espectros de absorción UV-Vis para las soluciones de nanopartículas de Ag mostraron una banda de absorción alrededor de 417 nm, cuyas intensidades incrementaron con la temperatura, alcanzando la estabilidad después de 120°C [74]. El típico pico de absorción UV-Vis de las NPs de Ag fueron obtenidas después de mezclar PVP y AgNO_3 en metoxietanol. También las intensidades de las bandas de absorción aumentaron con el incremento de la concentración de AgNO_3 , resultando en la formación de nanopartículas de Ag. Este método de síntesis de NPs de Ag muestra ser robusto y fácil de preparar en tan solo 30 minutos.

En los capítulos 1, 2, 3 y 4, se describe haber desarrollado e implementado el *método Stöber modificado*, usando los reactivos: *TEOS, etanol absoluto, amoniac, agua desionizada* y ciertas cantidades de *nanopartículas de plata* en solución. La implementación del método dio como resultado una serie de varios tipos de morfologías de *sílice@plata* o de *plata@sílice* como: *nanoesferas core-shells de SiO_2 @Ag*, *esferas de sílice recubiertas con nanocapas de plata continuas y uniformes sobre esferas de sílice* (en algunos casos las capas de plata son separadas de las esferas de sílice), *capas con forma de agujas puntiagudas* (sharp spike-like Ag shells) *sobre las esferas de sílice* y *nanopartículas de plata incrustadas en el interior de las esferas de sílice*, las cuales dependen de la cantidad de los reactivos, agitación y cantidad de nanopartículas en solución agregadas, además del tiempo de agitación. El orden de los reactivos no tiene ninguna influencia en la morfología final.

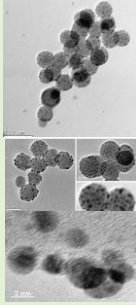
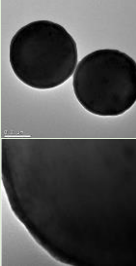
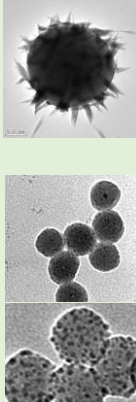
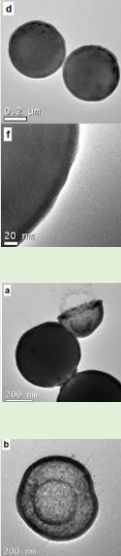
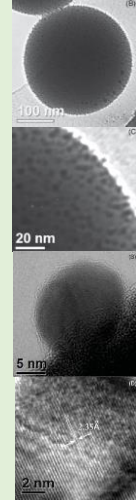
El método Stöber modificado fue usado para sintetizar esferas de sílice, sin adicionar ninguna cantidad de nanopartículas de Ag. En un inicio se eligió usar amoniac para la síntesis de esferas de sílice (ver figura 2) en lugar de dimetilamina, ya que usando este último reactivo resultan esferas de sílice con superficies rugosas (ver figura 3). Las imágenes de TEM muestran submicroesferas de sílice, monodispersas sin

recubrimientos, teniendo superficies lisas, suaves y con tamaños homogéneos de 300 ± 30 nm, ver figura 1.3 y 2.3 (parte superior), todas las partículas son esféricas y los diámetros dependen de las condiciones de preparación (concentración de TEOS y tiempo de reacción).

En la tabla 5.1 se muestran los resultados expuestos en los cuatro artículos; se puede apreciar que las morfologías resultantes están en función de las *cantidades y número de veces* que se agrega nanopartículas de plata. Nos percatamos que cuando se proporcionan tiempos de agitación de 30 minutos (columnas **B** y **D** y esquemas en las figuras 2.1 parte superior y figura 3.1), se logran capas lisas como las mostradas en las figuras 2.3 (imagen central y baja), 3.2 y 3.3. Los resultados demuestran que la adición de amoníaco (NH_4OH) causa un incremento rápido en el pH de la solución de nanopartículas de plata, resultando en la deposición de plata sobre la superficie de sílice formando una capa de plata de ~ 10 nm en grosor, a expensas de las nanopartículas de plata coloidal. Nuestras observaciones están de acuerdo con las reportadas por Jackson y Halas [69], donde partículas de sílice decoradas con oro son mezcladas con una solución de 0.15 mM de nitrato de plata fresco (AgNO_3) y vigorosamente agitadas durante la adición de amoníaco. Ellos observaron que “*una cantidad mínima de coloides de plata acompañan la formación de una nanocapa continua de plata en solución*” y también “*si pequeñas nanopartículas son formadas en solución, la deposición de nanocapas de plata continuará a expensas de estas partículas*”. Aparece un cambio repentino en el pH para resultar en la deposición preferencial de una capa a expensas de plata coloidal preexistente. No se observaron agregaciones y la reacción ocurrió rápidamente, en segundos, por lo que solo se requirió menos de 30 minutos para completar la reacción. Debido al pH alto, las partículas de sílice recubiertas con plata resultantes tienen carga-estabilizadas en la solución. Cuando el pH de la reacción se reduce, la morfología de las nanocapas de plata cambia de continuas y suaves a nanopartículas rugosas. Por otro lado, cuando se tienen tiempos iniciales de agitación de *15 minutos* y se realiza una segunda adición de NPs de Ag, prolongando adicionalmente la agitación a *~ 17 horas*, se obtiene la formación de nanoestructuras core-shell, ya sea de $\text{SiO}_2@Ag$ o $Ag@SiO_2$ (columnas **A** y **C**, ver esquemas de síntesis en figuras 1.1 y 2.1).

