

UCH-FC  
MAG-Q  
B663  
C-1



Universidad de Chile  
Facultad de Ciencias  
Escuela de Postgrado  
Programa de Magister en Ciencias Químicas

# **INCORPORACIÓN DE NANOESTRUCTURAS BIMETÁLICAS Au/Ag EN SiO<sub>2</sub> USANDO PRECURSORES MACROMOLECULARES**

Tesis entregada a la Universidad de Chile en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al grado de

Magíster en Ciencias Químicas

Por

Daniela Andrea Bobadilla Morales

Director de Tesis

Dr. Carlos Díaz Valenzuela



Santiago, Chile

Marzo, 2017

FACULTAD DE CIENCIAS

UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACION

TESIS DE MAGÍSTER

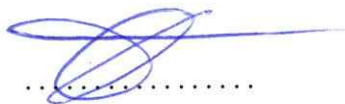
Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por la candidata.

Daniela Andrea Bobadilla Morales

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Magíster en Ciencias Químicas, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día Martes 10 de Enero de 2017.

Director de Tesis:

Dr. Carlos Díaz Valenzuela



Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Paul Jara

Dr. Víctor Manríquez

Dr. Jorge Pavez



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar, al Dr. Carlos Díaz por haberme entregado las herramientas y la ayuda necesaria para poder desarrollar y completar este trabajo. Por su apoyo, dedicación y formación en cada momento de trabajo durante estos años.

A mis compañeros del laboratorio de Síntesis Inorgánica y Nanoquímica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, por cada una de sus cooperaciones, comentarios, explicaciones y buenos momentos.

Agradezco a la comisión evaluadora de este trabajo, Dr. Paul Jara, Dr. Jorge Pavéz y Dr. Víctor Manríquez, quienes aportaron con sus comentarios, sugerencias y correcciones, permitiendo una mejora en mi trabajo de tesis.

Le doy gracias a cada uno de los integrantes de mi familia, quienes apoyaron constantemente en cada una de las etapas de este proceso de tesis, por su paciencia y comprensión, a mi madre especialmente a quién le otorgo cada uno de mis logros académicos y profesionales y quién siempre me alentó a ser la mejor en lo que hago.

A cada uno de los estudiantes de las diversas carreras de la facultad a quienes me tocó el agrado de realizar alguna ayudantía, reafirmando que escogí el camino correcto y que para ser un buen científico no solo se debe manejar la teoría, además del aprendizaje que obtuve por parte de ellos para ser una mejor docente.

Y finalmente a mis amigos de la vida y compañeros de carrera, por las horas de estudio, comentarios, risas y apoyo durante estos casi 9 años, esperando a que sean muchos más.

## FINANCIAMIENTO

Esta tesis fue realizada en el laboratorio de Síntesis Inorgánica y Nanoquímica, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile y financiada por:

- Proyecto FONDECYT 1120179 y 1160241

## RESUMEN

La nanotecnología es un campo amplio dentro de lo que corresponde la Nanociencia, capaz de desarrollar nuevas tecnologías y métodos de obtención de materiales nanoestructurados. La obtención de nanopartículas en solución ha sido más estudiada, comparada con la obtención en estado sólido. Esto último, constituye un desafío interesante debido a la facilidad de manipulación e incorporación inmediata a dispositivos en estado sólido.

En la presente investigación se empleó la síntesis de precursores macromoleculares de PSP-4-PVP •(AuCl<sub>3</sub>/AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub> y Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub> para la preparación de materiales nanopartículas bimetalicos Au/Ag. Los precursores bimetalicos fueron preparados de forma directa por reacción del polímero respectivo con AuCl<sub>3</sub> y AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub> en presencia de diclorometano en relaciones molares 1:1 y 1:5. De forma paralela se prepararon matrices de sílice usando un método Sol-Gel. La incorporación de materiales nanoparticulados bimetalicos Au/Ag en matrices de SiO<sub>2</sub> fue realizada por pirolisis de mezclas sólidas PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> y Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> a 800°C en aire. La caracterización de los productos fue realizada por Difracción de rayos X (XRD), Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS), Microscopía electrónica de transmisión (TEM), Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), Distribución cuantitativa de los elementos en zonas específicas por SEM/EDS y UV-visible.

Con la difracción de rayos X se corroboró, que en general, en el compuesto resultante existía la presencia de ambos metales nobles y la presencia de SiO<sub>2</sub>. La morfología estudiada por la microscopía electrónica de barrido (SEM) evidencia una dependencia con la relación molar metal/polímero del precursor. Así se observa una morfología amorfa y del tipo granular, principalmente en la relación molar 1:1, como también una morfología compacta y porosa, principalmente en la relación molar 1:5. La forma esférica de las nanopartículas bimetalicas y su

inclusión en la matriz de  $\text{SiO}_2$  fue corroborada por los análisis TEM y HRTEM. El análisis de distribución de Au y Ag en la matriz  $\text{SiO}_2$  obtenido por SEM/EDS indica una dispersión uniforme de las nanopartículas de Au/Ag sobre la matriz de sílica. Finalmente, mediante el análisis de UV-vis, se sugiere la estructura del tipo aleación de las nanopartículas sintetizadas sobre  $\text{SiO}_2$ .

## SUMMARY

Nanotechnology is a broad field within which Nanoscience corresponds, capable of developing new technologies and methods of obtaining nanostructured materials. Obtaining nanoparticles in solution has been more studied compared to obtaining in the solid state. The latter is an interesting challenge due to the ease of manipulation and immediate incorporation into solid state devices.

In the present investigation, the synthesis of macromolecular precursors of PSP-4-PVP •  $(\text{AuCl}_3/\text{AgSO}_3\text{CF}_3)_n$  and Chitosan •  $(\text{AuCl}_3/\text{AgSO}_3\text{CF}_3)_n$  was used for the preparation of bimetallic Au / Ag nanostructured materials. Bimetallic precursors were prepared directly by reaction of the respective polymer with  $\text{AuCl}_3$  and  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  in the presence of dichloromethane in 1:1 and 1: 5 molar ratios. In parallel, silica matrices were prepared using a Sol-Gel method. The incorporation of bimetallic Au/Ag nanostructured materials into  $\text{SiO}_2$  matrices was performed by pyrolysis of solid mixtures PSP-4-PVP •  $(\text{AuCl}_3/\text{AgSO}_3\text{CF}_3)_n$  •  $\text{SiO}_2$  and Chitosan •  $(\text{AuCl}_3/\text{AgSO}_3\text{CF}_3)_n$  •  $\text{SiO}_2$  at  $800^\circ\text{C}$  in air. The characterization of the products was performed by XRD, Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS), Transmission Electron Microscopy (TEM), High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), Quantitative Distribution of Elements In specific areas by SEM/EDS and UV-visible. With the X-ray diffraction, it was corroborated that in general the resulting compound existed the presence of both noble metals and the presence of  $\text{SiO}_2$ . The morphology studied by scanning electron microscopy (SEM) shows a dependence on the metal/polymer molar ratio of the precursor. This shows an amorphous and granular morphology, mainly in the 1:1 molar ratio, as well as a compact and porous morphology, mainly in the 1:5 molar ratio. The spherical shape of the bimetallic nanoparticles and their inclusion in the  $\text{SiO}_2$  matrix was corroborated by TEM and HRTEM analyzes. The analysis of Au and Ag distribution in the  $\text{SiO}_2$  matrix obtained by SEM / EDS indicates a uniform dispersion of Au /Ag nanoparticles

on the silica matrix. Finally, through the analysis of UV-vis, the structure of the alloy type of nanostructures synthesized on  $\text{SiO}_2$  is suggested.



## INDICE

|   |      |
|---|------|
| AGRADECIMIENTOS.....  | iv   |
| FINANCIAMIENTO.....   | v    |
| RESUMEN.....  | vi   |
| SUMMARY.....  | viii |
| INDICE.....   | x    |
| INDICE FIGURAS.....   | xiii |
| INDICE TABLAS.....  | xvi  |
| ABREVIATURAS.....   | xvii |
| 1.-INTRODUCCIÓN.....  | 1    |
| 1.1.- Nanomateriales.....   | 1    |
| 1.2.- Nanoestructuras bimetálicas.....  | 1    |
| 1.3.- Métodos de formación Au/Ag nanoestructurado en solución.....                    | 4    |
| 1.4.- Métodos de formación Au/Ag nanoestructurado en estado sólido.....               | 6    |
| 1.5.- Métodos de incorporación de nanoestructuras metálicas en SiO <sub>2</sub> ..... | 7    |
| HIPOTESIS.....  | 8    |
| OBJETIVO GENERAL.....   | 8    |
| OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....  | 8    |
| 2.- METODOLOGÍA.....  | 9    |
| 2.1.- Preparación de precursores bimetálicos Au/Ag.....                               | 9    |

|   |    |
|---|----|
| 2.2.- Preparación del precursor de sílice.....  | 9  |
| 2.3.- Preparación de inclusión de materiales bimetálicos en matrices de sílice.....   | 10 |
| 2.4.- Equipos empleados en caracterización.....   | 10 |
| 3- DESARROLLO EXPERIMENTAL.....   | 10 |
| 3.1.- Síntesis de PSP-4-PVP(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> y resultados obtenidos.....                     | 10 |
| 3.2.- Síntesis de Quitosano (AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> y resultados obtenidos.....                    | 13 |
| 3.3.- Preparación precursor de sílice por un método Sol-gel.....  | 15 |
| 3.4.- Inclusión de materiales bimetálicos en matriz de sílice.....  | 16 |
| 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....   | 18 |
| 4.1.- Resultados y rendimientos.....  | 18 |
| 4.2.- Caracterización por XRD.....  | 18 |
| 4.2.1.- Caracterización XRD PSP-4-PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....     | 18 |
| 4.2.2.- Caracterización XRD Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....     | 21 |
| 4.3.- Caracterización por SEM/EDS.....  | 24 |
| 4.3.1.- Caracterización SEM/EDS PSP-4-PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5..... | 24 |
| 4.3.2.- Caracterización SEM/EDS Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5..... | 26 |
| 4.4.- Caracterización por TEM.....  | 28 |

|  |    |
|--|----|
| 4.4.1.- Caracterización TEM PSP-4-PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....  | 28 |
| 4.4.2.- Caracterización TEM Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....  | 30 |
| 4.5.- Caracterización por HRTEM.....   | 31 |
| 4.5.1.- Caracterización HRTEM PSP-4 <sup>3</sup> -PVP •(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....                                    | 32 |
| 4.5.2.- Caracterización HRTEM Quitosano• (AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....   | 35 |
| 4.6.- Distribución de elementos en zonas específicas por SEM/EDS.....  | 39 |
| 4.6.1.- Caracterización de distribución de elementos en zonas específicas para PSP-4-PVP •(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5..... | 39 |
| 4.6.2.- Caracterización de distribución de elementos en zonas específicas para Quitosano •(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5..... | 42 |
| 4.7.- Caracterización UV-visible.....  | 45 |
| 4.7.1.- Caracterización UV-visible para PSP-4-PVP •(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....  | 45 |
| 4.7.2.- Caracterización UV-visible para Quitosano •(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....  | 47 |
| CONCLUSIONES.....  | 51 |
| REFERENCIAS.....   | 53 |

|               |    |
|---------------|----|
| APÉNDICE..... | 57 |
|---------------|----|

### INDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <u>Fig. 1</u> Esquema de tipos de estructuras de nanopartículas bimetalicas.....  | 3  |
| <u>Fig. 2</u> Representación general de la fórmula de los precursores formados por Quitosano y PVP-4-co-PSP con sales metálicas.....                          | 6  |
| <u>Fig. 3</u> Imágenes SEM de los productos pirolizados PSP -4-PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> 1:1 y 1:5.....        | 12 |
| <u>Fig. 4</u> Imagen SEM/EDS para el producto pirolizado PSP -4-PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> 1:1.....             | 12 |
| <u>Fig. 5</u> Imágenes SEM de Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> 1:1 y 1:5.....                                   | 14 |
| <u>Fig. 6</u> Imagen SEM/EDS para el producto pirolítico Quitosano •(AuCl <sub>3</sub> /AgSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> 1:1.....             | 14 |
| <u>Fig. 7</u> Patrón de difracción para la muestra PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1.....        | 19 |
| <u>Fig. 8</u> Patrón de difracción para la muestra PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:5.....        | 20 |
| <u>Fig. 9</u> Patrón de difracción para la muestra Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1.....  | 22 |
| <u>Fig. 10</u> Patrón de difracción para la muestra Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:5..... | 23 |
| <u>Fig. 11</u> Imágenes SEM de PSP-4-PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....                | 24 |
| <u>Fig. 12</u> Imagen SEM/EDS de la muestra PSP-4-PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1.....         | 25 |
| <u>Fig. 13</u> Imagen SEM/EDS de la muestra PSP-4-PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:5.....         | 25 |
| <u>Fig. 14</u> Imágenes SEM de Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....                | 26 |

|   |    |
|---|----|
| <u>Fig. 15</u> Imagen SEM/EDS de la muestra Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:1.....  | 27 |
| <u>Fig. 16</u> Imagen SEM/EDS de la muestra Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:5.....  | 27 |
| <u>Fig. 17</u> Imágenes TEM de PSP-4-PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....  | 29 |
| <u>Fig. 18</u> Imágenes TEM de Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....  | 30 |
| <u>Fig. 19</u> Imagen HRTEM de PSP-4-PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1.....  | 32 |
| <u>Fig. 20</u> Imagen HRTEM de PSP-4-PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:5.....  | 33 |
| <u>Fig. 21</u> Imágenes HRTEM de PSP-4-PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....  | 35 |
| <u>Fig. 22</u> Imagen HRTEM de Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:1.....   | 36 |
| <u>Fig. 23</u> Imagen HRTEM de Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:5.....   | 37 |
| <u>Fig. 24</u> Imágenes HRTEM de Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:1 y 1:5.....   | 38 |
| <u>Fig 25</u> Distribución de elementos en una zona específica para Au/Ag• SiO <sub>2</sub> obtenidas de PSP-4-PVP •(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:1.....  | 40 |
| <u>Fig. 26</u> Distribución de elementos en una zona específica para Au/Ag• SiO <sub>2</sub> obtenidas de PSP-4-PVP •(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:5..... | 41 |
| <u>Fig. 27</u> Distribución de elementos en una zona específica para Au/Ag• SiO <sub>2</sub> obtenidas de Quitosano •(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:1..... | 43 |
| <u>Fig. 28</u> Distribución de elementos en una zona específica para Au/Ag• SiO <sub>2</sub> obtenidas de Quitosano •(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> • SiO <sub>2</sub> 1:5..... | 44 |
| <u>Fig. 29</u> Espectro de absorción UV-vis para muestra PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub> 1:1.....  | 46 |

|   |    |
|---|----|
| <u>Fig. 30</u> Espectro de absorción UV-vis para muestra PVP•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub><br>1:5.....       | 47 |
| <u>Fig. 31</u> Espectro de absorción UV-vis para muestra Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub><br>1:1..... | 48 |
| <u>Fig. 32</u> Espectro de absorción UV-vis para muestra Quitosano•(AuCl <sub>3</sub> /AgCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> •SiO <sub>2</sub><br>1:5..... | 49 |
| <u>Fig. 33</u> Espectro de absorción UV-vis para estructuras Au/Ag core-shell.....  | 50 |
| <u>Fig. 34</u> Histograma de muestra (VI) <sub>p</sub> .....  | 57 |

## INDICE DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| <u>Tabla 1</u> Valores $2\theta$ para muestra (V) <sub>p</sub> y patrones de Au, Ag y SiO <sub>2</sub> .....     | 20 |
| <u>Tabla 2</u> Valores $2\theta$ para muestra (VI) <sub>p</sub> y patrones de Au, Ag y SiO <sub>2</sub> .....    | 21 |
| <u>Tabla 3</u> Valores $2\theta$ para muestra (VII) <sub>p</sub> y patrones de Au, Ag y SiO <sub>2</sub> .....   | 22 |
| <u>Tabla 4</u> Valores $2\theta$ para muestra (VIII) <sub>p</sub> y patrones de Au, Ag y SiO <sub>2</sub> .....  | 23 |
| <u>Tabla 5</u> Resumen de morfologías encontradas en cada una de las muestras analizadas....                     | 28 |
| <u>Tabla 6</u> Resumen de rangos de tamaño (nm) en cada una de las muestras analizadas.....                      | 31 |
| <u>Tabla 7</u> Resultados análisis EDS de zonas analizadas con imagen representativa de sp1.....                 | 33 |
| <u>Tabla 8</u> Resultados análisis EDS de zonas analizadas con imagen representativa de sp1.....                 | 34 |
| <u>Tabla 9</u> Resultados análisis EDS de zonas analizadas con imágenes representativas de sp1 y sp3.....        | 36 |
| <u>Tabla 10</u> Resultados análisis EDS de la zona analizada con imagen representativa de sp1.....               | 37 |
| <u>Tabla 11</u> Resumen de productos pirolíticos encontrados de las distintas muestras analizados por HRTEM..... | 39 |
| <u>Tabla 12</u> Resultados análisis EDS de zona analizada con imagen representativa de sp1 y sp5.....            | 58 |

## ABREVIATURAS

(I): Mezcla 1:1 (AuCl<sub>3</sub>/ AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/ PSP-4-PVP)

(II): Mezcla 1:5 (AuCl<sub>3</sub>/ AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/ PSP-4-PVP)

(III): Mezcla 1:1 (AuCl<sub>3</sub>/ AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/ Quitosano)

(IV): Mezcla 1:5 (AuCl<sub>3</sub>/ AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/ Quitosano)

(I)p: Mezcla (I) pirolizada

(II)p: Mezcla (II) pirolizada

(III)p: Mezcla (III) pirolizada

(IV)p: Mezcla (IV) pirolizada

(V): Mezcla 1:1 (AuCl<sub>3</sub>/ AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/ PSP-4-PVP)/ SiO<sub>2</sub>

(VI): Mezcla 1:5 (AuCl<sub>3</sub>/ AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/ PSP-4-PVP)/ SiO<sub>2</sub>

(VII): Mezcla 1:1 (AuCl<sub>3</sub>/ AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/ Quitosano)/ SiO<sub>2</sub>

(VIII): Mezcla 1:5 (AuCl<sub>3</sub>/ AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>/ Quitosano)/ SiO<sub>2</sub>

(V)p: Mezcla (V) pirolizada

(VI)p: Mezcla (VI) pirolizada

(VII)p: Mezcla (VII) pirolizada

(VIII)p: Mezcla (VIII) pirolizada

PSP-4-PVP: polivinilpiridina

TEOS: Tetraetilortosilicato

SEM: Microscopía electrónica de barrido.

