

ANEXOS

1. ABREVIATURAS

AgNPs	Nanopartículas de plata
AFM	Microscopía de Fuerzas Atómicas
DLS	Dispersión Dinámica de Luz
EDX	Espectroscopía de Rayos X
EM	Microscopía Electrónica
EA	Electrodo auxiliar
ER	Electrodo de referencia
ET	Electrodo de trabajo
FFF	Fraccionamiento Campo-Flujo
HDT	Hexa-1,6-ditiol
LC-MS	Espectrometría de Masas con Cromatografía líquida
NPs	Nanopartículas
SAED	Difracción de Electrones de Área Seleccionada
SAM	Monocapa Autoensamblada
STM	Microscopía de Efecto Túnel
TEM	Microscopía de Transición Electrónica
ICP-MS	Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente
ICP-OES	Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente

2. PREPARACIÓN DE DISOLUCIONES.

Disolución 1. Disolución de $\text{AgNO}_3 10^{-7} M$.

Primero se prepara una disolución de partida de $\text{AgNO}_3 0,1\text{M}$.

Para ello se pesan 1,6987 g de AgNO_3 y se depositan en un matraz aforado de 100 ml enrasando con agua milliQ.

Se toman 1 ml de $\text{AgNO}_3 1\text{mM}$ y 9 ml de agua en un matraz de 10 ml, preparando así una disolución intermedia de $\text{AgNO}_3 10^{-5}\text{M}$. Se cogen ahora 100 μl de la disolución intermedia

$\text{AgNO}_3 10^{-5}\text{M}$ más 1 ml de $\text{KNO}_3 1\text{M}$ en un matraz de 10 ml y enrasar con agua MilliQ. Ya se tiene la disolución de $\text{AgNO}_3 10^{-7}\text{ M}$ que se va a usar.

Disolución 2. Preparación de disoluciones AgNO_3 para el calibrado.

Preparación de distintas disoluciones de $\text{AgNO}_3 10^{-10}\text{M}$, $5 \cdot 10^{-10}\text{M}$, 10^{-9}M , $5 \cdot 10^{-9}\text{M}$, 10^{-8}M , $5 \cdot 10^{-8}\text{M}$, 10^{-7}M .

Primero se prepara una disolución de partida de $\text{AgNO}_3 10^{-7}\text{ M}$ igual que en el *anexo 2, disolución 1*.

Una vez preparada esa disolución de $\text{AgNO}_3 10^{-7}\text{ M}$ se preparan el resto de las disoluciones:

Disolución $\text{AgNO}_3 10^{-10}\text{M}$. En un matraz de 10 ml se toman 10 μl $\text{AgNO}_3 10^{-7}\text{ M}$ + 1 ml $\text{KNO}_3 1\text{M}$ y se enrassa con agua milliQ.

Disolución $\text{AgNO}_3 5 \cdot 10^{-10}\text{M}$. En un matraz de 10 ml se toman 50 μl $\text{AgNO}_3 10^{-7}\text{ M}$ + 1 ml $\text{KNO}_3 1\text{M}$ y se enrassa con agua milliQ.

Disolución $\text{AgNO}_3 10^{-9}\text{M}$. En un matraz de 10 ml se toman 100 μl $\text{AgNO}_3 10^{-7}\text{ M}$ + 1 ml $\text{KNO}_3 1\text{M}$ y se enrassa con agua milliQ.

Disolución $\text{AgNO}_3 5 \cdot 10^{-9}\text{M}$. En un matraz de 10 ml se toman 500 μl $\text{AgNO}_3 10^{-7}\text{ M}$ + 1 ml $\text{KNO}_3 1\text{M}$ y se enrassa con agua milliQ.

Disolución $\text{AgNO}_3 10^{-8}\text{M}$. En un matraz de 10 ml se toman 1000 μl $\text{AgNO}_3 10^{-7}\text{ M}$ + 1 ml $\text{KNO}_3 1\text{M}$ y se enrassa con agua milliQ.

Disolución $\text{AgNO}_3 5 \cdot 10^{-8}\text{M}$. En un matraz de 10 ml se toman 10000 μl $\text{AgNO}_3 10^{-7}\text{ M}$ + 1 ml $\text{KNO}_3 1\text{M}$ y se enrassa con agua milliQ.

Disolución $\text{AgNO}_3 10^{-7}\text{M}$, ya la tenemos preparada al principio.

Disolución 3. Preparación de las distintas disoluciones de AgNO_3 para las rectas de calibrado *in situ*.