En las figuras 1.4, 1.7, 1.8, observamos en los resultados de TEM, de *nanopartículas de tipo core-shell de $\text{SiO}_2@Ag$* en el nano-rango (~ 50 nm) con NPs de Ag de ~ 4 nm (columna **A**). Los métodos derivados del reporte original Stöber [63] son ampliamente conocidos y usados para la preparación de esferas de sílice homogéneas. La preparación de nanopartículas de plata vía reducción de iones Ag^+ en solución es también muy bien documentada [78]. Hemos modificado el método Stöber para obtener tamaños de partículas pequeñas en el nano-rango (~ 50 nm). Para nuestro conocimiento, la preparación de esferas de sílice en el rango submicrón hasta algunas micras conteniendo nanopartículas de plata en su interior han sido reportadas primeramente por Shibata et al. [88] usando un método sol-gel. Más recientemente, Kobayashi et al. [87] han reportado el cubriendo nanopartículas de plata con sílice, $Ag@SiO_2$, con nanopartículas de plata en el centro, usando el método de Stöber modificado mediante la adición de dimetilamina (DMA) como un catalizador.

Tabla 5.1. Cantidades de reactivos usados en el método de síntesis de *Stöber Modificado* resultando en diferentes morfologías (morfologías mostradas en cada artículo). Todo el proceso se llevó a cabo a temperatura ambiente (~22°C), a una agitación vigorosa de 300 rpm. La relación molar entre PVP:AgNO₃ para * es de 24:1 y para ** es de 1:2. Se describe la morfología expuesta en cada artículo y se hace referencia a su esquema de síntesis y micrografías de TEM/HRTEM en la parte inferior de la tabla. La cantidad x corresponde a las cantidades de NPs de Ag de cada muestra, siendo de 0.0, 0.3, 1.0 y 3.0 mL, respectivamente de las muestras: S0, S1, S2 y S3. El símbolo ♦ indica un exceso de citrato trisódico, φ denota diámetro y λ anchura.

REACTIVOS/TIEMPO	CANTIDADES				CANTIDADES
TEOS	1.115 mL				1.115 mL
Etanol Absoluto	24.75 mL				24.75 mL
Amoniaco al 20%	5.0 mL				5.0 mL
Agua desionizada	8.0 mL				3.0 mL
<i>Columnas:</i>	A	B	C	D	E
	<i>Art 1*</i>	<i>Art 2*</i>	<i>Art 2*</i>	<i>Art 3*</i>	<i>Art 4**</i>
NPs de Ag	0.3 mL	0.3 mL	0.3 mL	3.0 mL	x mL
Tiempo de agitación	15 min	30 min	15 min	30 min	30 min
<i>2ª adición de NPs de Ag</i>					
NPs de Ag	0.7 mL	-----	7 mL ♦	-----	-----
Tiempo de agitación	~17 horas	-----	~17 horas	-----	-----
MORFOLOGÍAS	<i>Nano core-shell SiO₂@Ag</i> φ _{Ag} ~4±2nm φ _{SiO₂} ~50±10nm	<i>Capas continuas de Ag</i> λ _{Ag} ~10nm φ _{SiO₂} ~300±30 nm	<i>Spikes Capas de agujas puntiagudas sobre esferas de SiO₂</i> φ _{spikes} ~400nm φ _{SiO₂} ~600nm <i>Nano core-shell Ag@SiO₂ SiO₂@Ag</i> φ _{Ag} ~3-5nm φ _{SiO₂} ~50±10nm	<i>Capas lisas continuas de Ag</i> λ _{Ag} ~10nm <i>Mitades de capas de Ag</i> λ _{Ag} ~20nm φ _{SiO₂} ~500nm	<i>Capas de NPs de Ag depositadas sobre sub-microesferas de sílice nanopartículas Ag@SiO₂</i> φ _{Ag} <5nm φ _{SiO₂} ~260-275nm
ESQUEMAS DE SÍNTESIS	Figura 1.1	Figura 2.1 parte de arriba	Figura 2.1 parte de abajo	Figura 3.1	Figura 4.1
LOCALIZACIÓN DE IMÁGENES TEM	Figuras 1.4, 1.7 y 1.8	Figura 2.3 parte superior	Figuras 2.4 y 2.5	Figuras 3.2 y 3.3	Figuras 4.3, 4.5 y 4.6
MICROGRAFÍAS TEM					