XRD: Difracción de rayos X.

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

HRTEM: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

UV-vis: Espectroscopía UV-visible



## 1.- INTRODUCCIÓN

### 1.1.- Nanomateriales:

Los nanomateriales son el objetivo principal de estudio de la Nanoquímica ya sea en sus aspectos de síntesis, caracterización de sus propiedades físicas y químicas. Dichos nanomateriales se definen como aquellos que existen dentro de una escala dimensional entre 1 a 100 nm y se pueden presentar en diversas formas, tales como, nanopartículas, nanobarras, puntos cuánticos, etc [1-4].

Los nanomateriales poseen propiedades especiales y distintivas del estado macro o microscópico; la principal de ellas es la propiedad óptica. Un ejemplo de ello es el oro, el cual posee un color amarillo “dorado”, mientras que, si éste se encuentra a escala nanométrica, poseerá un color rojo, esto se debe a que los niveles electrónicos de energía se acercan a medida que el tamaño disminuye. Otras propiedades distintivas son el punto de fusión, el aumento de la reactividad y la modificación de las características magnéticas [1,2,6-9].

### 1.2.- Nanoestructuras bimetálicas:

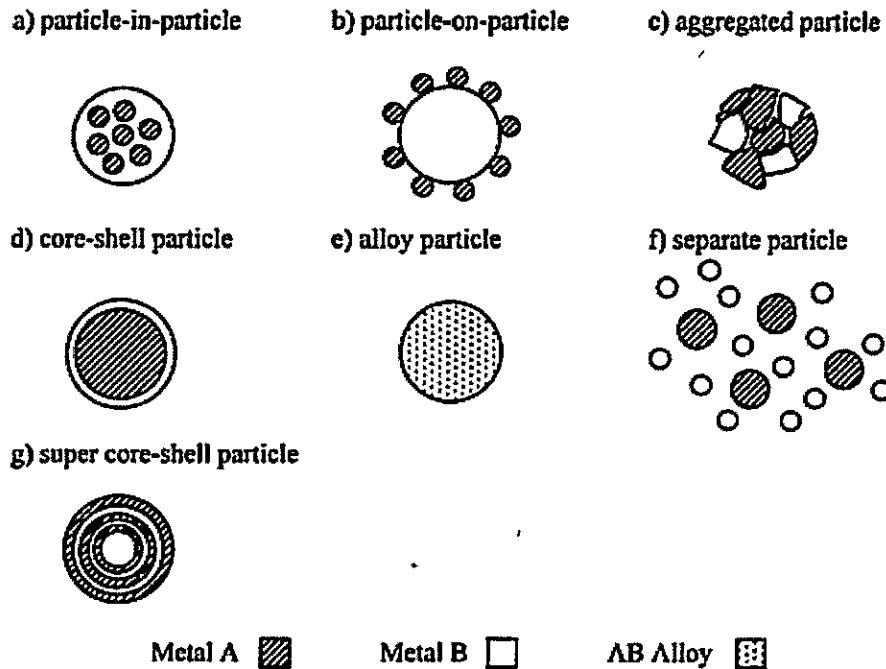
Las nanopartículas bimetálicas son aquellas compuestas por dos elementos metálicos en una sola partícula y ésta presentan interesantes propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y catalíticas diferentes de los metales de manera individual [10,11]. Cada una de estas propiedades dependen fuertemente de la composición, forma y tamaño de las nanopartículas bimetálicas. Estos tipos de nanopartículas pueden ser sintetizados tanto por métodos en estado líquido, los cuales presentan mayor número de investigaciones, como también por métodos en estado sólido. [12,14].

El interés de las nanopartículas bimetálicas se deriva no solo del acceso a estructuras diminutas, sino que por lo más importante que son las propiedades de forma-tamaño dependiente. En las nanopartículas bimetálicas aumenta drásticamente las áreas superficiales específicas.

Entre lo más ampliamente estudiado para la catálisis, son los metales Pt, Pd y Rh, los cuales son capaces de catalizar una amplia variedad de reacciones químicas tales como acoplamiento, hidrogenación, deshidrogenación, los que son ampliamente utilizados en la industria farmacéutica [15], así como también en la producción de polímeros, pesticidas y colorante. Otra característica interesante además de la composición, forma y tamaño de las nanopartículas bimetálicas, son las propiedades ópticas. Por ejemplo, nanopartículas de Au poseen un plasmón alrededor de  $\sim 525$  nm.

Las propiedades de nanopartículas de Au pueden mejorarse aún más a través de su aleación con otro metal, y un ejemplo característico de ello, es la aleación con Ag. Las propiedades ópticas novedosas asociados con nanopartículas bimetálicas han permitido aplicaciones innovadoras, incluidas las relacionadas con la detección y tratamiento de imágenes, la catálisis química, siendo esta última de alto interés de estudio. Este tipo nanopartículas bimetálicas Au/Ag tienen mejores características catalíticas que en su estado monometálico; éstas nanopartículas presentan una fuerte afinidad con  $O_2$ , el cual reaccionará fácilmente con CO activado generando  $CO_2$ , así como también participan en procesos catalíticos de azúcares como la glucosa, para su oxidación [13,14]

En términos de ordenamiento atómico, las nanopartículas bimetálicas pueden dividirse en varias clases principales: aleaciones, core-shell, partículas sobre otra partícula, partículas separadas, super core-shell [11].



*Fig 1: Esquema de tipos de estructuras de nanopartículas bimetálicas*

Para la caracterización de las nanopartículas bimetálicas Au/Ag y otras, generalmente se utiliza la difracción de rayos X, pudiendo determinar la presencia de cada uno de los metales; en este caso en particular, con la difracción de rayos X no fue posible la determinación de la existencia de ambos metales, ya que los patrones de cada uno de los metales son coincidentes y es por esa razón que fue necesaria la utilización de otros tipos de caracterizaciones tales como SEM/EDS y HRTEM para la determinación específica de los metales.

Para esta investigación, fueron empleadas nanopartículas bimetálicas Au/Ag, las cuales son altamente dispersas y térmicamente estables. Este tipo de aleación es óptima para su posterior utilización en óptica, electrónica, catálisis y procesos biológicos.

### **1.3.- Métodos de formación de Au/Ag nanoestructurado en solución:**

Los métodos de formación de nanopartículas bimetálicas en solución son más comunes que los métodos en estado sólido.

Para la síntesis de nanoestructuras bimetálicas, hay una variedad de métodos de síntesis basados en solución que han sido establecidos por variados grupos en los recientes años siendo los más empleados la co-reducción, la descomposición térmica y el método de semillas de crecimiento [10, 11].

- **1.3.1.- Co-reducción:** Este es el método más común para la formación de nanopartículas mono y bimetálicas. La dificultad de este método es el control simultáneo de los procesos de nucleación y reducción de ambos tipos de metales debido a que el comportamiento químico y los potenciales de reducción de ambas especies son diferentes y es por ello que para estos casos se debe elegir el agente reductor y el sistema de reacción más apropiado. Algunos agentes reductores utilizados son  $\text{NaBH}_4$  y  $n\text{-BuLi}$ . Este método en solución es muy efectivo para la producción de nanoclusters bimetálicos de alta calidad con tamaños ajustables, ya que el desarrollo de estos puede ser controlado con la adición de surfactantes, polímeros o ligandos. La morfología también puede ser controlada en esta ruta sintética [10,11]
- **1.3.2.- Descomposición térmica:** Una ruta usual de síntesis de nanopartículas bimetálicos está basada en la descomposición termal de precursores en solución. Esta técnica ha demostrado ser eficaz para la formación de una gran variedad de nanopartículas mono y bimetálicas.  
  
Este método se emplea principalmente cuando se trabaja con precursores metálicos que tienen potenciales de reducción relativamente bajos y que no se pueden reducir fácilmente por una vía química. Algunos precursores organometálicos de uso común que se

descomponen fácilmente con calentamiento moderado son los acetilacetatos y carbonilos. La relación de los precursores metálicos, surfactantes, disolventes, agentes de recubrimiento, así como la temperatura y el tiempo, son todos los parámetros clave en el control de la composición, tamaño y forma de la nanopartícula resultante. La descomposición térmica simultánea de dos precursores que contienen metales da como resultado la formación de átomos metálicos de valencia cero que nuclean y crecen juntos para formar nanopartículas bimetálicas. Se debe tener en cuenta que el uso de una alta temperatura de reacción puede dar lugar a la interdifusión y por lo tanto la formación de aleaciones o compuestos intermetálicos [10,11].

- **1.3.3.- Crecimiento de semillas:** Este método es muy eficaz para la generación de nanopartículas bimetálicas bien controladas en tamaño, lo cual es difícil de obtener por otras vías. Con esta estrategia, es de gran facilidad la producción de compuestos del tipo núcleo/coraza; cuando el metal secundario se deposite uniformemente en los depósitos de las semillas, se obtendrán nanopartículas de este tipo.

En el procedimiento del crecimiento de semillas, la morfología (estructura, forma y tamaño) tiene un impacto considerable en la nucleación y crecimiento de las nanopartículas que afecta en gran medida a la nucleación heterogénea.

La posible incorporación de nanopartículas bimetálicas obtenidas en solución, tiene el inconveniente de la ocurrencia de formación de superestructuras 3D, al evaporar el disolvente para aislar las nanopartículas en estado sólido. [16,17,18]. En esta superestructura se pierden las propiedades especiales asociadas a las nanopartículas individuales.

#### 1.4.- Métodos de formación de Au/Ag nanoestructurado en estado sólido:

No hay métodos de formación en estado sólido informados para materiales bimetálicos nanoestructurados. Si existen algunos métodos en estado sólido para obtener nanopartículas de metales nobles tales como Au [19-21], Ag [19,22], Re [23], Pd [22], entre otros.

La ventaja de un método de obtención de nanopartículas en estado sólido es su fácil inclusión en matrices sólidas tales como SiO<sub>2</sub>, resultando materiales de fácil incorporación a dispositivos en estado sólido de aplicaciones prácticas tales como sensores, sistemas catalíticos de altas temperaturas, etc.

Más recientemente en el laboratorio de síntesis inorgánica y Nanoquímica, se ha desarrollado un método de preparación de nanopartículas metálicas del tipo M<sup>o</sup> en fases puras a partir de los precursores macromoleculares Quitosano•(MLn) y PSP-co-4-PVP•(MLn), siendo MLn la sal metálica [24-26]. Si se incorporaron dos sales metálicas simultáneas se obtuvieron nanopartículas del tipo M<sup>o</sup>/M'<sup>o</sup> [16]. Fig. 1.

Sin embargo, la incorporación de estas nanoestructuras bimetálicas en SiO<sub>2</sub> no ha sido informada.

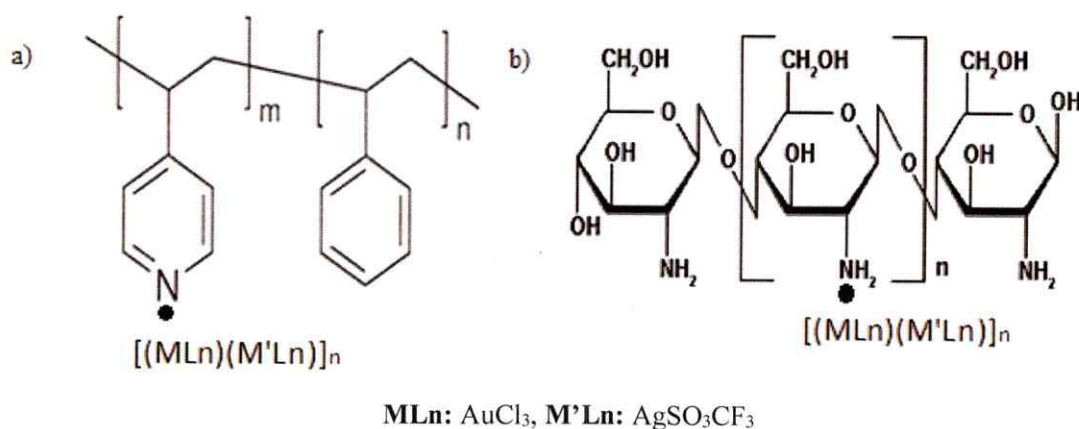


Fig. 2: Representación general de la fórmula de los precursores formados por Quitosano y PVP-4-co-PSP con sales metálicas.

### **1.5.- Métodos de incorporación de nanoestructuras metálicas en SiO<sub>2</sub>:**

La incorporación de metales y óxidos metálicos nanoparticulados dentro de una matriz sólida es considerablemente interesante debido a sus aplicaciones. Capas delgadas de éste sólido tienen potenciales aplicaciones en electrónica, conteniendo nanopartículas metálicas, vidrios, detectores y sensores químicos, catálisis, semiconductores, etc. Específicamente, la incorporación de Au nanoparticulado dentro de éstas matrices de sílice es crucial para mejorar la actividad catalítica, por lo tanto, los métodos para la incorporación de metales u óxidos metálicos nanoparticulado dentro de una matriz sólida es un desafío constante y generalmente requiere métodos en estado sólido [28].

Uno de los métodos más usados es el método de impregnación [16]. Este consiste en la impregnación de nanopartículas de metales en óxidos nanoestructurados ya preparados por algún método en SiO<sub>2</sub> sólido posterior de un tratamiento térmico. Otros tipos de métodos tales como la deposición por precipitación o la coprecipitación tienden a fallar [29].

Otro método también utilizado consiste en la hidrólisis de TEOS en presencia de las sales metálicas o también el método de TEOS en presencia de sales metálicas y de ácido cítrico para la reducción. Aun cuando existen varios métodos de incorporación de Au y Ag nanoestructurado en SiO<sub>2</sub>, no se conocen métodos en estado sólido para incorporar materiales bimetálicos Au/Ag nanoparticulados en SiO<sub>2</sub>.

En este proyecto se propone un método en estado sólido para incorporar bimetales nanoparticulados en sílica amorfa. Este consiste en la pirolisis de los precursores PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> y Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> a una temperatura de 800°C en presencia de aire. Estos productos metálicos poseerán una fórmula general Au/Ag•(SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

## **HIPÓTESIS**

El sistema sólido  $\text{PSP-4-PVP}\cdot(\text{AuCl}_3/\text{AgSO}_3\text{CF}_3)_n/\text{SiO}_2$  y Quitosano $\cdot(\text{AuCl}_3/\text{AgSO}_3\text{CF}_3)_n/\text{SiO}_2$  será adecuado para la obtención de materiales nanoparticulados bimetálicos Au/Ag en matrices de sílice a través de su calcinación a  $800^\circ\text{C}$  en aire.

La morfología y composición de los productos dependerá de la naturaleza del metal y del polímero utilizado y de las relaciones molares metal/polímero empleadas para esta investigación.

## **OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar nanopartículas bimetálicas Au/Ag incluidas en  $\text{SiO}_2$  a partir de los precursores  $\text{PSP-4-PVP}\cdot(\text{AuCl}_3/\text{AgSO}_3\text{CF}_3)_n$  y Quitosano $\cdot(\text{AuCl}_3/\text{AgSO}_3\text{CF}_3)_n$ .

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 1.- Preparación de los complejos macromoleculares [16] a partir de una reacción directa entre los polímeros PSP-4-PVP y Quitosano con  $\text{AuCl}_3/\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  respectivamente, en las relaciones molares 1:1 y 1:5.
- 2.- Preparación de las matrices de sílice a partir de una reacción directa entre el precursor Tetraetil ortosilicato (TEOS) con  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$  nanopura en una relación molar de los reactantes 1:4:4 (hidrólisis ácida) y una relación 1:10 con respecto a los precursores bimetálicos.
- 3.- Calcinación de los precursores bimetálicos en conjunto con las matrices de sílice en presencia de aire a  $800^\circ\text{C}$  por 4 horas.



4.- Caracterización de los productos pirolizados mediante XRD, Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS), Microscopía electrónica de transmisión (TEM), Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), Espectroscopía UV-vis.

## **2.- METODOLOGÍA**

### **2.1.- Preparación de precursores bimetálicos Au/Ag:**

Los precursores se prepararon por reacción directa de  $\text{AuCl}_3$  y  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ , Quitosano y PSP-4-co-PVP en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , en sus distintas relaciones molares (1:1, 1:5), con agitación constante a temperatura ambiente por un tiempo total de 7 días [16]. Pasado este tiempo se procedió a eliminar el solvente y secar el sólido por evaporación al vacío. La coordinación Metal-Polímero es corroborada por espectroscopía IR.

### **2.2.- Preparación del precursor de sílice:**

Se utilizó un método Sol-Gel para generar  $\text{SiO}_2$ ; se utilizó los reactivos TEOS,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  nanopura. El gel preparado fue por reacción directa de los reactantes en la relación molar 1:4:4 correspondientemente con agitación constante por 3 días [29], además, los volúmenes empleados de cada uno de ellos fueron calculado con una relación molar precursor bimetálico-matriz de sílice 1:10 siendo el reactivo limitante TEOS. Pasados los días de agitación el gel formado se dejó envejecer secando al vacío a  $100^\circ\text{C}$  por 4 horas en mufla secadora y finalmente se dejó envejecer por un periodo de 3 días adicionales al aire.

### **2.3.- Preparación de inclusión de materiales bimetálicos en matrices de sílice:**

Ambos precursores secos, fueron pulverizados y mezclados en un crisol para ser pirolizados en presencia de aire a 800 °C por 4 horas. Posterior a este proceso, el material de inclusión fue analizado mediante XRD, SEM/EDS, TEM, HRTEM y UV-vis.

### **2.4.- Equipos empleados en caracterización:**

Se dispone de un difractómetro en polvo de Rayos X Siemens D5000 en CIMAT, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile; un microscopio SEM Philips EM30 con un espectrómetro EDX Noran Voyager en la Universidad de Concepción; un microscopio TEM Jeol JEM-1200 EX II, potencial de 120 kV. Toma de imágenes con cámara CCD Erlangshen ES500W en la Universidad de Concepción; un espectrofotómetro UV-visible Shimadzu UV 2450, software UV probe, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile y un microscopio HRTEM JEOL 2000FX, Instituto de Ciencias Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España.