Se parte de una disolución de $\text{AgNO}_3 10^{-7}\text{M}$ preparada en el *anexo 2, disolución 1* y posteriormente se prepara *in situ* cada disolución de la concentración deseada.

Volúmenes añadidos de $\text{AgNO}_3 10^{-7}\text{ M}$ a la cubeta que contiene el blanco en la *tabla 1*:

Concentración	10^{-10}M	$5 \cdot 10^{-10}\text{M}$	10^{-9}M	$5 \cdot 10^{-9}\text{M}$	10^{-8}M	$5 \cdot 10^{-8}\text{M}$	10^{-7}M
V añadido	10 μl	40 μl	60 μl	440 μl	500 μl	4000 μl	5000 μl

Tabla 1. Distintos volúmenes añadidos de $\text{AgNO}_3 10^{-7}\text{ M}$ a la cubeta del blanco.

Disolución 4. Preparación de una disolución de AgNPs de $10^{-6}M$.

Para ello se toman 44,94 μl de la suspensión de AgNPs de 24 ppm de la que se dispone, y se vierten en un matraz de 10 ml, enrasando con agua MilliQ. Posteriormente se van añadiendo los volúmenes necesarios para obtener las concentraciones requeridas.

Volúmenes de AgNPs de $10^{-6}M$ añadidos a la cubeta en la *tabla 2*:

Concentración	$10^{-10}M$	$10^{-8}M$	$10^{-7}M$	$10^{-6}M$
V añadido	1 μl	99 μl	900 μl	9000 μl

Tabla 2. Distintos volúmenes añadidos de AgNPs $10^{-7} M$ a la cubeta del blanco.

Disolución 5. Preparación de una disolución $K_3[Fe(CN)_6]$ 2 mM.

Se pesan 0,03292 g de $K_3[Fe(CN)_6]$ y se llevan a un matraz de 10 ml. Se enrasa con agua MilliQ y se obtiene una disolución intermedia de 0,01M. Posteriormente se toman 5 ml de $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,01M y se vierten en el matraz de 25 ml. Al matraz se añaden 2,5 ml de KNO_3 1M y se enrasa con agua.

Disolución 6. Preparación de una disolución $AgNO_3 10^{-5}M$.

Se parte de una disolución de $AgNO_3$ 0,1 M preparada en el *anexo 2, disolución 1* y posteriormente se toma 1 ml de $AgNO_3$ 0,1 M y 9 ml de agua en un matraz de 10 ml, preparando así una disolución intermedia de $AgNO_3 10^{-5}M$.

Disolución 7. Preparación de una disolución de AgNPs de $10^{-5}M$.

Para ello se toman 449,5 μl de la suspensión de AgNPs de 24 ppm de la que se dispone, y se vierten en un matraz de 10 ml, enrasando con agua MilliQ.

Disolución 8. Preparación de la disolución piraña.

La disolución piraña está formada por H_2SO_4 (95-97%) y H_2O_2 (30%), concentrados los dos. Está formada por 5 partes de ácido sulfúrico y 1 parte de peróxido de hidrógeno. Se toman 20 gotas de ácido sulfúrico y 4 gotas del peróxido de hidrógeno. Es una reacción muy exotérmica que a veces hierve, cuando se produce la mezcla de estos dos compuestos por lo que se debe tener extremada precaución y realizarla en campana.

3. RECTAS DE CALIBRADO DE AgNO₃.

Rectas de AgNO₃.

Se prepararon disoluciones de AgNO₃ de las siguientes concentraciones: 10⁻¹⁰M, 5·10⁻¹⁰M, 10⁻⁹M, 5·10⁻⁹M, 10⁻⁸M, 5·10⁻⁸M, y 10⁻⁷M para cada una de las 4 rectas. Preparación en el *anexo 2, disolución 2*.

En todas ellas se pone un tiempo de deposición de 60 segundos y una velocidad de barrido de 20 mV/s (velocidad optimizada).

En la recta 1, cada disolución de AgNO₃ se preparó en un matraz aforado distinto y las medidas se realizaban preparando cada vez la celda electrolítica. Preparación detallada en el *anexo 2, disolución 2*. Como potencial inicial y de deposición 0,1 V. Las mediciones se hicieron de la disolución mas diluida a la más concentrada. Se observó que al principio sí que había pico para las más diluidas y sin embargo después para las más concentradas ya no se observaba pico, no tiene sentido.