En la figura 2.4 se pueden encontrar *capas de plata en forma de picos puntiagudos de ~400 nm en longitud, sobre los núcleos de SiO₂*. Los cuales, surgen de adicionar 7 mL (♦) de nanopartículas de plata conteniendo citrato trisódico (ver columna C), lo que resulta en el crecimiento de plata en forma de agujas puntiagudas o espigas “*spikes*” sobre la superficie de las partículas de sílice, en adición a la deposición de plata que cubre la superficie. La solución de citrato estabiliza los iones de plata y ralentiza la cinética de reducción de plata, resultando en el crecimiento no uniforme de “*spikes*”. Las imágenes de TEM de partículas representativas producidas por este proceso están mostradas en la figura 2.4, como ya lo había mencionado. El uso de coloides de plata sin el estabilizador citrato trisódico resulta en nanocapas de nanopartículas de plata de 3-5 nm encima de las esferas de sílice y en nanopartículas de plata embebidas dentro de las esferas de sílice (Figura 2.5).

Los métodos derivados del reporte original Stöber son ampliamente conocidos y usados para la preparación de esferas de sílice homogéneas. Es bien sabido la capacidad que tiene la sílice amorfa para incorporar cationes metálicos en su red [90]. La preparación de nanopartículas de plata mediante la reducción de iones de Ag⁺ en solución está también bien documentada [77, 78]. Lo hemos modificado para depositar nanocapas de plata sobre las esferas de sílice. La preparación de las esferas de sílice en el rango submicrométrico conteniendo nanopartículas de plata en su interior ha sido reportado por Shibata y colaboradores, usando el método sol-gel [88]. Recientemente, Kobayashi et al. informaron el recubrimiento de nanopartículas de plata con sílice, Ag@SiO₂, con NPs de plata en el centro, usando el método de Stöber modificado adicionando dimetilamina (DMA) como un catalizador [63].

Los resultados de difracción de rayos X confirmaron la formación de nanopartículas de plata (4±2 nm) cristalizadas en la estructura FCC, en acuerdo con las tablas JCPDS, archivo número: 4-0862. Por otra parte, los análisis de XPS demostraron la presencia de plata sobre las superficies de las nanoesferas o sub-microesferas de sílice. De la figura 2.2 , en la gráfica superior, se confirma la formación de NPs de Ag sobre las esferas de sílice por la forma del plasmón, se observa la superposición de ambas señales, tanto de la sílice como de NPs de Ag y de la sílice amorfa.

Reportamos la primera síntesis, usando una ruta química muy simple a temperatura ambiente, de nanopartículas de plata recubriendo sílice, esferas core-shell de tamaño nanométrico y de esferas de sílice con nanocapas de plata con diferentes morfologías usando el método Stöber modificado sin ningún agente de acoplamiento o catalizador y sin la funcionalización de la superficie de la sílice.

Los mecanismos de reacción fueron determinados por el siguiente control experimental: se realizó el siguiente experimento de control: antes de agregar la solución que contiene los Ag⁺, las esferas de sílice fueron separadas del líquido por centrifugación a 15000 rpm durante 10 min y lavadas en agua destilada dos veces para eliminar el amoniaco en la solución. Se agregó agua y etanol a las nanoesferas de sílice en concentraciones similares a aquellas en la solución inicial y la síntesis se siguió como está descrita en la sección 1.3. Este cambio en la síntesis no condujo a nanopartículas SiO₂@Ag o variaciones en la morfología de las nanocapas de plata en las esferas de sílice. Por lo

tanto, el amoníaco debe estar presente para el revestimiento de Ag y, de hecho, este actúa como un catalizador para la formación, tanto del núcleo de sílice, como de la capa de plata, produciendo las nanoesferas core-shell. Las nanopartículas de plata también se han depositado en la lana en presencia de amoníaco sin ningún agente de acoplamiento mediante el uso de ultrasonido de potencia [89].

El mecanismo propuesto para la formación: nanoesferas de sílice recubiertas de plata ($\text{SiO}_2 @ \text{Ag}$ nanoesferas) y nanocapas de plata de diferentes morfologías se basa en la siguiente reacción:

- (i) La superficie de las nanoesferas de sílice a través de nuestro método Stöber modificado en la solución es rica en grupos silanoles Si-OH^- , que están cargados negativamente.
- (ii) En presencia de amoníaco, los iones Ag^+ en la solución forman el complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.
- (iii) El complejo $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ se incorpora en la superficie de las nanoesferas de sílice o en la superficie de sílice.
- (iv) Los iones de plata en la superficie fueron reducidos por PVP, lo que lleva a la formación de core-shell de $\text{SiO}_2 @ \text{Ag}$ con una capa de nanopartículas de plata en la superficie de las nanoesferas de sílice, o la reducción y estabilización de plata por PVP y citrato trisódico, conduce a formación de nanocapas de plata. La reducción de plata en la escala nanométrica depende en gran medida de los estabilizadores químicos (citrato trisódico y PVP) en la solución de nanopartículas de plata y el pH de la solución.