## **3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL**

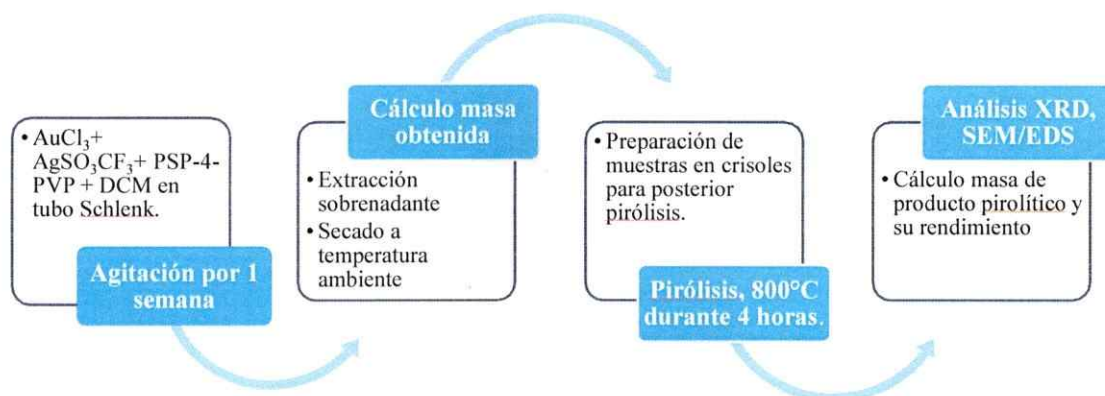
La preparación de los precursores consistió en una reacción directa de  $\text{AuCl}_3$  y  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$  con el respectivo polímero [16]. Para la obtención de las nanopartículas bimetálicas Au/Ag, el sólido es llevado a pirolisis en aire. Las relaciones molares trabajadas fueron 1:1 y 1:5.

### **3.1.- Síntesis de PSP-4-PVP • $(\text{AuCl}_3/\text{AgCF}_3\text{SO}_3)_n$ y resultados obtenidos. [16]**

En la siguiente ecuación se representa la formación de los precursores de PSP-4-PVP •  $(\text{AuCl}_3/\text{AgSO}_3\text{CF}_3)_n$ .



Para la síntesis de precursores con PSP-4-PVP, en sus distintas relaciones molares (1:1 y 1:5), se siguió el siguiente procedimiento:



Los rendimientos pirolíticos de los precursores  $\text{PSP-4-PVP} \cdot (\text{AuCl}_3/\text{AgSO}_3\text{CF}_3)_n$  en sus distintas relaciones molares fueron los siguientes:

| Relación molar metal/polímero | Porcentaje de rendimiento |
|-------------------------------|---------------------------|
| 1:1                           | 39,9%                     |
| 1:5                           | 75,1%                     |

Para el caso de ambos precursores de  $\text{PSP-4-PVP} \cdot (\text{AuCl}_3/\text{AgSO}_3\text{CF}_3)_n$ , en sus distintas relaciones molares, se puede observar la estrecha relación existente entre el precursor con la relación molar del polímero empleado. Para el caso de la relación molar 1:1 (I)<sub>p</sub>, se observa una morfología tipo espuma metálica, con presencia de poros en la superficie, [Fig 2(a)], mientras que para el caso de la relación molar 1:5 (II)<sub>p</sub> se observa una morfología mucho más densa e irregular en comparación con el producto pirolítico anterior [Fig. 2 (b)].

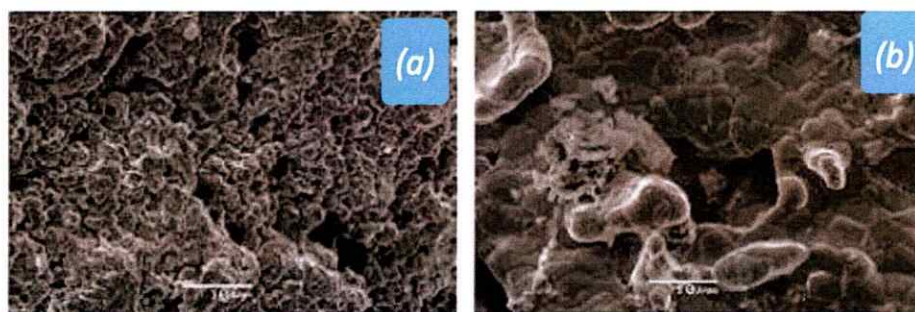


Fig 3: Imágenes SEM de los productos pirolizados (a)  $PSP-4-PVP \cdot (AuCl_3/AgSO_3CF_3)_n$  1:1 y (b)  $PSP-4-PVP \cdot (AuCl_3/AgSO_3CF_3)_n$  1:5.

A su vez, se realizó un análisis EDS para corroborar la presencia de ambos metales, siendo un resultado positivo para los productos pirolíticos de precursores  $PSP-4-PVP \cdot (AuCl_3/AgSO_3CF_3)_n$  en ambas relaciones molares. En la figura 3 se muestra una imagen SEM y su respectivo análisis EDS para el producto pirolítico  $PSP-4-PVP \cdot (AuCl_3/AgSO_3CF_3)_n$  1:1

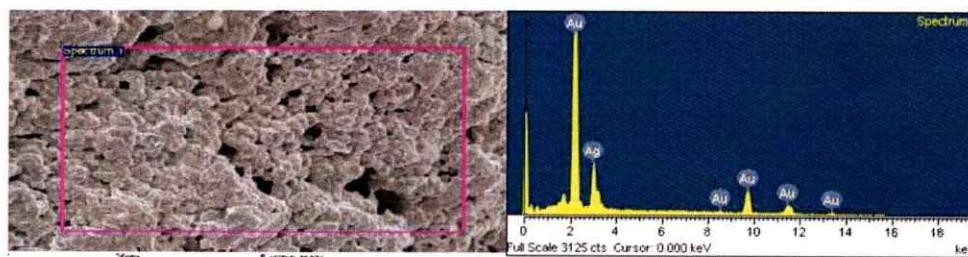
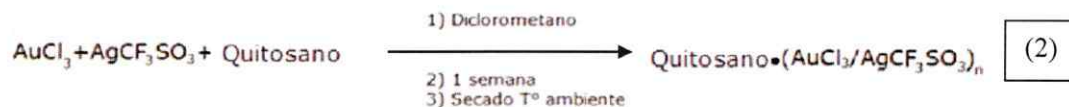


Fig 4: Imagen SEM y análisis EDS para el producto pirolizado  $PSP-4-PVP \cdot (AuCl_3/AgSO_3CF_3)_n$  1:1

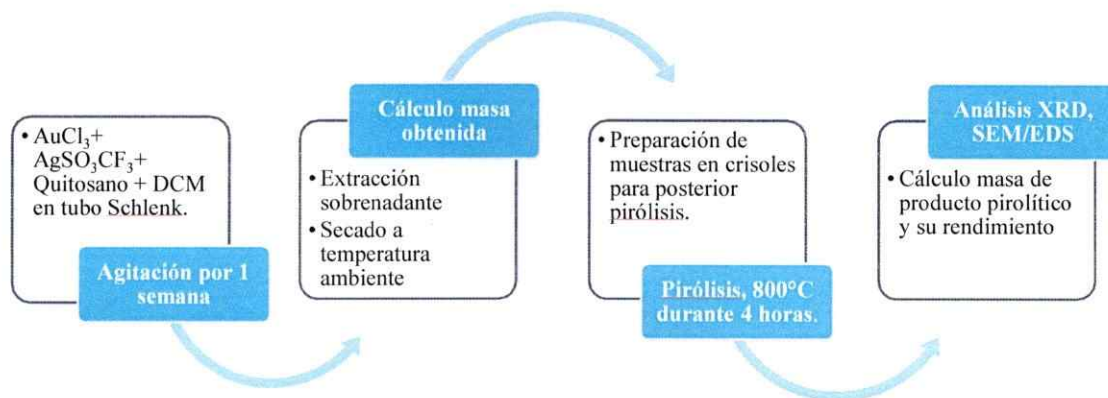
Según el análisis EDS, los porcentajes de Au y Ag en la muestra pirolizada obtenidos es de 63% y 37% respectivamente.

### 3.2.-Síntesis de Quitosano (AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> y resultados obtenidos.[16]

En la siguiente ecuación se representa la formación de los precursores de Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub>.



Para la síntesis de precursores con Quitosano, en sus distintas relaciones molares (1:1 y 1:5), se siguió el siguiente procedimiento:



Los rendimientos pirolíticos de los precursores Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub> en sus distintas relaciones molares fueron los siguientes:

| Relación molar metal/polímero | Porcentaje de rendimiento |
|-------------------------------|---------------------------|
| 1:1                           | 36,7%                     |
| 1:5                           | 80,4%                     |



Para el caso de los precursores de Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub> en sus distintas relaciones molares, es posible también observar una dependencia de la morfología con la relación molar metal/polímero del precursor. Para el caso de la relación molar 1:5 (IV)<sub>p</sub> se observa una morfología más compacta con respecto al producto pirolítico de relación molar 1:1(III)<sub>p</sub> [Fig.4 (c)].



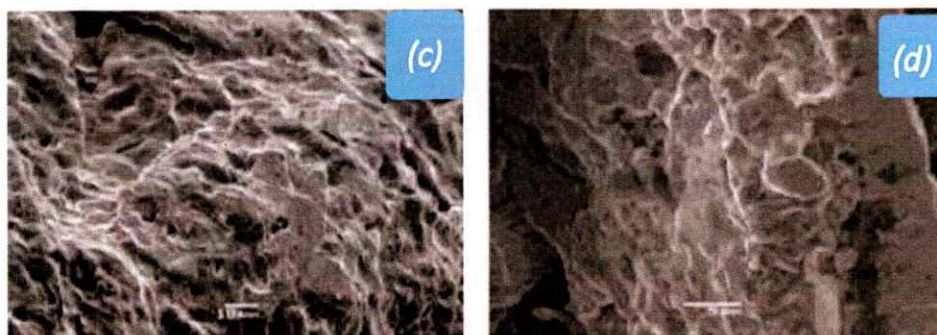


Fig 5: Imágenes SEM de (c) Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 1:1 y (d) Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 1:5.

A su vez, se realizó un análisis EDS para corroborar la presencia de ambos metales. A continuación, en la figura 5, se muestra una imagen SEM y su respectivo análisis EDS para el producto pirolítico de relación molar 1:1.

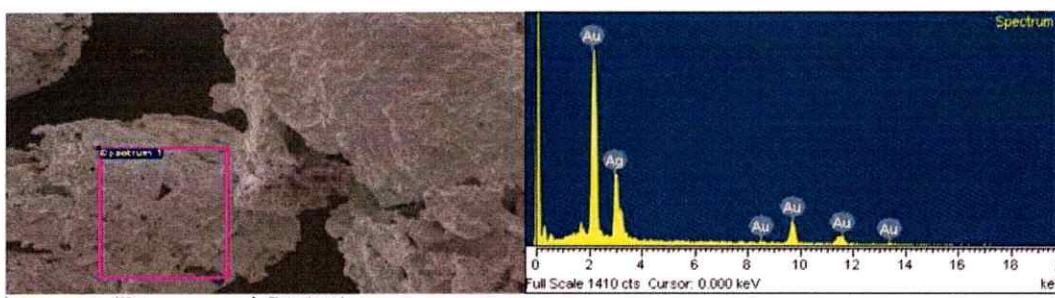


Fig 6: Imagen SEM y análisis EDS para el producto pirolítico Quitosano •(AuCl<sub>3</sub>/AgSO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 1:1

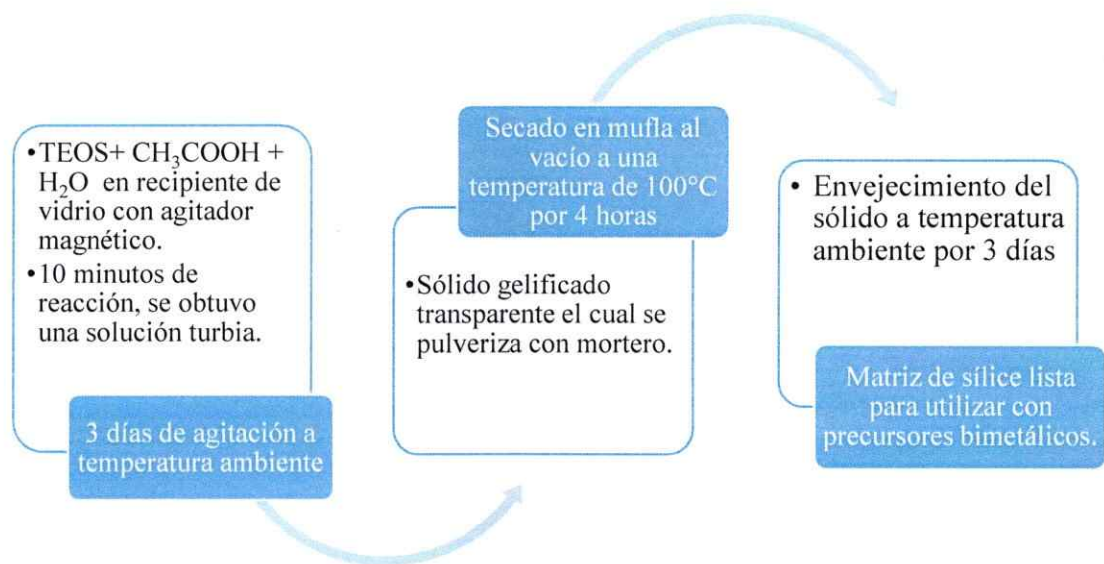
Según el análisis EDS, los porcentajes de Au y Ag en la muestra pirolizada presenta una composición de 55,24% y 44,76% respectivamente.

Para todos los productos pirolíticos se propone la formación de nanopartículas núcleo/coraza Au/Ag unidas entre sí para formar una superestructura 3D y estos mismos resultados se esperan

obtener al momento de la inclusión en matrices de SiO<sub>2</sub>. No se realizó el análisis TEM debido a la dureza de los productos, lo que podía haber provocado daños al microscopio.

### **3.3.- Preparación de precursor de Sílice por medio de un método Sol-Gel:**

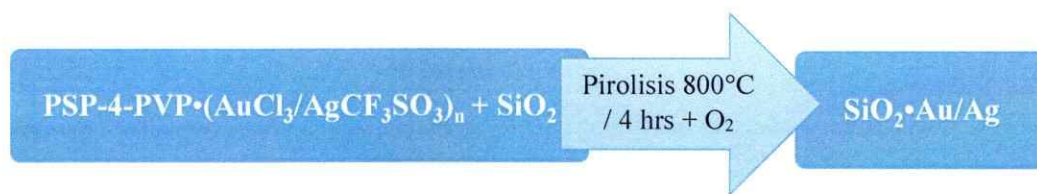
Para la preparación de la matriz de sílice se emplearon los reactivos TEOS, CH<sub>3</sub>COOH y H<sub>2</sub>O, en una relación molar 1:4:4 respectivamente [29]. Para que fuera efectiva la inclusión de los precursores bimetalicos, se consideró una relación molar precursor metálico:TEOS 1:10 y a partir de ello se realizaron los cálculos de las masas requeridas de cada uno de los reactivos; para su síntesis se siguió el siguiente procedimiento:



### 3.4.-Preparación de inclusión de materiales bimetálicos en matrices de sílice:

- 3.4.1.- Precursor PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 1:1 (V) y 1:5 (VI) incluido en matriz de SiO<sub>2</sub>:

Una representación del proceso se muestra en el siguiente esquema. Algunos de los productos, además del señalado en el esquema, son CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y probablemente óxidos de Cl y F.

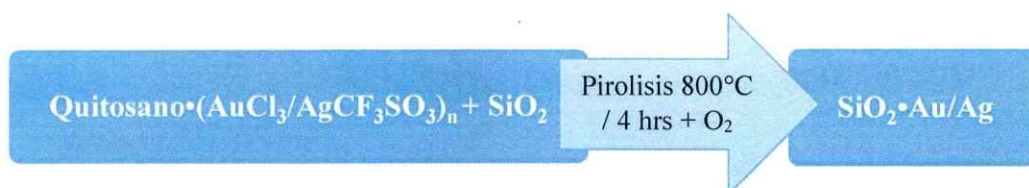


Una vez obtenido el precursor PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, en sus distintas relaciones molares, así como también el precursor de matriz de SiO<sub>2</sub>, se procedió a mezclar cada uno de los sólidos por separado, en un crisol de porcelana, con la matriz de SiO<sub>2</sub> según la relación precursor:SiO<sub>2</sub> establecida 1:10. Posteriormente se pirolizó a 800°C por un periodo de 4 horas en presencia de aire.



- **3.4.2.- Precursor Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 1:1 (VII) y 1:5 (VIII) incluido en matriz de SiO<sub>2</sub>:**

Una representación del proceso se muestra en el siguiente esquema. Algunos de los productos, además del señalado en el esquema, son CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y probablemente óxidos de Cl y F.



Al igual que el precursor de PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, los precursores de Quitosano, en sus distintas relaciones molares, así como también el precursor de matriz de SiO<sub>2</sub>, se procedió a mezclar cada uno de los sólidos por separado, en un crisol de porcelana, con la matriz de SiO<sub>2</sub> según la relación precursor: SiO<sub>2</sub> establecida 1:10. Posteriormente se pirolizó a 800°C por un periodo de 4 horas en presencia de aire.

## 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1.- Resultados y rendimientos:

Como fue mencionado anteriormente, fueron sintetizados 4 precursores PSP-4-PVP• $(\text{AuCl}_3/\text{AgCF}_3\text{SO}_3)_n \cdot \text{SiO}_2$ , y Quitosano• $(\text{AuCl}_3/\text{AgCF}_3\text{SO}_3)_n \cdot \text{SiO}_2$  en sus distintas relaciones molares. Para los productos pirolíticos (V)<sub>p</sub>, (VI)<sub>p</sub>, (VII)<sub>p</sub> y (VIII)<sub>p</sub>, se obtuvieron los siguientes porcentajes de rendimiento pirolítico: 29,07%, 54,98%, 39,91% y 52,60% respectivamente.