Se llegó a la conclusión de que las disoluciones preparadas tenían un tiempo de vida muy corto y se degradaban antes de poder ser medidas.

Este problema también podía ser debido a la pequeña superficie del electrodo de oro. y por tanto disminuye la sensibilidad.

Para las siguientes medidas, rectas 2, 3 y 4 de disoluciones de plata se cambio el método de trabajo. En la celda se coloca un blanco (1 ml KNO₃ 1M + 9 ml agua MilliQ) y en dicha celda se va añadiendo el volumen adecuado (μ l) de una disolución 10⁻⁷ M de AgNPs para conseguir la concentración deseada en cada momento. Estos volúmenes añadidos se muestran en el *anexo 2, disolución 3*. Se vuelve a realizar la medición de la más diluida a la más concentrada.

Además de esta medida In Situ, se cambia el potencial de deposición y el potencial inicial, ambos de 0 V. Ahora la corriente es mayor que en la recta 1, se está reduciendo más material.

Menos la recta 3, que se realizó con un potencial de deposición de 0 V, velocidad 20 mV/s y sin agitación, todas las demás se hicieron con agitación y parando 10 segundos antes de terminar la etapa de preconcentración. La recta 3 se realizó de este modo ya que no se conseguía obtener ninguna relación lineal entre concentraciones y alturas ni en la recta 1 ni en la recta 2.

Probamos varias maneras y vimos que se estropeaban las disoluciones, o no se tenían resultados reproducibles, salvo cuando se hicieron por adiciones sobre la cubeta de medida.

4. PARÁMETROS INSTRUMENTALES.

4.1. Voltametría de pulso diferencial.

Un barrido de reducción desde 0,6 V a -0,1 V; un Step potential (Potencial de paso) de 4 mV y un Scan Rate (Velocidad de barrido) de 20 mV/s, una velocidad lenta para acercarse a las condiciones de reversibilidad en todo lo posible. Para todas las medidas se borboteó N₂ con el

fin de desplazar al O₂ que podría oxidar los depósitos de pata metálica generados en el sentido de reducción. En el instante de realizar la medida se retira el borboteo de la disolución, pero no de la celda, formando una cámara de N₂.

4.2. Voltametría de pulso diferencial.

Un barrido de reducción de 0,6 V. Tiempo de deposición unos 30 segundos. Cuando queden 10 segundos, se quita la agitación, dejando que la disolución repose. Tiempo de equilibrio de 0 segundos, desde que empieza una especie hasta que se forma la otra. Modulation Time 0,05 segundos y Interval Time 0,5 segundos. Estos dos últimos parámetros se cambiarán más adelante para ver su influencia. El Step potential 5 mV y un Scan Rate (Velocidad de barrido) de 20 mV/s, una velocidad lenta para acercarse a la velocidad ideal.

4.3. Voltametría cíclica.

Un barrido de reducción desde 0,45 V a -0,1 V; un Step potential (Potencial de paso) de 4 mV y un Scan Rate (Velocidad de barrido) de 10 mV/s, una velocidad lenta para acercarse a las condiciones de reversibilidad en todo lo posible. Para todas las medidas se borboteó N₂ con el fin de desplazar al O₂ que podría oxidar los depósitos de pata metálica generados en el sentido de reducción. En el instante de realizar la medida se retira el borboteo de la disolución, pero no de la celda, formando una cámara de N₂.

5. LA CELDA ELECTROQUÍMICA: electrodos de trabajo, referencia y auxiliar

El electrodo de trabajo de Oro tiene un diámetro de 1,5 mm que delimita la sensibilidad de la técnica y siempre se debe pulir antes de realizar cualquier medida a lo largo del trabajo. Su pulido se realiza con una disolución de diamante de 7 micras y después con otra de 3 micras. Posteriormente se mete el electrodo ya pulido en el sonicador durante dos minutos. Ya está apto para colocarlo en la celda electrolítica.

El electrodo auxiliar será un hilo de platino.