Es posible tener un enlace químico moderadamente fuerte entre el oxígeno siloxano y el elemento plata $\text{Ag}(\text{Si-O-Ag}^{\delta+})$. En una investigación teórica por Johnson y Pepper [91] mostraron la formación de enlaces químicos covalentes directos y primarios entre los elementos metálicos: Fe, Ni, Cu o Ag y los aniones oxígeno en la superficie de zafiro limpio. Recientemente, Murphy et al. [91] han crecido nanoalambres de plata cristalinos en agua, en ausencia de surfactantes o polímeros al crecimiento directo de nanopartículas, y sin agregar externamente cristallitos semilla. Ellos han propuesto la reacción en la cual la sal de plata es reducida a plata metálica, a 100°C por citrato de sodio.

En la columna **E**, de la tabla 5.1, se depositaron *NPs de Ag ancladas sobre la superficie de esferas de sílice*, además de *NPs de $\text{Ag}@ \text{SiO}_2$* ver figuras 4.3, 4.5 y 4.6. En contraste con el primer capítulo donde obtuvimos **nanoesferas core-shell de $\text{SiO}_2 @ \text{Ag}$** , aquí obtuvimos partículas de SiO_2 homogéneamente impregnadas con nanopartículas de Ag. Observamos que la morfología dependerá básicamente de los tiempos de agitación y de las cantidades de NPs de Ag agregadas a nuestra reacción. También notamos que las relaciones molares de $\text{PVP}:\text{AgNO}_3$ siendo de 24:1 o 1:2 no tiene mayor influencia en las estructuras core-shell finales. Basta con el hecho de tener NPs de Ag para poder implementar el método Stöber modificado. En el último artículo estudiamos la estabilidad en aire de las capas de nanopartículas de plata depositada sobre esferas de sílice sin usar agentes de acoplamiento, las nanopartículas conservan su forma, y son estables en el aire. El método para preparar esferas de sílice cubiertas por una capa de

nanopartículas de plata fue similar al método anterior, pero la diferencia es que se agregó una solución de nanopartículas de plata al comienzo de la reacción, variando la concentración de plata. El orden de los reactivos no fue relevante. Una vez que se detuvo la agitación, las muestras se almacenaron en frascos protegidos de cualquier luz, sin ser centrifugados. Las muestras se secaron lentamente por evaporación de la solución de amoníaco y etanol, para formar un polvo oscuro. Las esferas de sílice cubiertas con diferentes concentraciones de plata mostraron diferentes morfologías de superficie, con superficies irregulares y contornos no bien definidos, a diferencia de las esferas lisas. La composición química de las partículas de núcleo-cubierta de sílice-Ag está compuesta de Si, O y Ag, confirmando la formación de esferas de sílice. La concentración de Ag sobre las esferas de sílice aumentó de acuerdo con el incremento en la concentración de la solución de plata. Las micrografías TEM mostraron que los tamaños de las esferas son del orden de 300 nm y cubiertas con nanopartículas de plata de manera uniforme y homogéneas en la superficie de la esfera, tamaño que concuerda con las partículas formadas, reportadas en el segundo y tercer artículo.

Las nanopartículas de Ag eran inicialmente nanopartículas metálicas y estables en solución etanólica, sin embargo, después de la evaporación del disolvente, las nanopartículas de Ag quedan expuestas al aire y son propensas a la oxidación en la superficie al exponerse a este. Se encontró la existencia de nanopartículas de plata en fase cúbica (JCPDF:00-001-1164) y nanopartículas de óxido de plata Ag_2O (JCPDF:00-012-0793) ancladas a la superficie de la esfera de sílice submicrométrica, los tamaños de las nanopartículas de Ag son predominantemente de $\sim 2\text{-}4$ nm, y algunas nanopartículas de Ag_2O de más de 10 nm. Estas nanopartículas de Ag_2O han resultado de la transformación de Ag en Ag_2O en las muestras secadas a temperatura ambiente que permanecieron en un lugar oscuro y expuestas al aire [62]. Del mismo modo, no fue posible descartar completamente en las mediciones de XRD, la presencia de trazas de AgO (JCPDF: 03-065-5945) traslapadas con las señales de los picos de Ag y Ag_2O . Además, la distribución elemental y la morfología se estudiaron a mayor resolución con mediciones de HAADF. El contraste en las imágenes STEM está directamente relacionado con la distribución de Ag en las muestras. Encontramos la presencia de pequeñas nanopartículas de Ag (~ 5 nm) dispersas o distribuidas homogéneamente sobre la capa externa de la esfera, y la presencia de partículas más grandes aisladas (10-20 nm), y plata, posiblemente como Ag^+ , depositada como una capa fina. Según las concentraciones agregadas de la solución de nanopartículas de Ag, las muestras con alta concentración de plata presentan menos puntos oscuros o manchas negras sobre la superficie de sílice que corresponde a las áreas de SiO_2 sin Ag^+ .