Posteriormente, se procedió a sus correspondientes caracterizaciones XRD, SEM/EDS, TEM, HRTEM.

### 4.2.- Caracterizaciones por Difracción de Rayos X de polvo:

#### • 4.2.1.- Caracterización XRD para productos pirolíticos de PSP-4-PVP• $(\text{AuCl}_3/\text{AgCF}_3\text{SO}_3)_n \cdot \text{SiO}_2$ 1:1 y 1:5:

La difracción de rayos X de polvo (XRD) de los productos pirolíticos obtenidos, a partir de PSP-4-PVP• $(\text{AuCl}_3/\text{AgCF}_3\text{SO}_3)_n \cdot \text{SiO}_2$  1:1 y 1:5, es consecuente con los planos de reflexión típicos de Au y Ag, al igual que de  $\text{SiO}_2$  en estado amorfo. La asignación de las señales de difracción obtenidas se efectuó mediante comparación con patrones característicos de Au, Ag y  $\text{SiO}_2$ . Ver figuras 7 y 8 y Tablas 1 y 2. Los valores específicos de  $2\theta$  se entregan en la tabla 1 y 2.

Para ambos productos pirolíticos se logra observar la obtención de las fases cristalinas de Au y Ag con señales muy agudas e intensas, mientras que para el caso de SiO<sub>2</sub> se puede observar una señal de baja intensidad y cristalinidad a 2θ 21,7° típico de SiO<sub>2</sub> amorfo [27]. Dado que las constantes de celdas de Au y Ag son similares [12, 30], es difícil establecer la presencia de los metales individuales. Sin embargo, como se verá más adelante la presencia inequívoca de Au y Ag se confirma por EDS.

Los valores de hkl son los mismos para Au y Ag ya que éstos son isoestructurales.

### Au/Ag•SiO<sub>2</sub> a partir de PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1

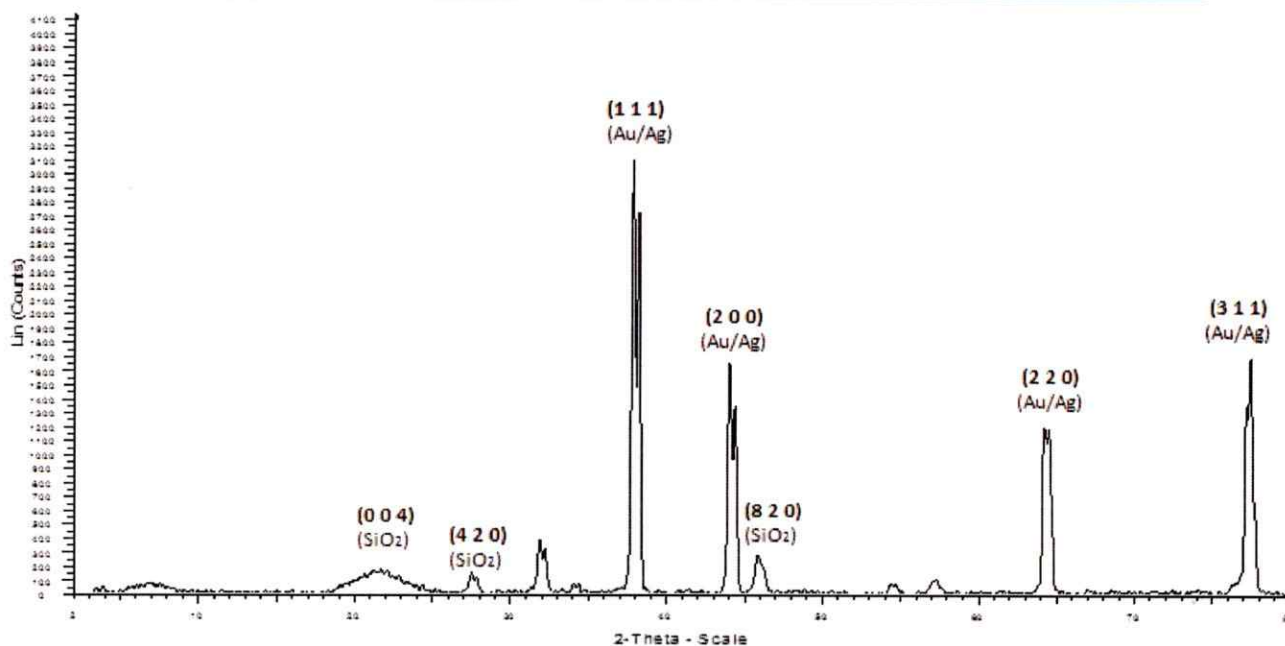


Fig 7: Patrón de difracción para la muestra PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1

Tabla 1: Valores  $2\theta$  para muestra  $(V)_n$  y patrones de Au, Ag y  $\text{SiO}_2$

| Au ( $2\theta$ ) | Ag ( $2\theta$ ) | $\text{SiO}_2$ ( $2\theta$ ) | Muestra ( $2\theta$ ) | hkl   |
|------------------|------------------|------------------------------|-----------------------|-------|
| 38,185           | 38,117           |                              | 38,011                | 111   |
| 44,393           | 44,279           |                              | 44,205                | 200   |
| 64,578           | 64,428           |                              | 64,452                | 220   |
| 77,549           | 77,475           |                              | 77,488                | 311   |
|                  |                  | 21,764                       | 21,457                | 0 0 4 |
|                  |                  | 27,492                       | 27,592                | 420   |
|                  |                  | 46,299                       | 45,967                | 820   |

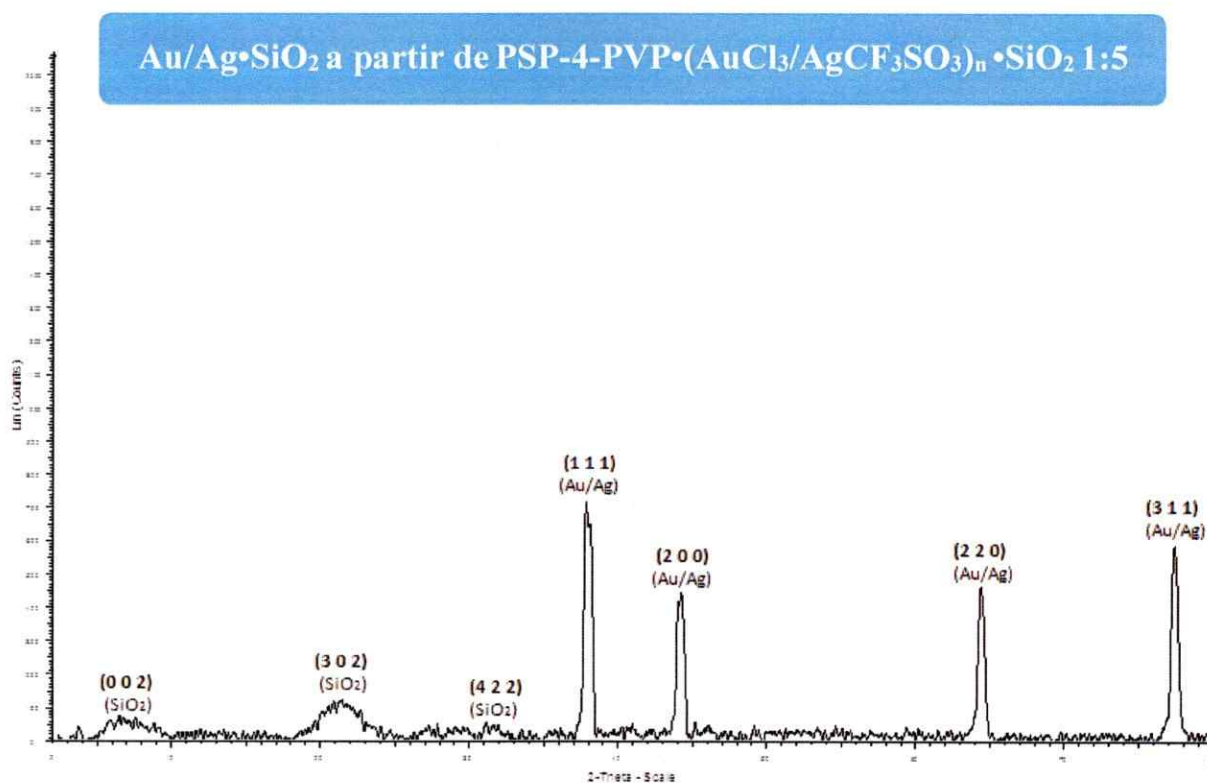


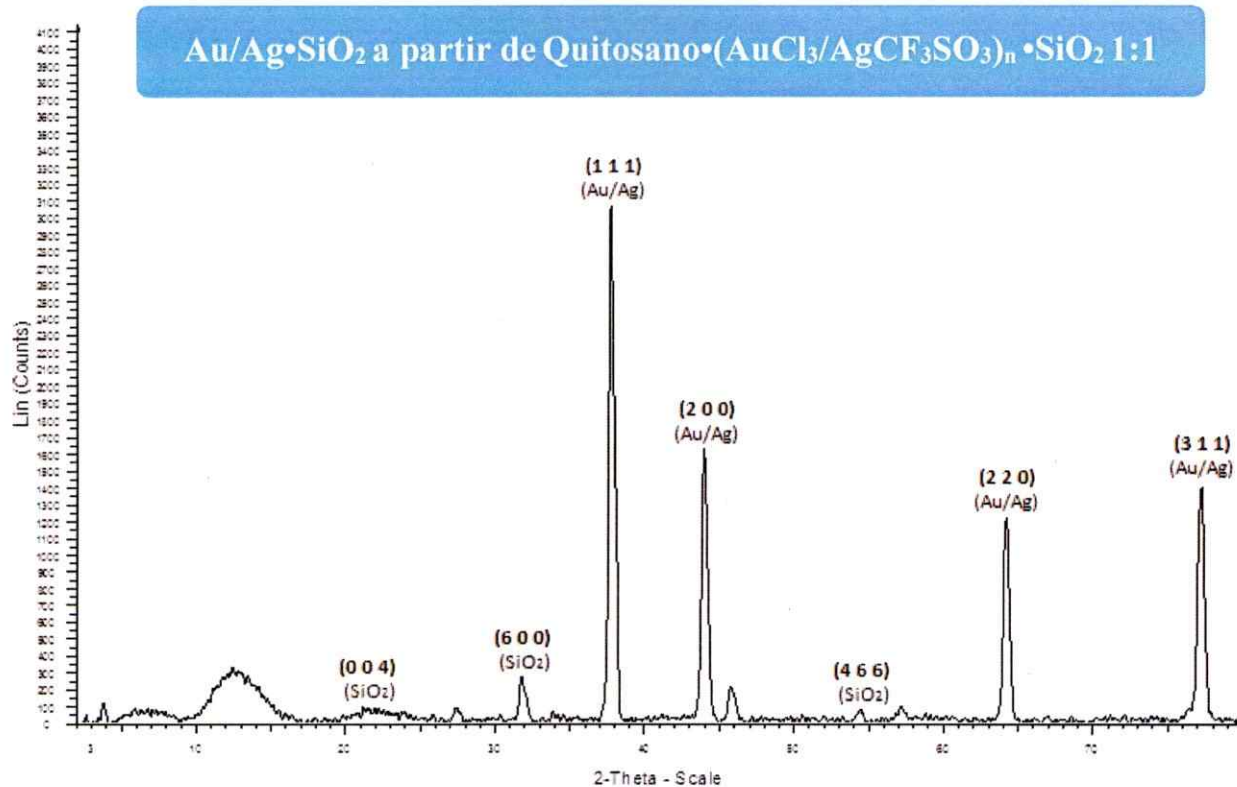
Fig 8: Patrón de difracción para la muestra PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:5

Tabla 2: Valores  $2\theta$  para muestra (VI)<sub>p</sub> y patrones de Au, Ag y SiO<sub>2</sub>

| Au (2θ) | Ag (2θ) | SiO <sub>2</sub> (2θ) | Muestra (2θ) | hkl  |
|---------|---------|-----------------------|--------------|------|
| 38,185  | 38,117  |                       | 37,794       | 111  |
| 44,393  | 44,279  |                       | 43,984       | 200  |
| 64,578  | 64,428  |                       | 64,886       | 220  |
| 77,549  | 77,475  |                       | 77,63        | 311  |
|         |         | 6,987                 | 7,011        | 20 0 |
|         |         | 21,889                | 21,91        | 302  |
|         |         | 31,663                | 31,937       | 422  |

• **4.2.2 Caracterización XRD para productos pirolíticos de Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1 y 1:5:**

Para ambos productos pirolíticos, se logra observar la obtención de las fases cristalinas de Au y Ag con señales muy agudas e intensas, haciendo muy difícil la detección de ambos metales en la muestra. Así también, se puede observar una señal de baja intensidad y cristalinidad para SiO<sub>2</sub>, determinando un estado amorfo de la matriz de sílice. *Ver figuras 9 y 10 y Tablas 3 y 4.*



*Fig 9: Patrón de difracción para la muestra Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1*

*Tabla 3: Valores 2  $\theta$  para muestra (VII)<sub>p</sub> y patrones de Au, Ag y SiO<sub>2</sub>*

| Au (2 $\theta$ ) | Ag (2 $\theta$ ) | SiO <sub>2</sub> (2 $\theta$ ) | Muestra (2 $\theta$ ) | hkl   |
|------------------|------------------|--------------------------------|-----------------------|-------|
| 38,185           | 38,117           |                                | 37,762                | 111   |
| 44,393           | 44,279           |                                | 43,979                | 200   |
| 64,578           | 64,428           |                                | 64,262                | 220   |
| 77,549           | 77,475           |                                | 77,307                | 311   |
|                  |                  | 21,764                         | 21,28                 | 0 0 4 |
|                  |                  | 31,336                         | 31,776                | 600   |
|                  |                  | 54,399                         | 54,44                 | 466   |

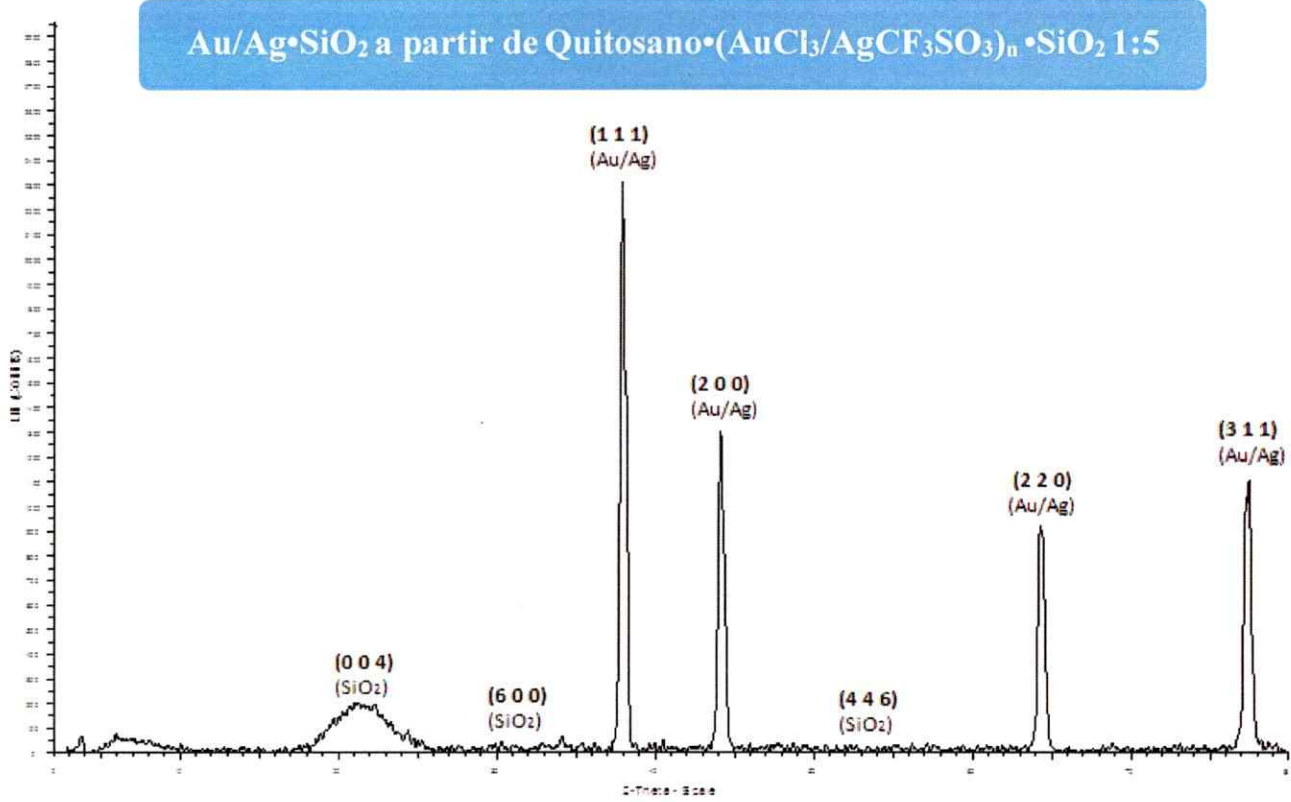


Fig 10: Patrón de difracción para la muestra Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:5

Tabla 4: Valores 2 θ para muestra (VIII)<sub>p</sub> y patrones de Au, Ag y SiO<sub>2</sub>

| Au (2θ) | Ag (2θ) | SiO <sub>2</sub> (2θ) | Muestra (2θ) | hkl   |
|---------|---------|-----------------------|--------------|-------|
| 38,185  | 38,117  |                       | 38,115       | 111   |
| 44,393  | 44,279  |                       | 44,299       | 200   |
| 64,578  | 64,428  |                       | 64,443       | 220   |
| 77,549  | 77,475  |                       | 77,397       | 311   |
|         |         | 21,764                | 22,253       | 0 0 4 |
|         |         | 31,336                | 30,979       | 600   |
|         |         | 54,399                | 53,441       | 466   |

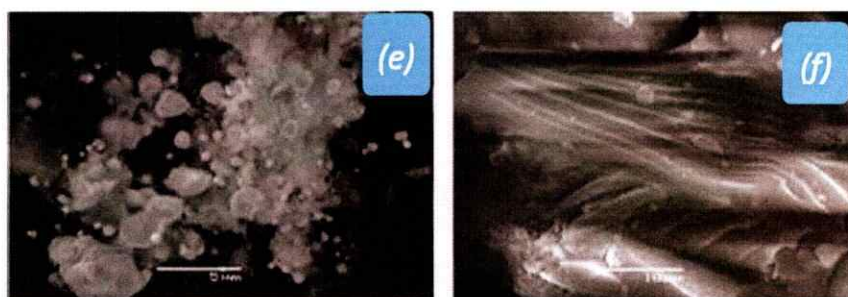


### **4.3.- Caracterización por Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS)**

Mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM) se determinó la morfología de cada uno de los productos pirolíticos y del análisis EDS fue posible determinar la presencia de ambos metales nanoparticulados, además de la presencia de Si y O. En general, para cada muestra pirolizada, se observa una dependencia de la morfología con la relación metal/polímero.

