

## Nanoesferas monodispersas de SiO<sub>2</sub>: síntesis controlada y caracterización

D. Cornejo-Monroy, J. F. Sánchez-Ramírez\*, J. A. Pescador Rojas, J. L. Herrera-Pérez  
*Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN*  
*Legaria 694. Colonia Irrigación, 11500 México D. F., México.*

M. P. González-Araoz  
*Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada, IPN*  
*San Juan Molino Km 1.5 de la Carretera Estatal Sta. Inés Tecuexcomac-Tepetitla*  
*Tlaxcala, 90700 México.*

C. Guarneros  
*Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería y Tecnologías Avanzadas del PNI*  
*Avenida Instituto Politécnico Nacional No. 2580*  
*Col. Barrio la Laguna Ticomán, 07340 México D. F., México.*  
(Recibido: 30 de abril de 2009; Aceptado: 22 de julio de 2009)

In this work, we evaluated the effect of variation in concentration and the successive or simultaneously addition of reactants on size, dispersion and morphology of SiO<sub>2</sub> nanospheres. Particles with different diameters were obtained by hydrolysis and condensation of TEOS in an ammonium hydroxide and alcohol solution. Simultaneously or successive addition of TEOS to different ammonium hydroxide solutions varying in concentration produced SiO<sub>2</sub> nanoparticles with sizes ranging between 22 and 230 nm. Bigger and mono-dispersed particles were obtained at higher concentrations of ammonium hydroxide. However, when lower concentrations of ammonium hydroxide were employed, the particle size diminished but dispersion increased. The quantity of prepared sample had not a significant effect in structural properties of particles. The subsequent addition of TEOS produced SiO<sub>2</sub> surfaces with increased roughness. Transmission electron microscopy was used to monitor the formation, size and morphology of SiO<sub>2</sub> nanospheres. The samples was characterized with FT-IR spectroscopy we find that the nanospheres have a composition of SiO<sub>2</sub> regardless of the experimental conditions used growth.

**Keywords:** SiO<sub>2</sub>; Nanospheres; Colloidal dispersion; Nanoparticles; Morphological properties

En este trabajo, evaluamos el efecto en el tamaño, dispersión y en la morfología de nanoesferas de SiO<sub>2</sub> producido por la variación en la concentración y en la adición (sucesiva o simultánea) de reactantes. Partículas con diferentes diámetros fueron preparadas por hidrólisis y condensación de TEOS en una solución de hidróxido de amonio y alcohol. Con la adición simultánea y sucesiva del TEOS con diferentes contenidos de hidróxido de amonio se obtuvieron nanopartículas de SiO<sub>2</sub> con tamaños en el rango entre 22-320 nm. Las partículas más grandes y monodispersas se obtuvieron con las mayores concentraciones de hidróxido de amonio. Sin embargo, cuando se prepararon concentraciones más bajas, el tamaño de las partículas disminuyó pero se incrementó la dispersión. La cantidad de muestra preparada no presentó efecto significativo en las propiedades estructurales de las partículas. Superficies con mayor rugosidad de SiO<sub>2</sub> son resultado de la adición sucesiva de TEOS. Microscopía electrónica de transmisión fue empleada para monitorear la formación, tamaño y morfología de las nanoesferas de SiO<sub>2</sub>. Las muestras fueron caracterizadas por FT-IR mostrando que la composición de las nanoesferas es de SiO<sub>2</sub> independientemente de las condiciones experimentales de crecimiento.