Con la técnica de HRTEM se demostró la presencia de muchas nanopartículas de Ag, pequeñas de varios tamaños (~ 2 nm) incrustadas en la superficie de las esferas de sílice, de acuerdo con las observaciones de STEM. Además, fue posible encontrar una nanopartícula de plata de mayor tamaño ($\phi \sim 15$ nm) sobresaliente de la superficie de sílice. Se observó que la nanopartícula de plata metálica estuvo completamente cubierta con una capa muy delgada compuesta de pocas monocapas de sílice de aproximadamente 0.5 nm de espesor, esta capa actuó como un revestimiento delgado en la superficie de la plata estabilizándola contra la oxidación del aire, permitiendo que las nanopartículas sean estables al aire [73]. Por otra parte, atribuimos que la formación de

nanopartículas de Ag_2O , sobresalientes de la superficie de sílice con tamaños superiores a 10 nm, se debe a la oxidación de nanopartículas metálicas que estuvieron cubiertas de forma incompleta, mientras que las NP de Ag más pequeñas y menos estables permanecen sin cambios debido a la protección de la capa de sílice. En mediciones de alta resolución, se descubrió que la distancia de la red era 2.35 Å, que corresponde a las distancias de la red Ag (111) y Ag_2O (200).

Conclusión

Desarrollamos y demostramos un proceso simple, robusto y rápido para la formación de nanoesferas core-shell de sílice@plata y la formación de núcleos de sílice con nanocapas de diferentes morfologías. Se formaron nanoesferas core-shell de sílice@plata, con núcleos de sílice de ~50 nm de diámetro con una capa de nanopartículas de plata cuyos tamaños son de 4 nm en tamaño. Se logró también, la formación de núcleos de sílice (50 a 600 nm en diámetro) con nanocapas de plata con diferentes morfologías que varían desde ser una capa continua y lisa de 10 nm de grosor hasta tener superficies rugosas constituidas de nanopartículas de plata de 3 a 5 nm, incluso protuberancias en forma de agujas puntiagudas cubriendo la sílice.

Hemos modificado el método Stöber para preparar esferas de sílice homogéneas con la adición de nanopartículas de nitrato de plata estabilizadas en metoxietanol con PVP y citrato trisódico, sin ningún agente de acoplamiento adicional, ni ninguna funcionalización de las superficies de sílice.

Nuestros resultados demostraron que el amoníaco juega un papel clave en la deposición de nanopartículas de plata en la superficie de sílice para formar las nanoesferas core-shell, también en la superficie de sílice para formar nanocapas.

En la formación de núcleos de sílice con nanocapas de plata con diferentes morfologías, la reducción de plata en la escala nanométrica depende en gran medida de los estabilizadores químicos (citrato trisódico y PVP) y el pH de la reacción involucrada. Se agregaron estabilizadores químicos para evitar la auto-nucleación de iones de plata y para disminuir la cinética de reducción de plata. Tanto los estabilizadores químicos y el pH general de la solución dictan la morfología de la superficie a escala nano.

Nuestra explicación incluyó la hidrólisis y la condensación de TEOS para la formación de esferas de sílice de tamaño nano; la incorporación de complejos $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ en la superficie de la sílice, rica en grupos silanol, cargados negativamente ($\text{Si}-\text{OH}^-$) y la reducción y estabilización de la plata por PVP lleva a la formación de un revestimiento de nanocapas de plata en la superficie de la sílice.

Hemos desarrollado un método novedoso para obtener sílice cubierta por capas de nanopartículas de Ag. De ahí que el proceso de secado a temperatura ambiente en condiciones ambientales normales de una solución de nanocompuestos de $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ mantenida en un frasco ámbar abierto permite la transformación parcial de las nanopartículas grandes de plata en nanopartículas de óxido de plata después de una exposición prolongada de las muestras secadas al aire, no obstante, mientras que las

nanopartículas de Ag más pequeñas, de tamaños inferior a 5 nm, permanecieron protegidas contra la oxidación por aire, porque estaban recubiertas por una capa muy delgada de sílice.