- **4.3.1.- Caracterización SEM/EDS para PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1 y 1:5.**

Para los casos de ambos precursores de PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub>, en sus distintas relaciones molares, se pudo observar la estrecha relación molar metal/polímero existente entre el precursor metálico y SiO<sub>2</sub>. Para la muestra (V)<sub>p</sub> [Fig.11 (e)] se puede observar una morfología amorfa tipo granos separados, de superficie irregular con pequeños poros, mientras que la muestra (VI)<sub>p</sub> [Fig.11 (f)] se puede apreciar una morfología mucho más compacta y regular que cuenta con zonas laminares, en comparación con el producto pirolítico anterior.



*Fig 11: Imágenes SEM de (e) PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1 y (f) PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:5*



A su vez, se realizó un análisis EDS para corroborar la presencia de ambos metales y de la matriz de sílice. Para la muestra (V)<sub>p</sub> se observa la presencia de Au, Ag y Si, mientras que para (VI)<sub>p</sub> solo se observa la presencia de SiO<sub>2</sub>. Ver figuras 12 y 13.

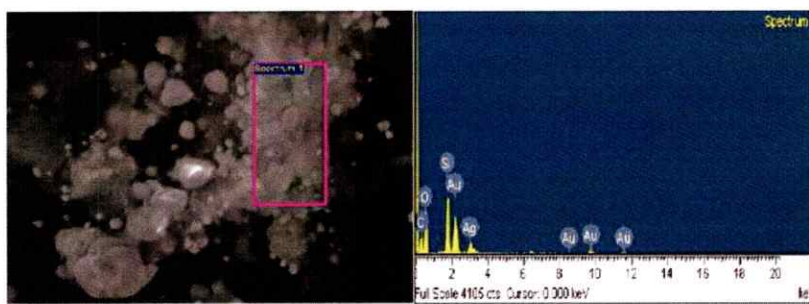


Fig 12: Imagen SEM y análisis EDS de la muestra PSP-4-PVP(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1

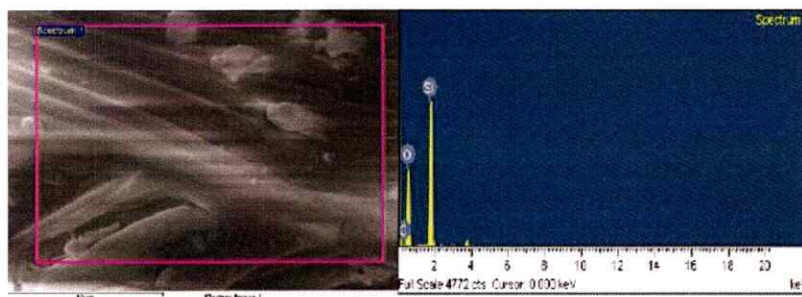


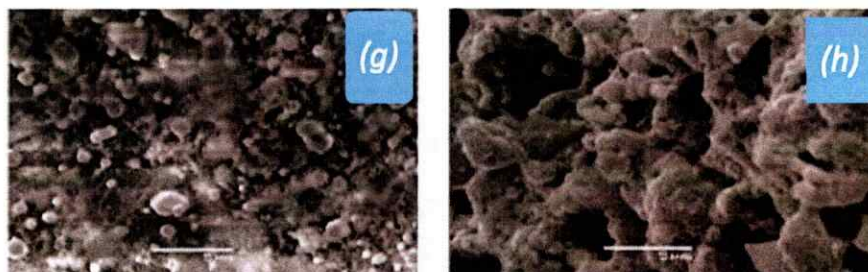
Fig 13: Imagen SEM y análisis EDS de la muestra PSP-4-PVP(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:5

En la figura 13 se puede apreciar el resultado del análisis EDS que determina solo la presencia de Si y O sin poder determinar la existencia de los metales Au y Ag.

Según el análisis EDS de la muestra (V)<sub>p</sub>, los porcentajes de Au, Ag, Si y O son 2,6%, 1,6%, 7,2% y 53% respectivamente, mientras que los porcentajes de la muestra (VI)<sub>p</sub> de Si y O son 22,8% y 69,7% respectivamente.

- **4.3.2.- Caracterización SEM/EDS para Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1 y 1:5.**

Para el caso de los precursores de Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> en sus distintas relaciones molares, es posible observar una gran dependencia de la morfología con la relación molar metal/polímero y el conjunto, con la relación molar de la matriz. En la muestra (VII)<sub>p</sub> [Fig.14 (g)] se observa una morfología del tipo granos separados, amorfa e irregular, mientras que para el caso de la muestra (VIII)<sub>p</sub> [Fig.14 (h)], se logra apreciar una morfología porosa e irregular.



*Fig 14: Imágenes SEM de (g) Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1 y (h) Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub>*

*1:5*

A su vez, se realizó un análisis EDS para corroborar la presencia de ambos metales y de la matriz de sílice. *Ver figuras 15 y 16.*

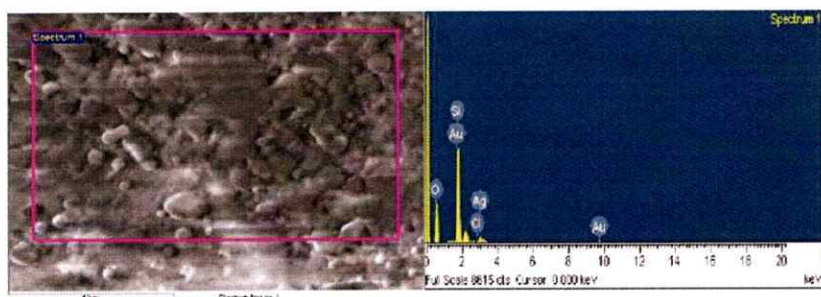


Fig 15: Imagen SEM y análisis EDS de la muestra  $Quitosano \cdot (AuCl_3/AgCF_3SO_3)_n \cdot SiO_2$  1:1

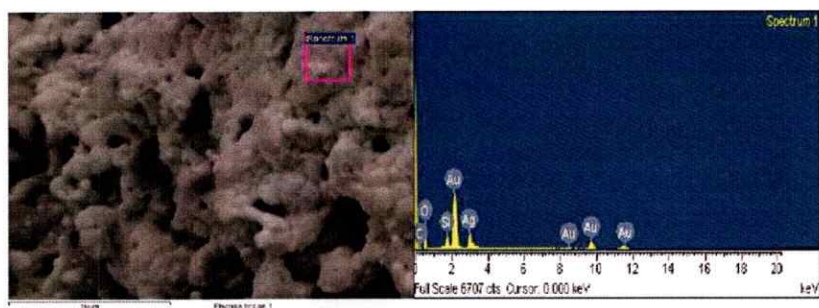


Fig 16: Imagen SEM y análisis EDS de la muestra  $Quitosano \cdot (AuCl_3/AgCF_3SO_3)_n \cdot SiO_2$  1:5

Según el análisis EDS de la muestra (VII)<sub>p</sub>, los porcentajes de Au, Ag, Si y O son 1,83%, 1,28%, 22,36% y 69,53% respectivamente, mientras que los porcentajes de la muestra (VIII)<sub>p</sub> de Au, Ag, Si y O son 16,4%, 9,7%, 6,1% y 58,9% respectivamente.

A continuación, se presenta una tabla resumen con las morfologías obtenidas de cada una de las muestras de relaciones molares polímero/metal.

**Tabla 5: Resumen de morfologías encontradas en cada una de las muestras analizadas**

| Muestra             | Morfología                   |
|---------------------|------------------------------|
| (V) <sub>p</sub>    | Granos separados e irregular |
| (VI) <sub>p</sub>   | Laminar compacta             |
| (VII) <sub>p</sub>  | Granos separados e irregular |
| (VIII) <sub>p</sub> | Porosa e irregular           |

#### **4.4.- Caracterización por Microscopía electrónica de Transmisión (TEM)**

Mediante la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se determinaron los tamaños de cada uno de los productos pirolíticos. Con dicha caracterización se pudo confirmar la estructura amorfa de la matriz de SiO<sub>2</sub>, la cual ya se identificaba en los análisis de XRD.

- **4.4.1 Caracterización TEM para PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1 y 1:5:**

Para el caso de los precursores de PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> en sus distintas relaciones molares, 1:1 y 1:5, se puede observar una estructura amorfa de la matriz de sílice y un conjunto aglomerado de las nanopartículas bimetalicas Au/Ag dispersas en la superficie.



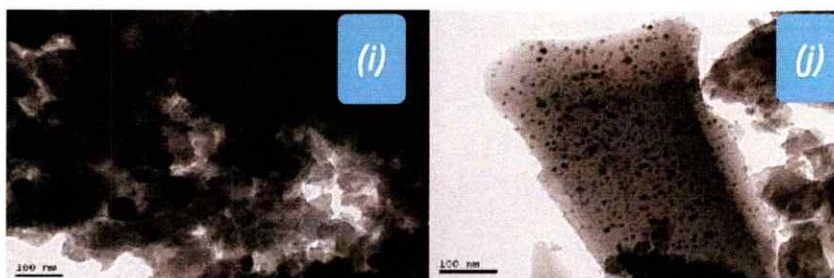


Fig 17: Imágenes TEM de (i)  $PSP-4-PVP \cdot (AuCl_3/AgCF_3SO_3)_n \cdot SiO_2 1:1$  y (j)  $PSP-4-PVP \cdot (AuCl_3/AgCF_3SO_3)_n \cdot SiO_2 1:5$

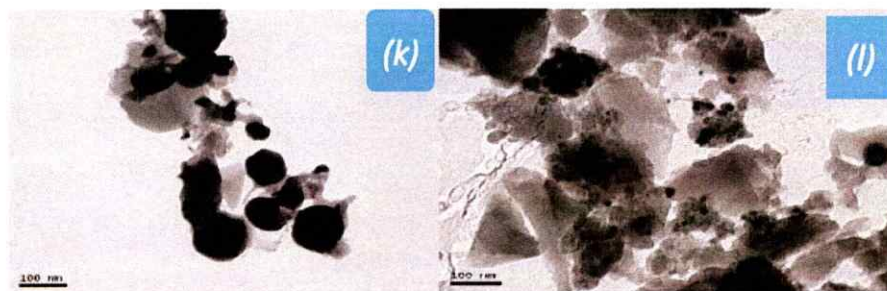
Para el caso de la muestra  $(V)_p$  [Fig.17 (i)], se puede observar una gran aglomeración en las zonas oscuras y una zona amorfa de color gris, las cuales corresponden a nanopartículas Au/Ag y matriz  $SiO_2$  respectivamente.

Para el caso de la muestra  $(VI)_p$  [Fig.17 (j)], en comparación con la muestra  $(V)_p$ , si se puede observar de mejor manera las distintas fases cristalinas tanto de la matriz de sílice como de las nanopartículas bimetálicas, observándose la inclusión de ellas en la matriz. La apreciación de ambas fases se debe a que están estrechamente relacionadas con la proporción molar precursor metal-polímero y de éstos últimos con la matriz de sílice, en este caso, al aumentar la relación molar precursor metal/polímero, el tamaño de las nanopartículas bimetálicas disminuyen y no se encuentran aglomeradas, por lo que pueden ser apreciadas de mejor forma.

A partir de los resultados obtenidos de la muestra  $(VI)_p$ , se realizó un histograma el cual se puede apreciar en el *Apéndice 1*.

- **4.4.2 Caracterización TEM para Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1 y 1:5:**

Para el caso de los precursores de Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> en sus distintas relaciones molares, al igual que con el polímero PSP-4-PVP, se puede observar una estructura amorfa de la matriz de sílice y un conjunto aglomerado de las nanopartículas bimetálicas Au/Ag dispersas en la superficie.



*Fig 18: Imágenes TEM de (k) Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1 y (l) Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub>*

*1:5*

Para el caso de la muestra (VII)<sub>p</sub> [Fig.18 (k)], se puede observar dos grandes conjuntos, el primero (zonas oscuras) corresponden a las nanopartículas bimetálicas con estructuras irregulares siendo algunas de mayor tamaño que otras (Muestra (VII)<sub>p</sub> con nanopartículas de 86, 2 y 106,8 nm y muestra (VIII)<sub>p</sub> con nanopartículas de 84, 15 y 315,7 nm), mientras que el segundo conjunto (zonas claras) corresponden a la matriz de sílice con una estructura igualmente irregular como las nanopartículas bimetálicas. Se logra apreciar que las nanopartículas bimetálicas Au/Ag no se distinguen.

Para el caso de la muestra (VIII)<sub>p</sub> [Fig.18 (l)], se puede apreciar de manera más óptima las nanopartículas bimetálicas y la matriz de sílice. Las primeras se encuentran en pequeñas

aglomeraciones (zonas oscuras) tanto alrededor como incluidas en la matriz de sílice (zonas claras), la cual se encuentra compacta y de formas irregulares en la superficie. Nuevamente, la apreciación de ambas fases se debe a que están estrechamente relacionadas con la proporción molar precursor metálico-polímero y de éstos últimos con la matriz de sílice, en este caso, al aumentar la relación molar precursor metálico/polímero, el tamaño de las nanopartículas bimetálicas disminuyen y no se encuentran aglomeradas, por lo que pueden ser apreciadas de mejor forma.

A continuación, se presenta una tabla resumen con los rangos de tamaño promedio obtenidos de cada una de las muestras.

**Tabla 6: Resumen de rangos de tamaño (nm) en cada una de las muestras analizadas**

| Muestra             | Rango de tamaño de NP's (nm) |
|---------------------|------------------------------|
| (V) <sub>p</sub>    | 36-44                        |
| (VI) <sub>p</sub>   | 5-14                         |
| (VII) <sub>p</sub>  | 86-106                       |
| (VIII) <sub>p</sub> | 84-315                       |

#### **4.5.- Caracterización por Microscopía electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).**

Mediante la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se logró corroborar, con mayor exactitud la presencia de los metales y matriz de sílice, tamaño de las nanopartículas y el posible tipo de estructura para las nanopartículas bimetálicas. Para la determinación de la composición de la matriz y de las nanopartículas, se realizó un análisis EDS de zonas específicas.

- **4.5.1.- Caracterización HRTEM para PSP-4-PVP •(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> • SiO<sub>2</sub> 1:1 y 1:5.**

Para el caso de los precursores de PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> •SiO<sub>2</sub> en sus distintas relaciones molares, se logró observar nanopartículas incluidas del tipo Au o Ag o Au/Ag (zonas oscuras) en la matriz de sílice (zonas grises), además se logra observar con claridad la estructura esférica que poseen las nanopartículas bimetálicas, mientras que la matriz de sílice se observa como zonas grises.

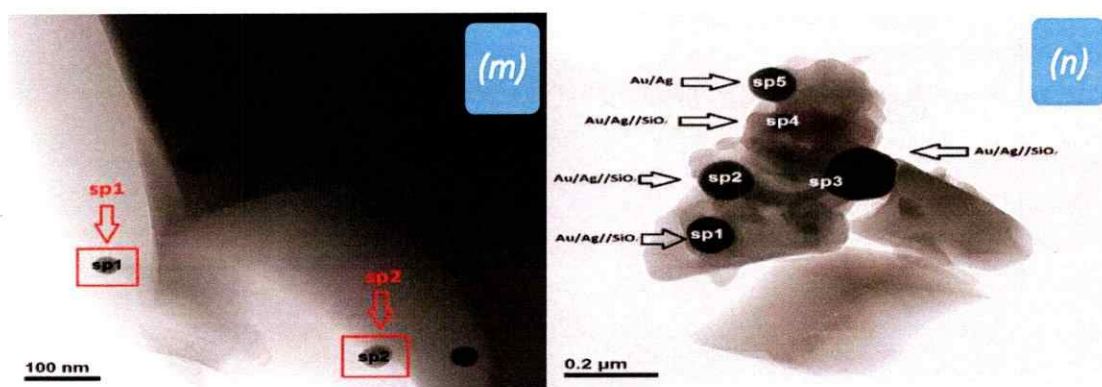


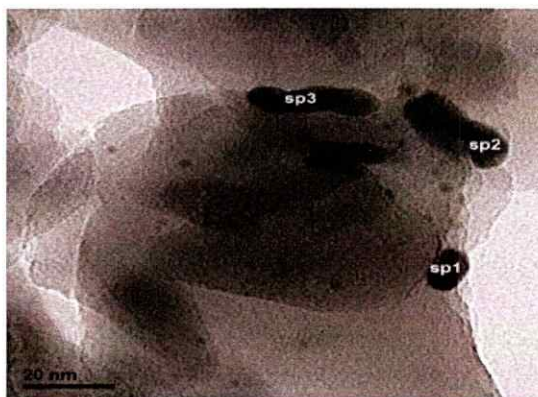
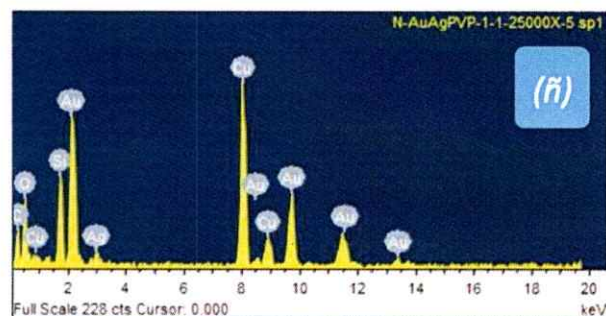
Fig 19: Imágenes HRTEM de PSP-4-PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> •SiO<sub>2</sub> 1:1

A continuación, en la tabla 7 se muestran los resultados del análisis EDS realizado a las zonas marcadas en rojo de la figura 19. También en otra zona se observa un resultado similar. En la figura 19 (n) se muestran varias zonas con Au/Ag//SiO<sub>2</sub> y solo una con la presencia aislada de Au/Ag. Ver apéndice 2.