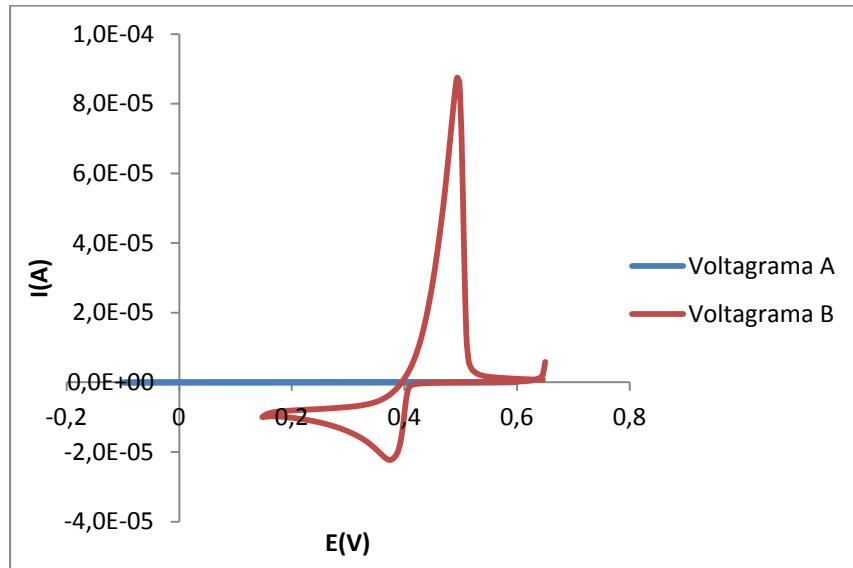
Como electrodo de referencia se utilizará el Ag/AgCl(s)/NaCl 3 M.

La cubeta de la celda será de vidrio con un volumen máximo de 15 mL.

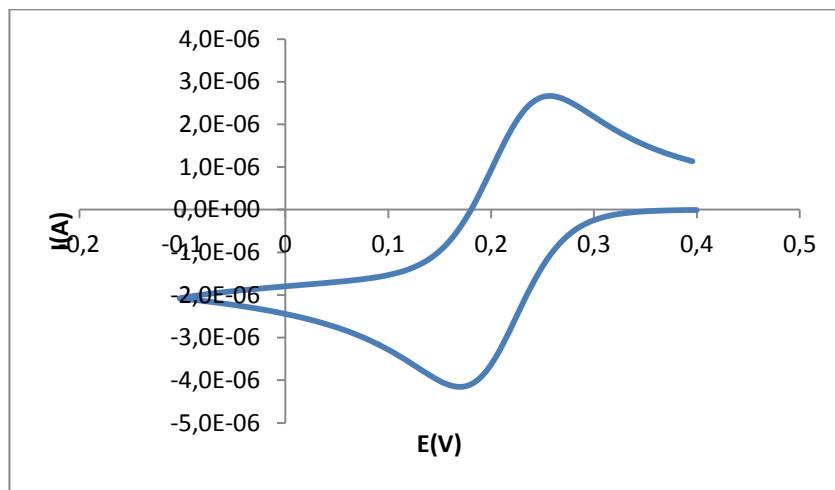
Antes de utilizar el electrodo de referencia se comprobó que estaba en buen estado realizando voltogramas cílicos de una disolución de Ag⁺ 1 mM, a una velocidad de 20 mV/s. La posición de los picos anódicos y catódicos debía ser estable y el potencial medio de ambos lo más cercano posible al potencial redox estándar del sistema Ag⁺/Ag⁰.

Se realiza una Voltametria Cíclica del blanco con unas condiciones determinadas, que se detallan en el *anexo 4.3*. Se muestran en la *gráfica 1* tanto el voltamgrama de la disolución de blanco como el de la disolución de AgNO₃.

Se observa la aparición de un precipitado en la celda, debido a la difusión de Cl^- a través del tabique poroso del ER. Por lo que se decide utilizar una concentración diez veces menor. Se lava la celda bien y se rebaja la concentración de AgNO_3 , colocando ahora en la celda 0,1 ml de AgNO_3 , 1 ml de KNO_3 y 8,9 ml de agua MilliQ.



*Gráfica 1: Voltagrama A cíclico de la disolución de blanco con ER 1A.
Voltagrama B cíclico de la disolución de AgNO_3 1 mM con ER 1A.*



*Gráfica 2. Voltagrama cíclico de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2 mM. Velocidad 10 mV/s,
Potencial inicial 0,4 V y Potencial final -0,1 V.*

También se obtuvo un voltágrafo cíclico con ferricianuro de potasio 2 mM, preparación en el anexo 2, disolución 4. y con los mismos parámetros instrumentales, anexo 4.3.