Referencias

- [1] Y. Son, M. Park, Y. Son, J.-S. Lee, J.-H. Jang, Y. Kim, J. Cho, *Nano Letters*, 14 (2014) 1005-1010.
- [2] W. Zhu, R. Esteban, A.G. Borisov, J.J. Baumberg, P. Nordlander, H.J. Lezec, J. Aizpurua, K.B. Crozier, *Nature communications*, 7 (2016) 11495.
- [3] J.E. Hutchison, *ACS Nano*, 2 (2008) 395-402.
- [4] S.H. Phillips, T.S. Haddad, S.J. Tomczak, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8 (2004) 21-29.
- [5] Franck Furno, Kelly S. Morley, Ben Wong, Barry L. Sharp, Polly L. Arnold, Steven M. Howdle, Roger Bayston, Paul D. Brown, Peter D. Winship, H.J. Reid, *J Antimicrob Chemother*, 54 (2004) 1019-1024.
- [6] Zhigang Hu, Wing Lai Chan, Y.S. Szeto., *Journal of Applied Polymer Science*, 108 (2007) 52–56.
- [7] S. Anandan, B.G. Sundara Raj, A.V. Emeline, D. Bahnemann, J.J. Wu, *Journal of Alloys and Compounds*, 699 (2017) 745-750.
- [8] D.L. Fedlheim, C.A. Foss, *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*, CRC press 2001.
- [9] F. G. Rutberg, M. V. Dubina, V. A. Kolikov, F. V. Moiseenko, E. V. Ignat'eva, N. M. Volkov, V. N. Snetov, A.Y. Stogov., *Doklady Biochemistry and Biophysics*, 421 (2008) 191–193.
- [10] N.M. Zain, A. Stapley, G. Shama, *Carbohydrate polymers*, 112 (2014) 195-202.
- [11] S. Jeong, S.H. Lee, Y. Jo, S.S. Lee, Y.-H. Seo, B.W. Ahn, G. Kim, G.-E. Jang, J.-U. Park, B.-H. Ryu, *Journal of Materials Chemistry C*, 1 (2013) 2704-2710.
- [12] M.L. Yola, T. Eren, N. Atar, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 210 (2015) 149-157.
- [13] M.L. Yola, T. Eren, N. Atar, *Electrochimica Acta*, 125 (2014) 38-47.
- [14] H. Daraee, A. Eatemadi, E. Abbasi, S. Fekri Aval, M. Kouhi, A. Akbarzadeh, *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 44 (2016) 410-422.
- [15] S.M. Dizaj, F. Lotfipour, M. Barzegar-Jalali, M.H. Zarrintan, K. Adibkia, *Materials Science and Engineering: C*, 44 (2014) 278-284.
- [16] M.-C. Daniel and D. Astruc, 104 (2004) 193-346.
- [17] S.E.a.M.A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.*, 35 (2006).
- [18] S. Eustis, M.A. El-Sayed, *Chemical Society Reviews*, 35 (2006) 209-217.
- [19] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 668-677.
- [20] L.M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir*, 12 (1996) 4329-4335.
- [21] Y. Lu, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Nano Letters*, 2 (2002) 785-788.
- [22] Y.-L. Shi, T. Asefa, *Langmuir*, 23 (2007) 9455-9462.
- [23] S. Oldenburg, R. Averitt, S. Westcott, N. Halas, *Chemical Physics Letters*, 288 (1998) 243-247.
- [24] A.I. Calabrese, E.A. Astolfi, *Toxicología [por] Alberto I. Calabrese [y] Emilio A. Astolfi, Kapelus, Buenos Aires, 1969.*
- [25] S. George, I. Tay, W.H. Phue, H. Gardner, B. Sukumaran, *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 15 (2019) 2216-2228.
- [26] J. Jeevanandam, S. Krishnan, Y.S. Hii, S. Pan, Y.S. Chan, C. Acquah, M.K. Danquah, J. Rodrigues, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, (2022).
- [27] S. Ahmed, M. Ahmad, B.L. Swami, S. Ikram, *Journal of Advanced Research*, 7 (2016) 17-28.
- [28] P. Prasher, M. Sharma, H. Mudila, G. Gupta, A.K. Sharma, D. Kumar, H.A. Bakshi, P. Negi, D.N. Kapoor, D.K. Chellappan, M.M. Tambuwala, K. Dua, *Colloid and Interface Science Communications*, 35 (2020) 100244.
- [29] C. Liao, Y. Li, S.C. Tjong, *International Journal of Molecular Sciences*, 20 (2019) 449.