**Tabla 7: Resultados análisis EDS de zonas analizadas con imagen representativa de sp1 (ñ)**

| Zona analizada | Elemento | %     |
|----------------|----------|-------|
| sp1            | Au       | 23,57 |
|                | Ag       | 3,77  |
|                | Si       | 24,72 |
|                | O        | 47,94 |
| sp2            | Au       | 28,69 |
|                | Ag       | 3,07  |
|                | Si       | 27,55 |
|                | O        | 40,68 |

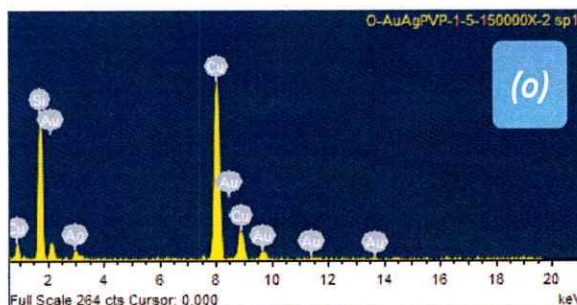


**Fig 20: Imagen HRTEM de  $PSP-4-PVP \cdot (AuCl_3/AgCF_3SO_3)_n \cdot SiO_2 1:5$**

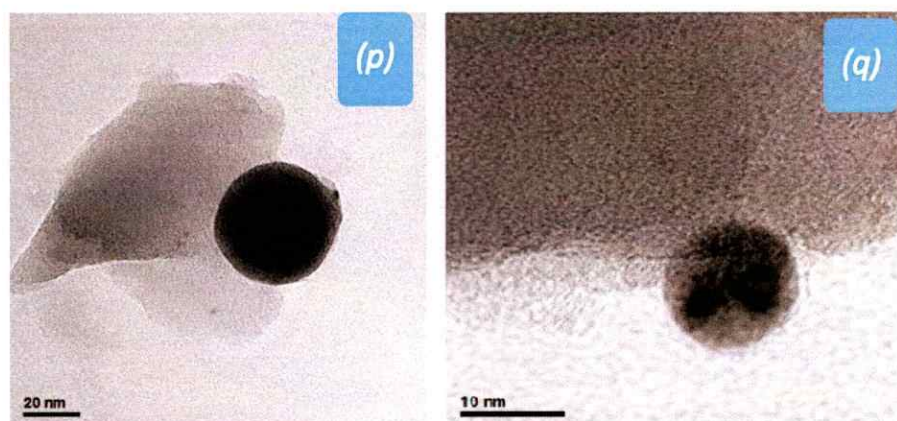
A continuación, en la tabla 8 se muestran los resultados del análisis EDS realizado a las zonas marcadas de la figura 20.

**Tabla 8: Resultados análisis EDS de zonas analizadas con imagen representativa de sp1 (o).**

| Zona analizada | Elemento | %     |
|----------------|----------|-------|
| sp1            | Au       | 2,19  |
|                | Ag       | 2,02  |
|                | Si       | 35,97 |
|                | O        | 59,81 |
| sp2            | Au       | 2,05  |
|                | Ag       | 4,98  |
|                | Si       | 33,93 |
|                | O        | 59,03 |
| sp3            | Au       | 1,4   |
|                | Ag       | 0,91  |
|                | Si       | 33,29 |
|                | O        | 64,4  |



Para cada una de las muestras, en sus distintas relaciones molares, se logró corroborar la presencia de nanopartículas bimetálicas Au/Ag incluidas en la matriz de sílice, las cuales no habían podido ser determinadas completamente en el análisis SEM/EDS, además de demostrar una inclusión efectiva. Para el caso de la muestra (V)<sub>p</sub>, el tamaño aproximado de las nanopartículas bimetálicas es de 44 nm, mientras que para el caso de la muestra (VI)<sub>p</sub>, el tamaño aproximado es de 12 nm, con lo que se sugiere que a medida que aumenta la relación molar precursor metálico-polímero y de éstas con la matriz de sílice, disminuyen su tamaño. Una imagen más detallada se muestra en la figura 21, aun cuando no se pueden asignar las separaciones interplanares de Au y Ag por tener la misma estructura.



*Fig 21: Imágenes HRTEM para (p)  $PSP-4-PVP \cdot (AuCl_3/AgCF_3SO_3)_n \cdot SiO_2$  1:1 y (q)  $PSP-4-PVP \cdot (AuCl_3/AgCF_3SO_3)_n \cdot SiO_2$  1:5*

- **4.5.2.- Caracterización HRTEM para Quitosano  $\cdot (AuCl_3/AgCF_3SO_3)_n \cdot SiO_2$  1:1 y 1:5.**

Para el caso de los precursores de Quitosano  $\cdot (AuCl_3/AgCF_3SO_3)_n \cdot SiO_2$  en sus distintas relaciones molares, se logró observar nanopartículas del tipo Au/Ag incluidas en la matriz de sílice, como también se pueden observar nanopartículas alrededor de la matriz tanto del tipo bimetálicas como monometálicas. Además, se logra observar específicamente, la estructura esférica que poseen las nanopartículas bimetálicas, mientras que la matriz de sílice se observa como una zona extensa gris.

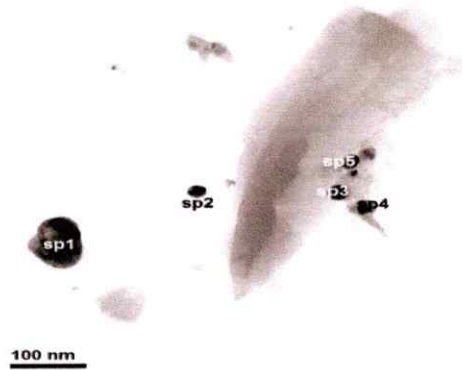
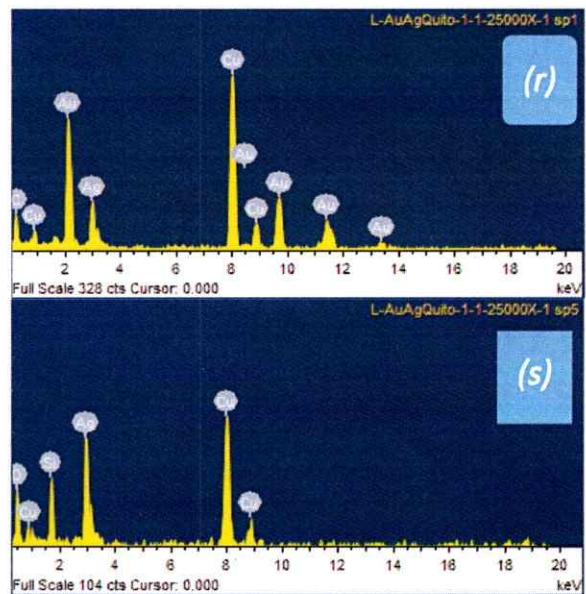


Fig 22: Imagen HRTEM de Qitosano\*(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1

A continuación, en la tabla 9 se muestran los resultados del análisis EDS realizado a las zonas marcadas de la figura 22.

Tabla 9: Resultados análisis EDS de zonas analizadas con imágenes representativas de sp1 (r) y sp3(s).

| Zona analizada | Elemento | %     |
|----------------|----------|-------|
| sp1            | Au       | 65,08 |
|                | Ag       | 34,92 |
| sp2            | Au       | 74,96 |
|                | Ag       | 25,04 |
| sp3            | Ag       | 73,35 |
|                | Si       | 7,78  |
|                | O        | 18,87 |
| sp4            | Ag       | 100   |
| sp5            | Ag       | 32,37 |
|                | Si       | 24,61 |
|                | O        | 43,02 |





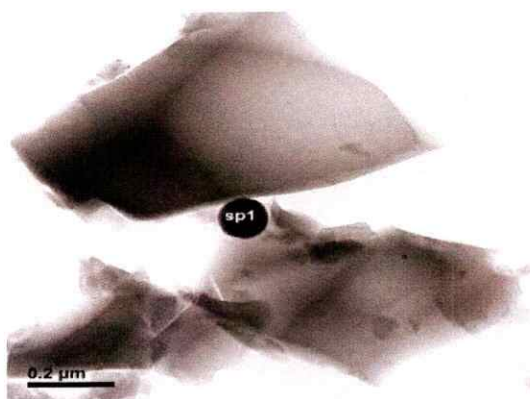
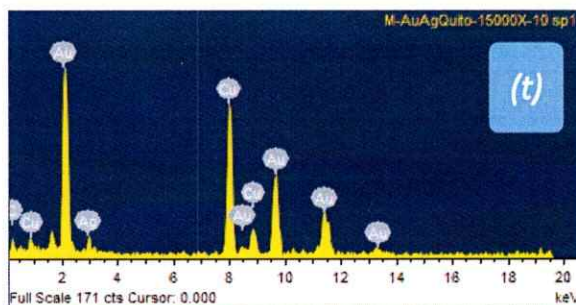


Fig 23: Imagen HRTEM de Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:5.

A continuación, en la tabla 10 se muestran los resultados del análisis EDS realizado a la zona marcada de la figura 23.

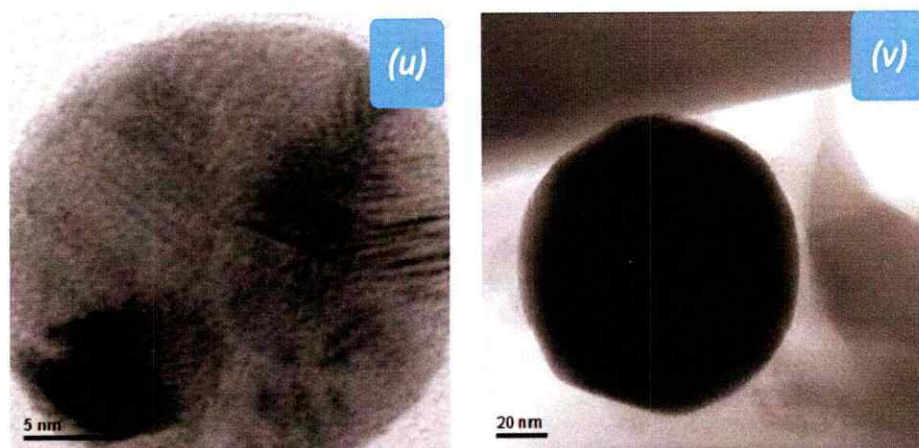
Tabla 10: Resultados análisis EDS de la zona analizada con imagen representativa de sp1 (t).

| Zona analizada | Elemento | %     |
|----------------|----------|-------|
| sp1            | Au       | 89,47 |
|                | Ag       | 10,53 |



Para cada una de las muestras, en sus distintas relaciones molares, se logró corroborar la presencia de nanopartículas bimetálicas Au/Ag y de la matriz de sílice, algunas de éstas nanopartículas se encontraban incluidas en la matriz de sílice, mientras que otras se encontraban aisladas o alrededor de la matriz, tal como fue corroborado por los análisis TEM donde se observó un conjunto aglomerado y de estructura irregular. Para el caso de la muestra (VII)<sub>p</sub>, el tamaño aproximado de

las nanopartículas bimetálicas es de los 34 nm, mientras que para el caso de la muestra (VIII)<sub>p</sub>, el tamaño aproximado es de 108 nm. La variedad de nanopartículas, además de Au/Ag//SiO<sub>2</sub> que se observa en algunos productos es un comportamiento típico y usual en métodos térmicos de obtención de nanopartículas. Una imagen más detallada se muestra en la figura 24, aun cuando no se pueden asignar las separaciones interplanares de Au y Ag por tener la misma estructura.



*Fig 24: Imágenes HRTEM para (p) Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1 y (q) Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:5.*

Un resumen de los productos encontrados para los 4 precursores por HRTEM se muestran en la tabla 11.

*Tabla 11: Resumen de productos pirolíticos encontrados de las distintas muestras analizadas por HRTEM.*

| Muestra             | Tipo de estructuras encontradas |
|---------------------|---------------------------------|
| (V) <sub>p</sub>    | Au/Ag•SiO <sub>2</sub>          |
|                     | Au/Ag                           |
| (VI) <sub>p</sub>   | Au/Ag•SiO <sub>2</sub>          |
| (VII) <sub>p</sub>  | Au/Ag                           |
|                     | Ag/SiO <sub>2</sub>             |
|                     | Ag <sup>o</sup>                 |
| (VIII) <sub>p</sub> | Au/Ag                           |

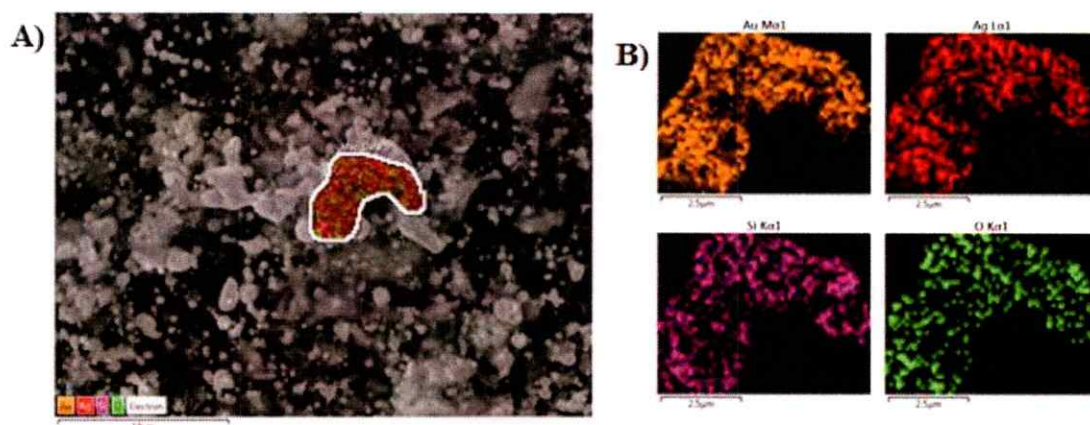
**4.6.- Distribución de elementos en zonas específicas por SEM/EDS:**

A partir de un estudio de distribución de elementos realizados a las muestras (V)<sub>p</sub>, (VI)<sub>p</sub>, (VII)<sub>p</sub> y (VIII)<sub>p</sub>, a partir del análisis SEM/EDS realizado, se pudo determinar la presencia de cada uno de los elementos en distintos porcentajes de concentración.

- **4.6.1.- Caracterización de distribución de elementos en zonas específicas para PSP-4-PVP •(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> • SiO<sub>2</sub> 1:1 y 1:5.**

Para el caso de las muestras de PSP-4-PVP •(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> • SiO<sub>2</sub> en sus distintas relaciones molares, se logra observar la presencia de los cuatro elementos. Las zonas analizadas cuentan con distintas concentraciones de cada uno de los elementos, siendo en algunos casos mayor concentración de uno de ellos, denotando la posible presencia de nanopartículas aisladas de los metales correspondientes en la matriz de sílice, como también se pueden observar concentraciones altas de ambos metales, lo cual da la posibilidad de encontrar nanopartículas bimetálicas.

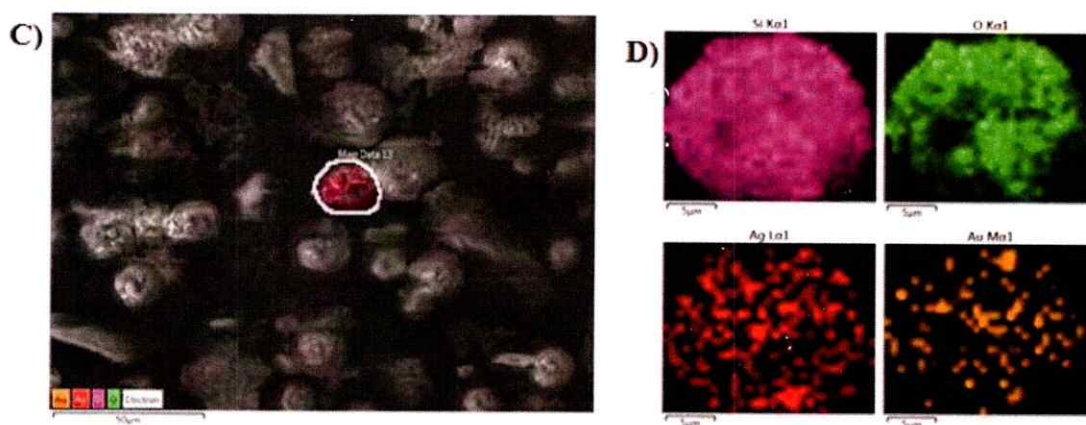
Para la muestra (V)<sub>p</sub> se puede observar una distribución similar de Au y Ag, corroborando de esa manera la existencia de nanopartículas bimetalicas incluidas en la matriz de SiO<sub>2</sub> como también, algunas aisladas.



*Fig. 25: Distribución de elementos en una zona específica para Au/Ag•SiO<sub>2</sub> obtenidas de PSP-4-PVP •(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1, A) Distribución general de muestra analizada y B) Distribución específica para Au, Ag, Si y O.*



Para la muestra (VI)<sub>p</sub> se puede observar la presencia de los cuatro elementos, al igual que para la muestra (V)<sub>p</sub>, con la diferencia que para el caso de Si y O, se logra observar una mayor concentración de dichos elementos, mientras que, para Au y Ag, la concentración es mucho menor y más dispersa en la superficie analizada. Se logra apreciar la coincidencia de algunas concentraciones de Au y Ag, por lo que se puede corroborar la existencia de nanopartículas bimetalicas del tipo Au/Ag incluidas en la matriz de sílice.



*Fig 26: Distribución de elementos en una zona específica para Au/Ag•SiO<sub>2</sub> obtenidas de PSP-4-PVP •(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:5, C) Distribución general de muestra analizada y D) Distribución específica para Au, Ag, Si y O.*

- **4.6.2.-Caracterización de distribución de elementos en zonas específicas para Quitosano •(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> • SiO<sub>2</sub> 1:1 y 1:5.**

Para el caso de las muestras de Quitosano •(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> • SiO<sub>2</sub> en sus distintas relaciones molares, se logra observar la presencia de los cuatro elementos. Las zonas analizadas cuentan con distintas concentraciones de cada uno de los elementos, algunos casos muestran una mayor concentración como en otros casos se logra observar un color difuso debido a su baja o nula concentración, ya sea de Au, Ag, Si u O.