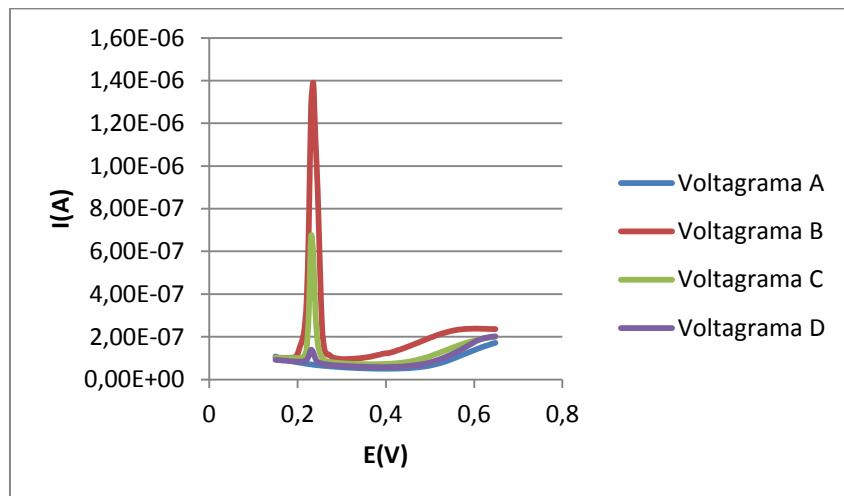
En la gráfica 2 se observa el potencial para el pico anódico de 0,173 V y el potencial para el pico catódico 0,247 V. La media de ambos nos da el valor experimental de potencial para el

sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ de 0,210 V. Este se compara con el valor del potencial redox estándar $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ que es 0,260 V.

El potencial de pico obtenido experimentalmente es menor que el potencial redox estándar. Los potenciales serán tanto más iguales cuanto menor sea la velocidad de barrido y cuánto más reversible sea el sistema y en este caso se trata de un sistema reversible.

6. VOLTAGRAMAS.

6.1. *Voltogramas sucesivos en la optimización del potencial de reducción de Ag^+ .*



Gráfica 3. Voltogramas de pulso diferencial. Velocidad 10 mV/s,
Potencial inicial 0,15 V y Potencial final 0,65 V.

Curva 1: Voltograma A es la línea base, realizado con el blanco.

Curva 2: Voltograma B tras adición de $\text{AgNO}_3 10^{-7} \text{ M}$.

Curva 3: Voltograma C sucesivo al voltograma B.

Curva 4: Voltograma D sucesivo al voltograma C

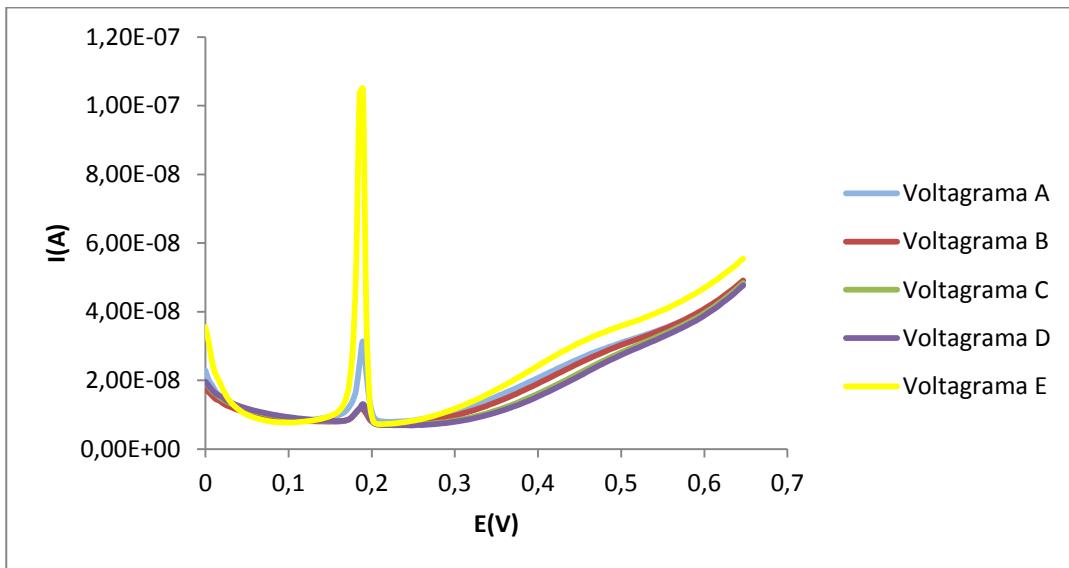
6.2. *Efecto memoria.*

“Efecto memoria”, las partículas de plata (l) adheridas en la primera reacción a la superficie de la SAM no se han soltado en la limpieza con ácido nítrico y se han sumado a las de la segunda reacción.