- [30] M. Akter, M.T. Sikder, M.M. Rahman, A.K.M.A. Ullah, K.F.B. Hossain, S. Banik, T. Hosokawa, T. Saito, M. Kurasaki, *Journal of Advanced Research*, 9 (2018) 1-16.
- [31] F. Rutberg, M. Dubina, V. Kolikov, F. Moiseenko, E. Ignat'eva, N. Volkov, V. Snetov, A.Y. Stogov, *Doklady Biochemistry and Biophysics*, Springer2008, pp. 191-193.
- [32] J. Jhaveri, Z. Raichura, T. Khan, M. Momin, A. Omri, *Molecules*, 26 (2021) 272.
- [33] S.L. and, M.A. El-Sayed, *Annual Review of Physical Chemistry*, 54 (2003) 331-366.
- [34] W. Hou, S.B. Cronin, *Advanced Functional Materials*, 23 (2013) 1612-1619.
- [35] J.L. Elechiguerra, J.L. Burt, J.R. Morones, A. Camacho-Bragado, X. Gao, H.H. Lara, M.J. Yacaman, *Journal of nanobiotechnology*, 3 (2005) 6.
- [36] D. Lee, R.E. Cohen, M.F. Rubner, *Langmuir*, 21 (2005) 9651-9659.
- [37] M. Sala, R. Diab, A. Elaissari, H. Fessi, *International Journal of Pharmaceutics*, 535 (2018) 1-17.
- [38] Jose Luis Elechiguerra, Justin L Burt, Jose R Morones, Alejandra Camacho-Bragado, Xiaoxia Gao, Humberto H Lara, M.J. Yacaman., *Journal of Nanobiotechnology*, 3 (2005) 1-10.
- [39] Y. Hui, X. Yi, F. Hou, D. Wibowo, F. Zhang, D. Zhao, H. Gao, C.-X. Zhao, *ACS Nano*, 13 (2019) 7410-7424.
- [40] G. Liao, J. Fang, Q. Li, S. Li, Z. Xu, B. Fang, *Nanoscale*, 11 (2019) 7062-7096.
- [41] R.M. Mourad, O.M. Darwesh, A. Abdel-Hakim, *International Journal of Biological Macromolecules*, 164 (2020) 3243-3249.
- [42] E. Hao, G.C. Schatz, J.T. Hupp, *Journal of Fluorescence*, 14 (2004) 331-341.
- [43] B. Ates, S. Koytepe, A. Ulu, C. Gurses, V.K. Thakur, *Chemical Reviews*, 120 (2020) 9304-9362.
- [44] T. Hassan, A. Salam, A. Khan, S.U. Khan, H. Khanzada, M. Wasim, M.Q. Khan, I.S. Kim, *Journal of Polymer Research*, 28 (2021) 36.
- [45] Pablo M. Arnal, Massimiliano Comotti, F. Schüth., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 8224 – 8227.
- [46] Suresh Pothukuchi, Yi Li, C.P. Wong, *J Appl Polym Sci* 93 (2004) 1531–1539.
- [47] V.G. Pol, A. Gedanken, J. Calderon-Moreno, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 1111-1118.
- [48] V.G. Pol, G. Wildermuth, J. Felsche, A. Gedanken, J. Calderon-Moreno, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5 (2005) 975-979.
- [49] P. Manoj Kumar, K. Mysamy, P.T. Saravanakumar, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 42 (2020) 2420-2433.
- [50] S.-H. Wu, C.-Y. Mou, H.-P. Lin, *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 3862-3875.
- [51] Y. Wang, Q. Zhao, N. Han, L. Bai, J. Li, J. Liu, E. Che, L. Hu, Q. Zhang, T. Jiang, S. Wang, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 11 (2015) 313-327.
- [52] T. López, M. Álvarez, P. Ramírez, G. Jardón, M. López, G. Rodriguez, I. Ortiz, O. Novaro, *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 6 (2016) 47.
- [53] S. Mallakpour, M. Naghdi, *Progress in Materials Science*, 97 (2018) 409-447.
- [54] V. Chiozzi, F. Rossi, *Nanoscale Advances*, 2 (2020) 5090-5105.
- [55] C. Lee, J. Kim, H. Chang, K.-M. Roh, H.D. Jang, *Korean Chemical Engineering Research*, 53 (2015) 78-82.
- [56] S.G. Hosseini, R. Ahmadi, A. Ghavi, A. Kashi, *Powder Technology*, 278 (2015) 316-322.
- [57] T. Chave, A. Grunenwald, A. Ayrat, P. Lacroix-Desmazes, S.I. Nikitenko, *Journal of Colloid and Interface Science*, 395 (2013) 81-84.
- [58] A. Rosales, K. Esquivel, *Catalysts*, 10 (2020) 171.
- [59] A.J. D. S. Jacob, S. Mallenahalli, S. SHanmugam, S. Makhluif, J. M. Calderón Moreno, Y. Koltypin, and A. Gedanken, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005).
- [60] L.M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir*, 12 (1996) 4329-4335.
- [61] P.W. Schindler, B. Fürst, R. Dick, P.U. Wolf, *Journal of Colloid and Interface Science*, 55 (1976) 469-475.
- [62] L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 7312-7326.
- [63] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science*, 26 (1968) 62-69.