Para la muestra (VII)<sub>p</sub>, se puede observar una amplia distribución de los elementos en la superficie, siendo Si y O los mayoritarios, mientras que tanto Au como Ag se encuentran en altas concentraciones, pero en menor cantidad relativa. La distribución de los últimos no siempre concuerda entre ellos, donde en algunas zonas se encuentran nanopartículas Ag o Au aisladas en altas concentraciones y esto también sucede con Si y O, con lo cual se puede corroborar que no solo hay nanopartículas bimetálicas incluidas en la matriz de sílice, sino que se encuentran aisladas, ya sea, alrededor de la matriz o completamente aisladas, tanto bimetálicas como monometálicas.

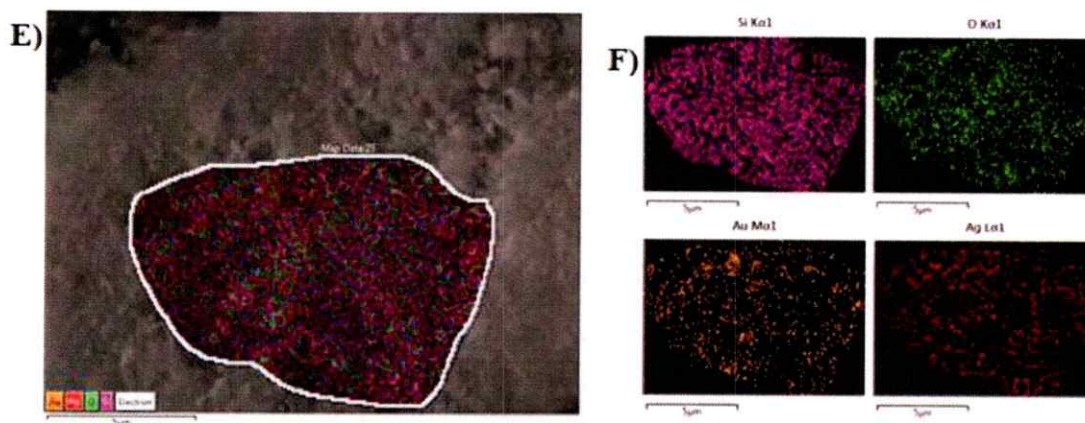
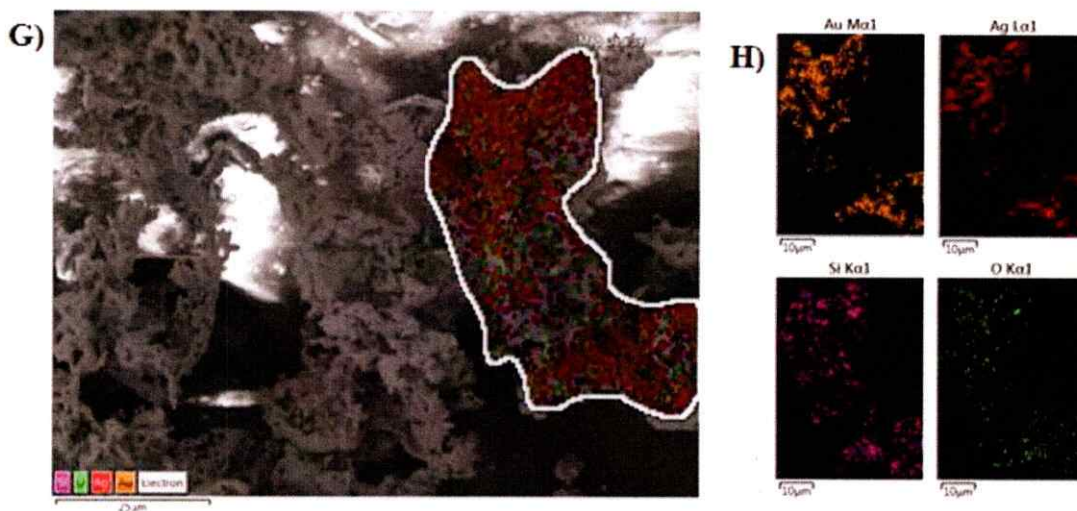


Fig. 27: Distribución de elementos en una zona específica para Au/Ag• SiO<sub>2</sub> obtenidas de Quitosano •(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> • SiO<sub>2</sub> 1:1, E) Distribución general de muestra analizada y F) Distribución específica para Au, Ag, Si y O.

Para la muestra (VIII)<sub>p</sub> se logra apreciar una amplia zona analizada donde hay mayor presencia y concentración de Si. La distribución de Au como la de Ag es bastante similar donde hay zonas de alta concentraciones y otras bastantes difusas. Existen zonas coincidentes de ambos metales con Si y O como también zonas en que solo hay coincidencias de ambos metales nobles con localización cercana a Si y O, por lo que se puede inferir que existen nanopartículas bimetálicas incluidas en la matriz de sílice en menor cantidad en comparación con nanopartículas bimetálicas aisladas.



*Fig 28: Distribución de elementos en una zona específica para Au/Ag• SiO<sub>2</sub> obtenidas de Quitosano •(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> • SiO<sub>2</sub> 1:5, G) Distribución general de muestra analizada y H) Distribución específica para Au, Ag, Si y O.*

Con el estudio de distribución de elementos de cada una de las muestras, se pudo corroborar y reafirmar los resultados obtenidos en los análisis anteriores, además de visualizar la distribución de Au/Ag en la matriz de SiO<sub>2</sub>.

#### **4.7.- Caracterización UV-visible:**

A partir del análisis UV-vis, se logró obtener la resonancia del plasmón de superficie para los cuatro tipos de muestras sintetizadas y poder tener alguna evidencia del tipo de estructura de las nanopartículas bimetálicas, lo cual no había podido ser determinado totalmente con los análisis previos. Se ha encontrado que una de las formas de distinguir Au y Ag en nanopartículas bimetálicas es su UV-visible. Las nanopartículas separadas exhiben plasmones a ~396 nm para Ag y ~525 nm para Au, y para nanopartículas bimetálicas tipo aleación a ~430 nm.

Para todas las muestras, fueron medidas en reflectancia difusa, por tratarse de sólidos. La absorbancia fue estimada empleando la función de Kubelka Munk [32,33].

- **4.7.1.- Caracterización UV-visible para PSP-4-PVP • (AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> • SiO<sub>2</sub> 1:1 y 1:5.**

Para el caso de la muestra (V)<sub>p</sub>, el resultado del análisis arrojó que el máximo de absorción correspondiente a los niveles de energía de nanopartículas Au/Ag inmersas en SiO<sub>2</sub> fue de 406 nm como se puede apreciar en la figura 29.

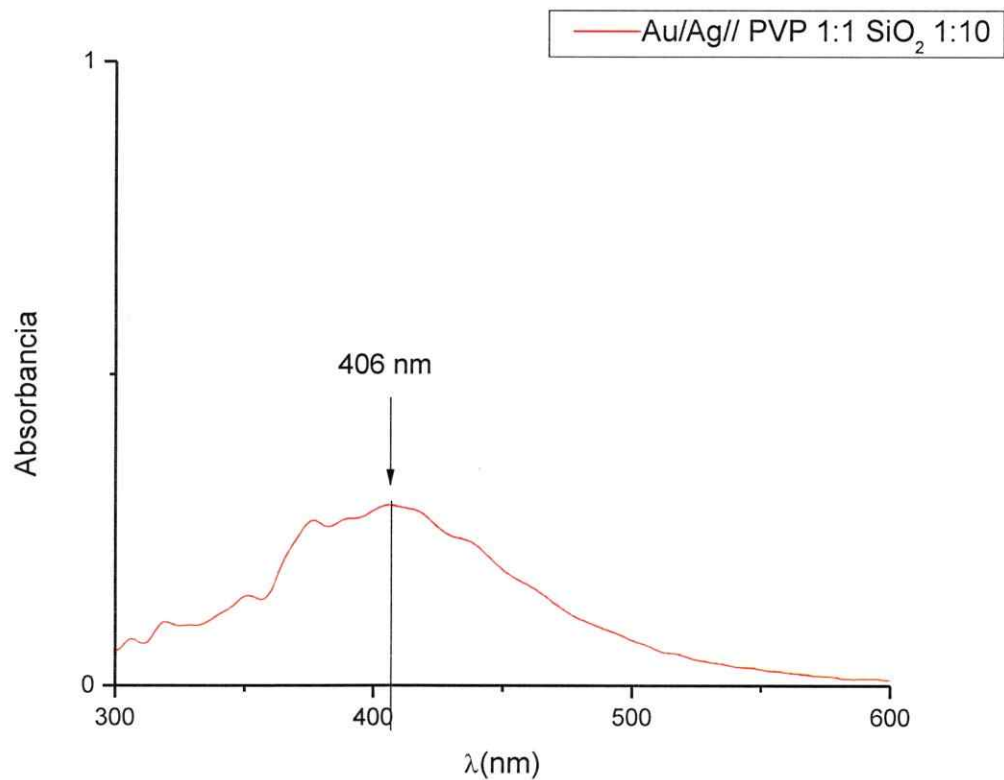


Fig. 29: Espectro de absorción UV-vis para muestra PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1

Para el caso de la muestra (VI)<sub>p</sub>, se obtuvo un resultado bastante similar a la muestra de relación molar menor, con un máximo de absorción de 409 nm, como se puede apreciar en la figura 30.

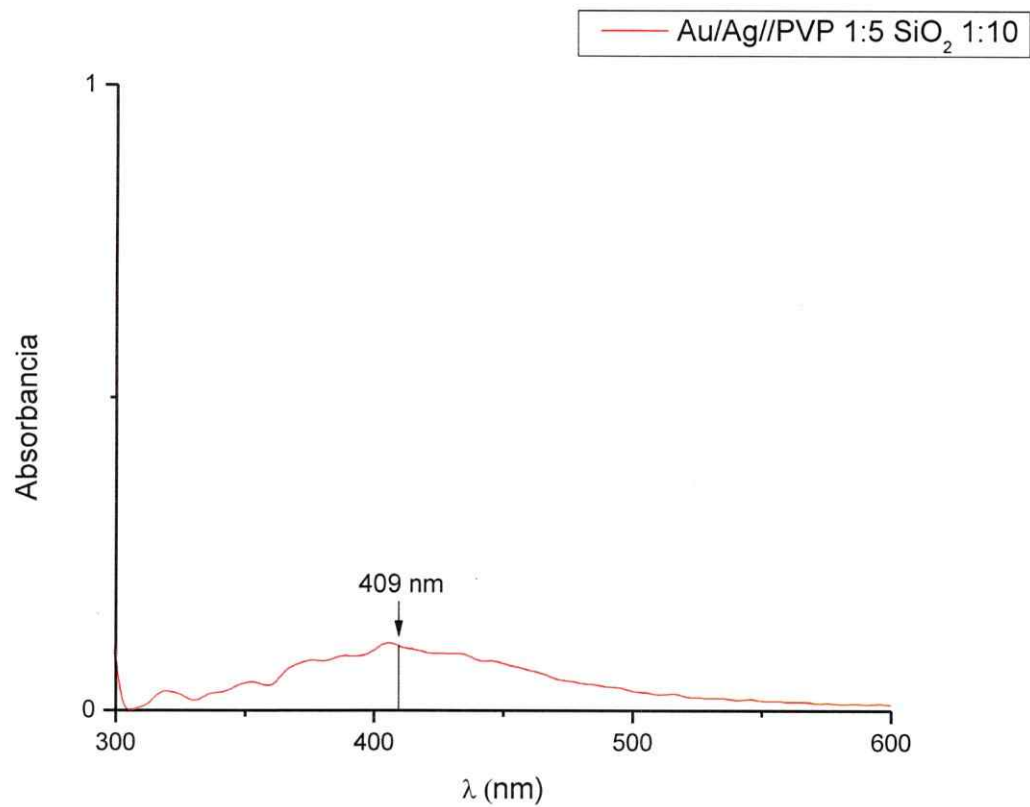


Fig. 30: Espectro de absorción UV-vis para muestra PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:5

- **4.7.2.- Caracterización UV-visible para Quitosano •(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> • SiO<sub>2</sub> 1:1 y 1:5.**

Para el caso de la muestra (VII)<sub>p</sub>, no se observan un máximo definido como se observa en la figura 31.

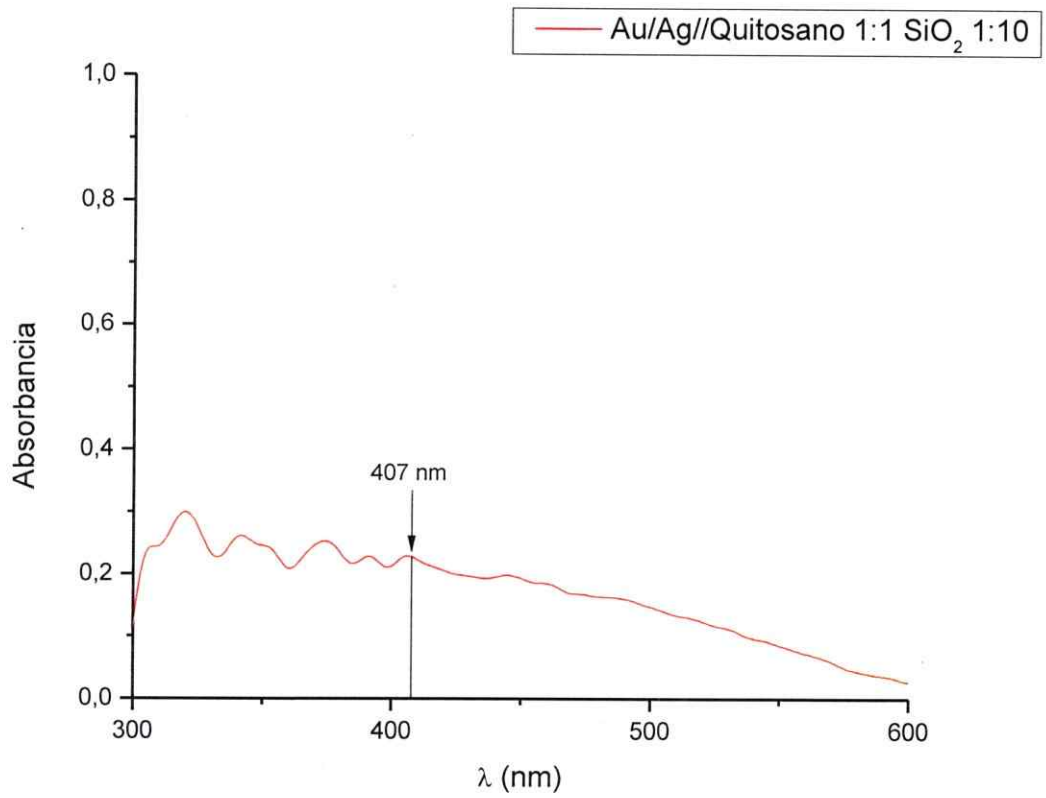


Fig 31: Espectro de absorción UV-vis para muestra Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:1

Para el caso de la muestra (VIII)<sub>p</sub>, se obtuvo un resultado similar a las muestras anteriores, con un máximo de absorción de 408 nm, como se puede apreciar en la figura 32.



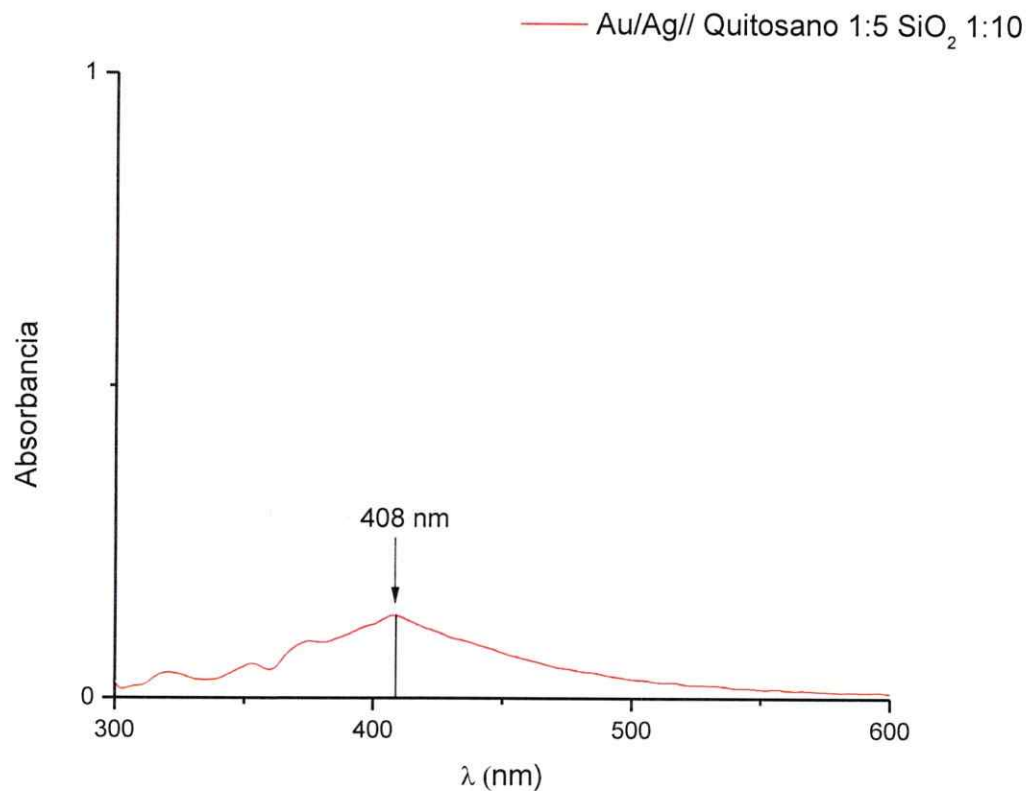


Fig 32: Espectro de absorción UV-vis para muestra Quitosano•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:5

Según investigaciones previas [12-13, 30-31], se tiene conocimiento de que los máximos de absorción de Au como de Ag son de ~525 nm y ~396 nm respectivamente. Si el espectro UV-vis de las muestras analizadas hubiesen tenido dos máximos de absorción, estaríamos frente a una estructura tipo mezcla o también core-shell. Ver Fig.33 [34], en cambio, en este caso particular, solo se presenta un máximo de absorción, con valores intermedios, el cual corresponde a una estructura de aleación de los metales nobles.