En la gráfica 4 se observa este efecto memoria.

Voltogramas A-D consecutivos para la primera reacción de la SAM con la disolución de $\text{AgNO}_3 10^{-5} \text{ M}$ durante 10 minutos.

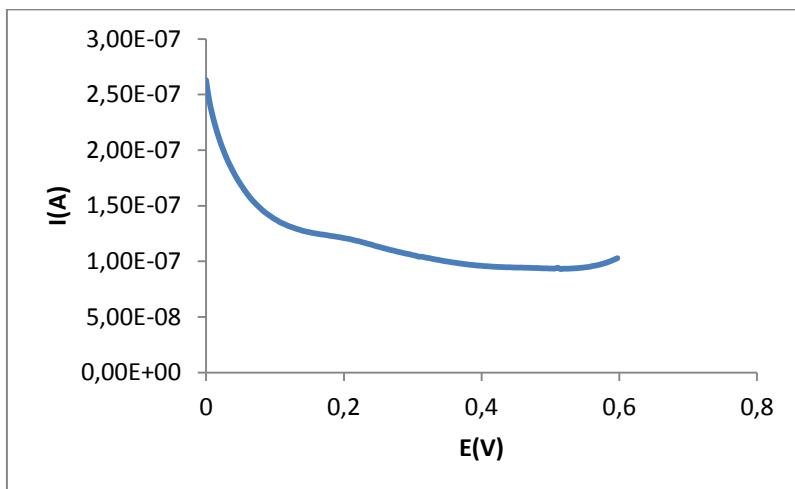
Voltograma E para la segunda reacción de la SAM con la disolución de $\text{AgNO}_3 10^{-5} \text{ M}$ otros 10 minutos, donde se ve un pico mucho más grande.



Gráfica 4. Voltámetros de pulso diferencial tras reacción de $\text{AgNO}_3 10^{-5} \text{ M}$ con la SAM.
Velocidad de 20 mV/s, Potencial inicial 0 V y potencial final 0,65 V.

6.3. Voltámetros de comprobación.

Voltámetro de pulso diferencial de un blanco de 1 ml de KNO_3 y 9 ml de agua MilliQ para comprobar que no hay plata en la SAM.



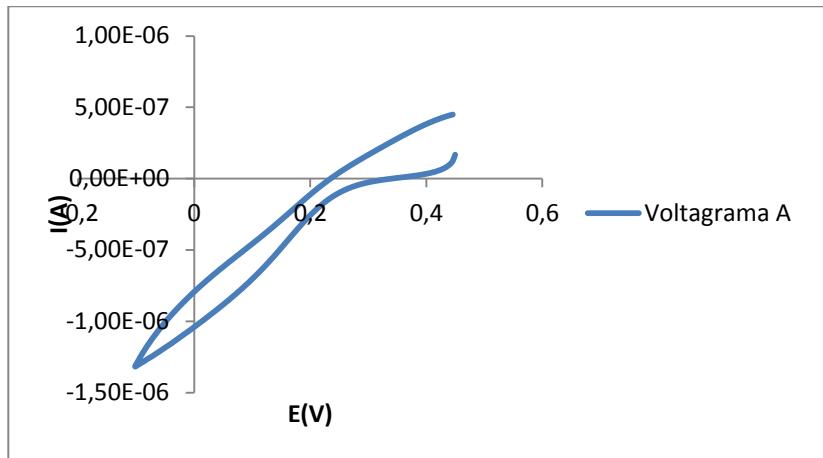
Gráfica 5. Voltámetro de pulso diferencial del blanco con la SAM.
Velocidad 20 mV/s, Potencial inicial 0 V y Potencial final 0,6 V.

7. MONOCAPA AUTOENSAMBLADA.

7.1. Preparación de una Monocapa Autoensamblada (SAM).

Cuando se ha preparado una SAM nueva se debe realizar una comprobación del bloqueo del electrodo de oro por la monocapa autoensamblada. Para ello se realiza un voltámetro cíclico con una disolución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2 mM. La preparación de la disolución de ferricianuro de potasio se detalla en el anexo 2, disolución 5. El Voltámetro A de la gráfica 6 muestra el estado de la SAM 1 recién preparada. Periódicamente se comprueba que la

SAM funcione correctamente obteniendo voltámetros de esta disolución de ferrocianuro y cotejándolos con el primero. Al terminar las medidas de la jornada el electrodo se dejaba en HNO_3 1:10 para asegurar la eliminación de toda la Ag^+ o AgNP.