- [64] Yoshio Kobayashi, Hironori Katakami, Eiichi Mine, Daisuke Nagao, Mikio Konno, L.M. Liz-Marzán, *Journal of Colloid and Interface Science*, 283 (2005) 392-396.
- [65] Yoshio Kobayashi, Verónica Salgueiriño-Maceira, L.M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 1630-1633.
- [66] Y. Yin, Y. Lu, Y. Sun, Y. Xia, *Nano Letters*, 2 (2002) 427-430.
- [67] C. Graf, D.L.J. Vossen, A. Imhof, A. van Blaaderen, *Langmuir*, 19 (2003) 6693-6700.
- [68] S. Hall, s. Davis, S. Mann, *Langmuir*, 16 (1999).
- [69] J.B. Jackson, N.J. Halas, *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (2001) 2743-2746.
- [70] X. Ye, Y. Zhou, J. Chen, Y. Sun, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6264-6267.
- [71] L. Qiu, V.G. Pol, J. Calderon-Moreno, A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry*, 12 (2005) 243-247.
- [72] V.G. Pol, M. Motiei, A. Gedanken, J. Calderon-Moreno, Y. Mastai, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 1378-1384.
- [73] Q. Li, H. Li, V.G. Pol, I. Bruckental, Y. Koltypin, J. Calderon-Moreno, I. Nowik, A. Gedanken, *New Journal of Chemistry*, 27 (2003) 1194-1199.
- [74] H. Li, R. Wang, Q. Hong, L. Chen, Z. Zhong, Y. Koltypin, J. Calderon-Moreno, A. Gedanken, *Langmuir*, 20 (2004) 8352-8356.
- [75] V.G. Pol, D.N. Srivastava, O. Palchik, V. Palchik, M.A. Slifkin, A.M. Weiss, A. Gedanken, *Langmuir*, 18 (2002) 3352-3357.
- [76] D. Chen, L. Li, J. Liu, S. Qi, F. Tang, X. Ren, W. Wu, J. Ren, L. Zhang, *Journal of Colloid and Interface Science*, 308 (2007) 351-355.
- [77] V. Torres, M. Popa, D. Crespo, J.M. Calderón Moreno, *Microelectronic Engineering*, 84 (2007) 1665-1668.
- [78] M. Popa, T. Pradell, D. Crespo, J.M. Calderón-Moreno, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 303 (2007) 184-190.
- [79] J.C. Flores, V. Torres, M. Popa, D. Crespo, J.M. Calderón-Moreno, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330 (2008) 86-90.
- [80] Ning Luo, Lixin Mao, Lihong liang, Jiayu Zhan, Zhanpeng Wu, D. Wu., *Materials Letters*, 63 (2009) 154-156.
- [81] Young Hwan Kim, Don Keun Lee, Y.S. Kang., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 257-258 (2005) 273-276.
- [82] Juan C. Flores, Victor Torres, Monica Popa, Daniel Crespo, J.M. Calderón-Moreno., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 330 (2008) 86-90.
- [83] D. Kandpal, S. Kalele, S.K. Kulkarni, *Pramana*, 69 (2007) 277-283.
- [84] Y.K.M. S. Mohapatra, D. K. Avasthi, D. Kabiraj, J. Ghatak, and S. Varma, *Applied physics letters* 92 (2008) 1-3.
- [85] Juan C. Flores, Victor Torres, Monica Popa, Daniel Crespo, J.M. Calderó-Moreno., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9 (2009) 3177-3180.
- [86] P.F.M. de Oliveira, R.M. Torresi, F. Emmerling, P.H.C. Camargo, *Journal of Materials Chemistry A*, 8 (2020) 16114-16141.
- [87] Y. Kobayashi, H. Katakami, E. Mine, D. Nagao, M. Konno, L.M. Liz-Marzán, *Journal of Colloid and Interface Science*, 283 (2005) 392-396.
- [88] S. Shibata, K. Aoki, T. Yano, M. Yamane, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 11 (1998) 279-287.
- [89] L. Hadad, N. Perkas, Y. Gofer, J. Calderon-Moreno, A. Ghule, A. Gedanken, *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (2007) 1732-1737.
- [90] M. Popa, J.M. Calderón-Moreno, L. Popescu, M. Kakihana, R. Tórecillas, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 297 (2002) 290-300.
- [91] K.H. Johnson, S.V. Pepper, *Journal of Applied Physics*, 53 (1982) 6634-6637.
- [92] K.K. Caswell, C.M. Bender, C.J. Murphy, *Nano Letters*, 3 (2003) 667-669.
- [93] Xiaoyun Ye, Yuming Zhou, Jing Chen, Y. Sun., *Applied Surface Science*, 253 (2007) 6264-6267.

[94] M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, M. Kubokawa, N. Miyamae, T. Tsuji, *Materials Letters*, 60 (2006) 834-838.