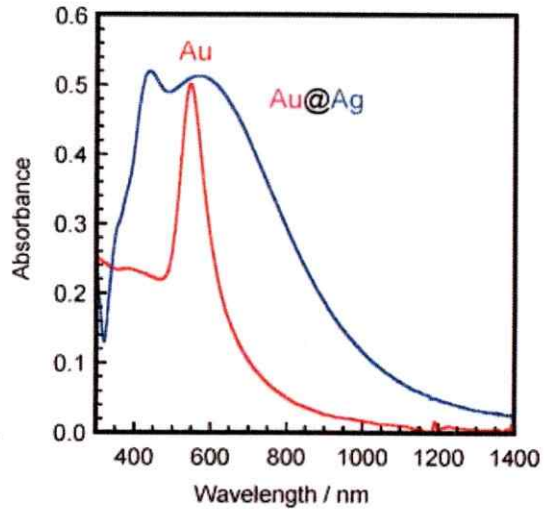


Fig. 33: Espectro de absorción UV-vis para estructuras Au/Ag core-shell.

El máximo de absorción del plasmón dependerá totalmente de la composición de la muestra; cuando los metales se encuentran en una misma relación molar, el máximo de absorción se observa en el rango de ~400-430 nm aproximadamente. Ver figuras 29-32.

Como se especificaba anteriormente que el valor obtenido del plasmón dependerá de composición de la muestra, si hubiese una mayor cantidad de Au, el máximo de absorción estaría desplazado a la longitud de onda correspondiente al metal, esto también se aplica en casos de mayor presencia de Ag [12-14, 31].

Con estos análisis se puede concluir que cada una de las muestras sintetizadas corresponden a aleaciones de los metales nobles, con una mayor concentración de Ag que de Au.

## CONCLUSIONES

- La matriz de  $\text{SiO}_2$  fue sintetizada de manera exitosa a partir de la reacción directa de TEOS,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  en las relaciones molares 1:4:4 respectivamente.
- La pirolisis en aire y a  $800^\circ\text{C}$  de los precursores metálicos, en sus distintas relaciones molares, mezclados con la matriz de  $\text{SiO}_2$  dieron como producto nanopartículas bimetalicas Au/Ag incluidas en la matriz de  $\text{SiO}_2$ , así como también se generaron nanopartículas Au/Ag aisladas y Ag/ $\text{SiO}_2$ , dependiendo del precursor macromolecular empleado, siendo el de PVP el principal en la generación de nanopartículas Au/Ag\* $\text{SiO}_2$ . Éstas fueron analizadas mediante XRD, SEM/EDS, TEM, HRTEM y UV-vis.
- La morfología de las nanopartículas Au/Ag/ $\text{SiO}_2$  depende primordialmente de la relación molar del precursor y de la matriz de sílice, obteniéndose nanopartículas tipo granulares separadas (muestras (V)<sub>p</sub> y (VII)<sub>p</sub>), laminares (muestra (VI)<sub>p</sub>) y porosas (muestra (VIII)<sub>p</sub>) incluidas en una matriz de sílice amorfa en sus distintas relaciones molares, siendo la muestra de PSP-4-PVP más regular que la de Quitosano. La morfología de los productos obtenidos puede ser controlada variando la naturaleza del polímero de los precursores o también cambiando la relación molar del precursor.
- El tamaño de las nanopartículas está directamente ligado con la proporción molar metal/polímero a las que son sintetizadas, mientras mayor sea la relación molar metal/polímero, el tamaño de las nanopartículas será menor y se identificarán con mayor precisión.
- Los productos poseen altas concentraciones de Si y O en la mayoría de las muestras, consistente con la presencia de la matriz de  $\text{SiO}_2$ , mientras que las concentraciones de Au y Ag se encontraban en menor cantidad, corroborando así su inclusión en la matriz, su presencia bimetalica aislada o su presencia monometalica aislada.

- El análisis UV-visible realizado a cada una de las muestras sintetizadas, puede sugerir que el tipo de estructura de las nanopartículas bimetálicas Au/Ag incluidas en SiO<sub>2</sub>, corresponden a una aleación de los metales nobles, con un máximo de absorción entre 406-409 nm.
- El método utilizado para obtener nanopartículas Au/Ag//SiO<sub>2</sub> parece ser una nueva alternativa en estado sólido para este tipo de materiales bimetálicos, con posible utilización en nanocatálisis.

## REFERENCIAS

- [1] Cao, G. Capítulo 1. "Nanostructures and Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications", Londres, Reino Unido. Imperial College Press, 2004. p. 1.
- [2] Rao, C. N., Muller, A., Cheetham, A. K. Capítulo 1. "The Chemistry of Nanomaterials". Weinheim, Alemania. Wiley-VCH, 2004. p. 1.
- [3] V. R. Reddy, "Gold Nanoparticles: Synthesis and Applications", *Synlett*, 11, 1791, 2006.
- [4] M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, London, 1857
- [5] Deal, B. E. *Interface*, 6, 1976.
- [6] Klabunde, K. J. Capítulo 8. "Nanoscale Materials in Chemistry", Nueva York, EE. UU. John Wiley & Sons, p. 263, 2001.
- [7] Klabunde, K. J. Capítulo 7. "Nanoscale Materials in Chemistry", Nueva York, EE. UU. John Wiley & Sons, p. 223, 2001.
- [8] Roncoux, A., Schulz, J., Patin, H., Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? *Chem. Rev.* 102, 3757-3778, 2002.
- [9] Leslie-Pelecky, D. L., Rieke, R. D., Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* 8, 1770-1783, 1996.
- [10] Dingsheng Wang, Yadong Li, Bimetallic Nanocrystals: Liquid-Phase Synthesis and Catalytic Applications, *Adv. Mater.*, 23 1044-1060, 2011.
- [11] Kyle D. Gilroy, Aleksey Ruditskiy, Hsin-Chieh Peng, Dong Qin and Younan Xia, Bimetallic Nanocrystals: Syntheses, Properties and Applications, *Chem. Rev.*, 2016.
- [12] Masaharu Tsuji, Ryoichi Matsuo, Peng Jiang, Nobuhiro Miyamae, Daisuke Ueyama, Michiko Nishio, Sachie Hikino, Hisayo Kumagae, Khairul Sozana and Xin-Ling Tang, Shape-Dependent

- evolution of Au@Ag core-shell nanocrystals by PVP-assisted N,N-dimethylformamide reduction, *Crystal Growth & Design*, 8, No. 7, 2528-2536, 2008.
- [13] Ai-Qin Wang, Jun-Hong Liu, S.D. Lin, Tien-Sung Lin, Chung-Yuan Mou, A novel efficient Au-Ag alloy catalyst system: preparation, activity and characterization, *Journal of Catalysis*, 233, 186-197, 2005.
- [14] Shiho Tokonami, Nobuyasu Morita, Kanako Takasaki Naoki Toshima, Novel Synthesis, structure and oxidation catalysis of Ag/Au Bimetallic Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 114, No. 23, 10336-10341, 2010.
- [15] Zereini, F; Wiseman, C.L.S. *Platinum metals in the Environment*; Springer-Verlag, 2015.
- [16] C. Díaz, M.L.Valenzuela, D. Bobadilla, Bimetallic Au/Ag metal superstructures from macromolecular metal complexes in solid-state, *J. Chil. Chem. Soc.*, 58, N°3, 2013.
- [17] M.P. Pileni, *Self-Assembly of Inorganic Nanocrystals: Fabrication and Collective Intrinsic Properties*, *Acc. Chem. Res*, 40, 685-693, 2007
- [18] Y.F.Wan, N.Goubet, P.A. Albouy, M.P. Pileni, Hierarchy in Au Nanocrystal Ordering in Supracrystals: A Potential Approach to Detect New Physical Properties, *Langmuir*, 2013
- [19] Josefina Jiménez, Antonio Laguna, José Antonio Sanz, Carlos Díaz, María Luisa Valenzuela, Peter G. Jones, Metallocyclo-and Polyphosphazenes Containing Gold Or Silver: Thermolytic Transformations into Nanostructured Material, *Chemistry European Journal*, 15, 13509-13520, 2009.
- [20] C.Díaz, G.A. Carriedo, M.L Valenzuela, L.Zuñiga and C. O'Dwyer, Polymer/Trimer/Metal Complex Mixtures as Precursors of Gold Nanoparticles: Tuning the Morphology in the Solid-State, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymer and Materials*, 22, 447-454, 2012
- [21] C. Díaz, G.A Carriedo, M.L Valenzuela, L.Zuñiga and C. O'Dwyer, Solid State Pathways to Complex Shape Evolution and Tunable Porosity during Metallic Crystal Growth, *Scientific Report* 3, 1-8, 2013.

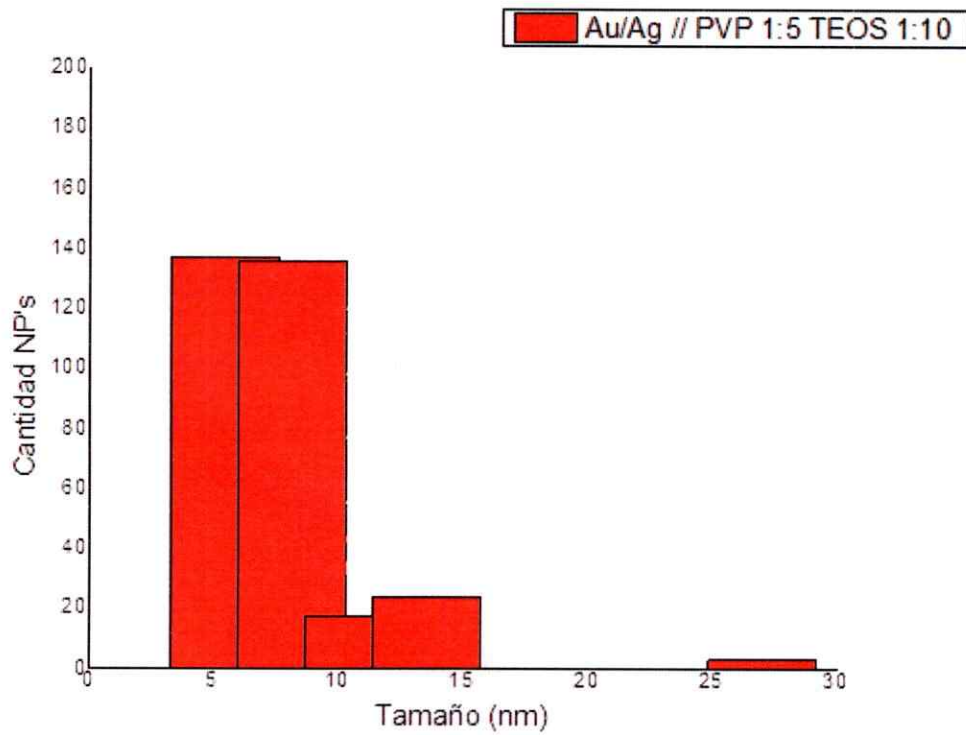
- [22] C. Diaz, M.L. Valenzuela, S. Cáceres, R. Diaz and C. O'Dwyer, Solvent and Stabilizer free growth of Ag and Pd nanoparticles using metallic salts/Cyclotriphosphazene mixtures, *Materials Chemistry and Physics*, 143, 124-132, 2013.
- [23] C. Diaz, M. L Valenzuela, S. Cáceres and C. O'Dwyer, Solution and surfactant-free growth of supported high index facet SERS active nanoparticles of rhenium by phase demixing, *J. Mater. Chem. A*, 1, 1566-1572, 2013.
- [24] C.Diaz, M.L. Valenzuela, V. Lavayen, K. Mendoza, O. Peña, C. O'Dwyer, Nanostructured copper oxides and phosphates from a new solid-state route, *Inorganica Chimica Acta* 377, 5-11, 2011
- [25] C. Diaz, S. Platoni, A. Molina, M.L Valenzuela, H. Geaney and C.O'Dwyer, Novel Solid-State Route to Nanostructured Tin, Zinc and Cerium Oxides as Potential Materials for Sensors, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 14, 7648-7653, 2014
- [26] C.Diaz, M.L. Valenzuela, G.A Carriedo and N. Yutronic, Solid State Synthesis of Micro and Macro Nanostructured metal oxides using Organometallic/Polymers Precursors, *Journal of Chilean Chemical Society*, 58, 1994-1997, 2014
- [27] C. Díaz, M.L.Valenzuela, D. Carrillo, J. Riquelme, R. Díaz, The inclusión of organometallic derivatives of ciclotriphosphazenes inside SiO<sub>2</sub> matrix and their conversión to nanostructured metal-oxides and phosphates, *J. Inorg Organomet Polym*, 22, 1101-1112, 2012.
- [28] Masaharu Tsuji, Ryoichi Matsuo, Peng Jiang, Nobuhiro Miyamae, Daisuke Ueyama, Michiko Nishio, Sachie Hikino, Hisayo Kumagae, Khairul Sozana and Xin-Ling Tang, Shape-Dependent evolution of Au@Ag core-shell nanocrystals by PVP-assisted N,N-dimethylformamide reduction, *Crystal Growth & Design*, 8, No. 7, 2528-2536, 2008.
- [29] Goutam De,\* Basudeb Karmakar and Dibyendu Ganguli, Hydrolysis±condensation reactions of TEOS in the presence of acetic acid leading to the generation of glass-like silica microspheres in solution at room temperatura, *J.Mater. Chem.*, 10, 2289±2293, 2000.

- [30] Xiaoyan Liu, Aiqin Wang, Xiaofeng Yang, Tao Zhang, Chung-Yuan Mou, Dang-Sheng Su and Jun Li, Synthesis of thermally stable and highly active bimetallic Au-Ag nanoparticles on inert supports, *Chem. Mater*, 21, 410-418, 2009.
- [31] José H. Hodak, Arnim Henglein, Michael Giersig, Gregory V. Hartland, Laser-Induced Inter-Diffusion in AuAg Core-Shell Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 104, No. 49, 11708-11718, 2000.
- [32] Mitsuaki Kawasaki, Naoya Nishima, 1064-nm laser fragmentation of thin Au and Ag flakes in acetone for highly productive pathway to stable metal nanoparticle, *Applied Surface Science*, 253, 2208-2216, 2006.
- [33] Rosaria Ciriminna, Alexandra Fidalgo, Valeria Pandaros, Françoise Béland, Laura M. Ilharco, Mario Pagliaro, New Catalyst series from the Sol-Gel-Entrapment of gold nanoparticles in organically modified silica matrices: Proof of performance in model oxidation reaction, *ChemCatChem*, 7, 254-260, 2015.
- [34] Masaharu Tsuji, Masatoshi Ogino, Mika Matsunaga, Nobuhiro Miyamae, Ryoichi Matsuo, Michiko Nishio and Md. Jahangir Alam, Crystal Structures and Growth mechanisms of Icosahedral Au@Ag Core-Shell and Au/Ag Twin Nanocrystals Prepared by PVP-Assisted N,N-dimethylformamide reduction, *Crystal Growth & Design*, Vol. 10, No. 9, 4085-4090, 2010.



## APÉNDICE

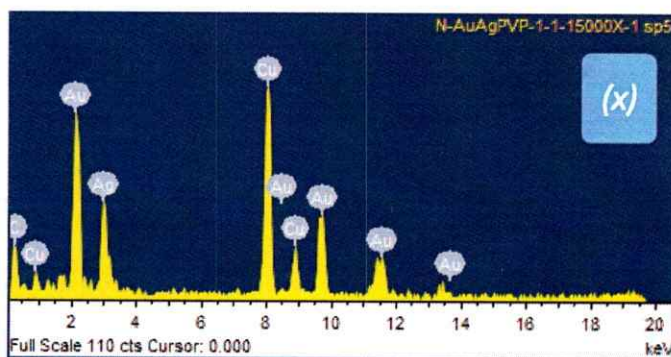
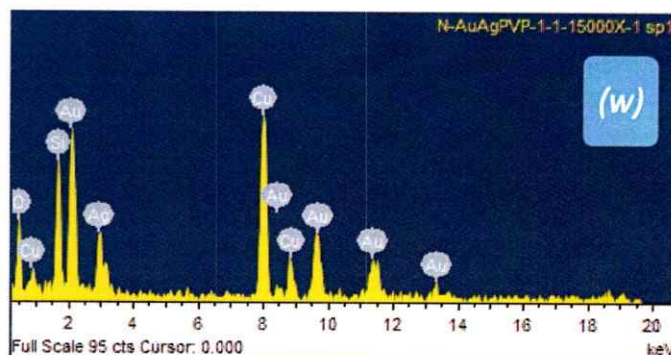
### APENDICE 1: Histograma de nanopartículas bimetálicas Au/Ag incluidas en matriz de SiO<sub>2</sub>



*Fig. 34: Histograma de muestra PVP•(AuCl<sub>3</sub>/AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>•SiO<sub>2</sub> 1:5*

**APENDICE 2:** Resultados obtenidos de análisis EDS de HRTEM para muestra (V)<sub>p</sub>

| Zona analizada | Elemento | %     |
|----------------|----------|-------|
| sp1            | Au       | 20,58 |
|                | Ag       | 12,94 |
|                | Si       | 28,22 |
|                | O        | 38,25 |
| sp2            | Au       | 25,27 |
|                | Ag       | 22,2  |
|                | Si       | 12,43 |
|                | O        | 40,1  |
| sp3            | Au       | 11,96 |
|                | Ag       | 7,72  |
|                | Si       | 30    |
|                | O        | 50,33 |
| sp4            | Au       | 4,02  |
|                | Ag       | 3,02  |
|                | Si       | 33,63 |
|                | O        | 59,33 |
| sp5            | Au       | 58,9  |
|                | Ag       | 41,1  |



*Tabla 12: Resultados análisis EDS de Fig.19 (n) de zona analizada con imagen representativa de sp1 y sp5.*