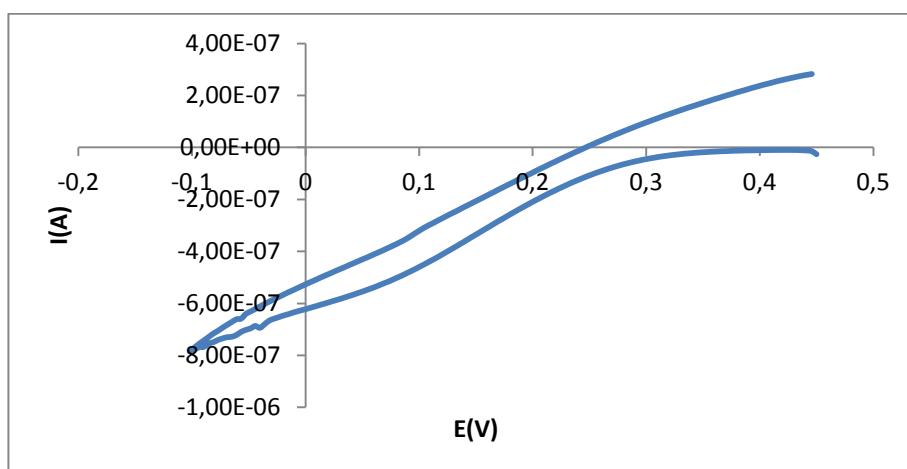


Gráfica 6. Voltámetro A cíclico de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2 mM. Velocidad 20 mV/s, Potencial inicial 0,45 V y potencial final -0,1 V.

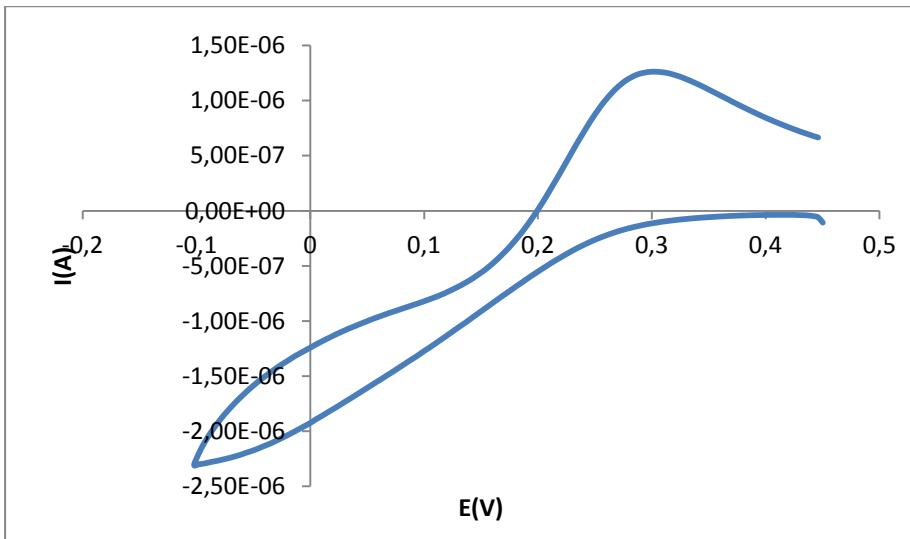
7.2. Comprobaciones con la SAM.

Una vez está preparada la SAM, se comprueba que se ha preparado correctamente mediante un voltámetro cíclico de ferricianuro 2 mM. En la *gráfica 7* se muestra el voltámetro resultante para la segunda SAM. Si no salen picos, el ferricianuro habrá sido bloqueado por la SAM y funcionará correctamente.

Se hace un voltámetro cíclico con ferricianuro de potasio y ver el estado de la segunda SAM tras los estudios realizados y se compara con los anteriores voltámetros. El voltámetro se muestra en la *gráfica 8*.



Gráfica 7: Voltámetro cíclico de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 2 mM con la segunda SAM 2.



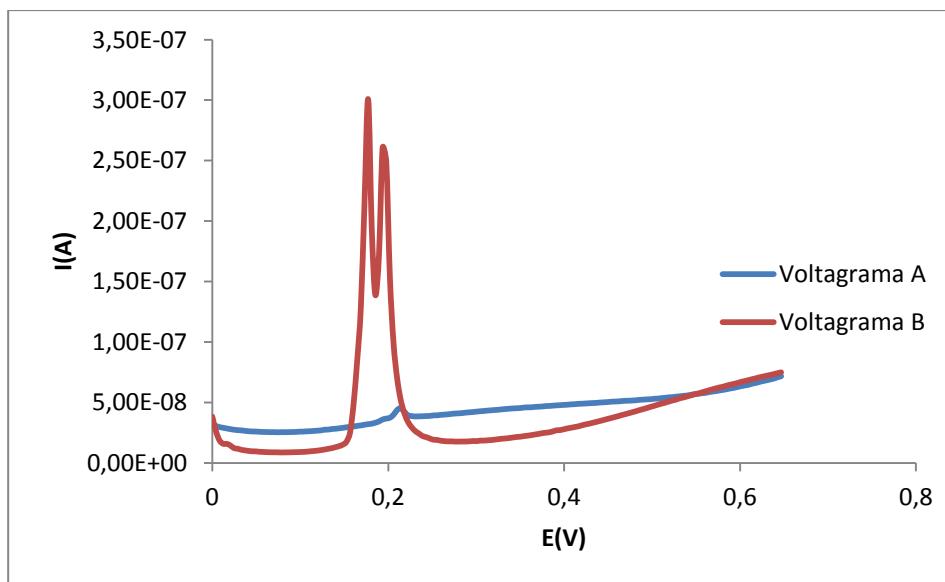
Gráfica 8: Voltígrafo cíclico de $K_3[Fe(CN)_6]$ 2 mM con la segunda SAM.

En el voltígrafo de la gráfica 8 se observa que no estaba del todo bloqueado y puede ser que se haya desorbido parte de la monocapa al tenerla en HNO_3 .

La SAM se destruye preparando una disolución piraña como con la primera monocapa preparada.

Al acabar cada sesión de trabajo se deja la SAM en HNO_3 1:10 durante unos 20 minutos.

7.3. Comparativa de la fijación de AgNPs a la superficie del electrodo de oro frente a la fijación a la SAM.



Gráfica 9. Voltígrafo A: AgNPs 10^{-5} M con Electrodo de Au.

Voltígrafo B: AgNPs 10^{-5} M con Electrodo de Au-SAM.

Se muestran en la *tabla 3* los sucesivos voltágrafos del experimento de fijación química de AgNPs 10^{-5} M con Electrodo de Au.

Voltágrafo	Pot. pico(V)	i_p (nA)	Q (nC)
1	0,214	7,52	0,092
2	0,190	3,16	0,030
3	0,190	3,04	0,026
4	0,185	2,41	0,021
5	0,185	6,11	0,056

Tabla 3. Resultados obtenidos para disolución AgNPs 10^{-5} M, velocidad 20 mV/s, Potencial inicial de 0 V y Potencial final de 0,65 V. Tiempo de deposición de 0 segundos.

	Pot. Pico(V)	i_p (nA)	Q (nC)
Electrodo Au	0,214	7,52	0,092
Electrodo Au-SAM	0,219	3,84	0,0512

Tabla 4. Resultados obtenidos para AgNPs 10^{-5} M fijadas al Electrodo de Au directamente y los obtenidos para AgNPs 10^{-5} M fijadas al Electrodo Au-SAM. Velocidad 20 mV/s, Potencial inicial de 0 V y Potencial final de 0,65 V. Tiempo de deposición de 0 segundos.

En la *tabla 4* se comparan los resultados obtenidos por el estudio de AgNPs 10^{-5} M fijadas físicamente sobre la superficie del electrodo de oro, con los resultados obtenidos para AgNPs 10^{-5} M con el electrodo de Au-SAM. En ambos casos tras 10 minutos como tiempo de exposición a la SAM. Se observa como los potenciales de pico son mayores en el caso del electrodo Au-SAM que en el caso de la adhesión física de AgNPs al electrodo de oro, donde los potenciales de pico son menores. Sin embargo la corriente de pico es mayor cuando se fijan las AgNPs al electrodo de oro por procedimientos físicos. Las AgNPs por métodos físicos se adhieren a la superficie del electrodo en mayor cantidad que cuando la adhesión es por un procedimiento químico o bien se oxidan casi por completo al unirse a la SAM.

8. INSTRUMENTACIÓN.

Balanza de precisión de 4 cifras decimales.

Potenciómetro Autolab.

Programa Gpes 4.9.007.