**Palabras clave:** SiO<sub>2</sub>; Nanoesferas; Dispersión coloidal; Nanopartículas; Propiedades morfológicas

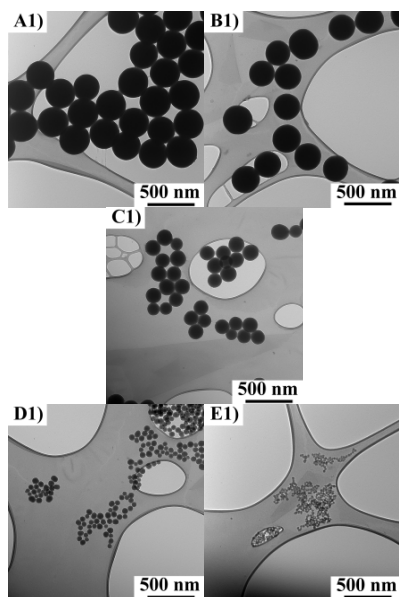
### 1. Introducción

Dispersiones coloidales conteniendo partículas monodispersas a escala nanométrica son de gran importancia en el campo de la nanociencia y nanotecnología. Su interés es producto de sus bien definidas dimensiones y extraordinarias propiedades funcionales [1, 2], que han empezado a utilizarse para elucidar y entender las propiedades de la materia coloidal

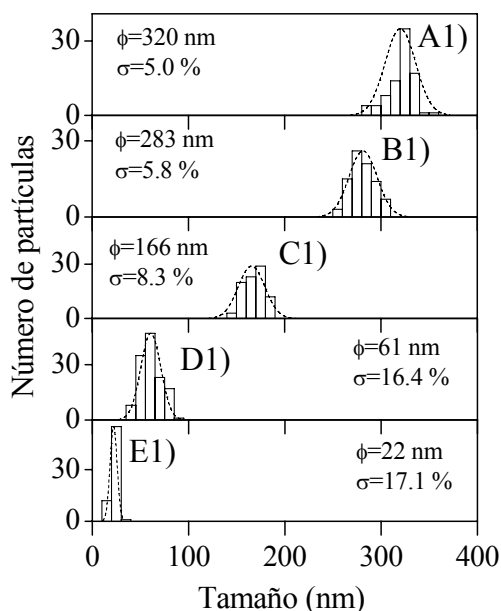
[3]. Además, partículas con propiedades estructurales uniformes están ofreciendo mejores propiedades para aplicaciones en diferentes campos como en la catálisis [4, 5], sensores de gases [6], biosensores [7], materiales magnéticos [8], fotónica [9] y otros [10-12].

La gran expectativa de estas dispersiones coloidales de nanomateriales con propiedades bien definidas, sin embargo, se ha visto obstaculizada por la falta de un control riguroso en los parámetros experimentales en la

\*e-mail: jfsanchez@ipn.mx



**Figura 1.** Micrografías MET de las muestras de sílice del grupo G1 preparadas con diferentes contenidos de  $\text{NH}_4\text{OH}$ : (A1) 10.00 (B1) 6.50 (C1) 3.00, (D1) y (E1) 0.75 mL.



**Figura 2.** Histogramas de distribución de tamaño de nanoesferas de sílice del grupo G1 preparadas con diferentes contenidos de  $\text{NH}_4\text{OH}$ : (A1) 10.00 (B1) 6.50 (C1) 3.00, (D1) y (E1) 0.75 mL. Del ajuste Gaussiano de los correspondientes histogramas, se estimó el tamaño promedio ( $\phi$ ) y desviación estándar ( $\sigma$ ) de las nanoesferas.

síntesis de este tipo de nanopartículas. Esfuerzos importantes en esta línea se están realizando para desarrollar métodos simples y reproducibles que sean capaces de generar muestras coloidales monodispersas en pequeñas y grandes cantidades [13] basados en la química coloidal [10, 14].

Sólo dispersiones de  $\text{SiO}_2$  [15] (sílice, dióxido de silicio) y de algunos polímeros [16] han sido preparados con una distribución estrecha de tamaño necesaria para la formación de coloides de alta calidad.

Kolbe [17] fue el primero en encontrar la formación de partículas esféricas de  $\text{SiO}_2$  a través de la hidrólisis y condensación del tetraetil ortosilicato en una solución de agua/alcohol y utilizando al hidróxido de amonio como sistema catalizador. Algunos años más tarde Stöber et al. [18] preparó partículas de sílice monodispersas bajo condiciones de crecimiento controladas en la escala micrométrica.

Aunque el método de Stöber ha sido la ruta más simple y eficaz para generar esferas monodispersas de  $\text{SiO}_2$  [8], todavía existen algunos problemas que hay que resolver en este método de hidrólisis para tener un mayor control en el diámetro promedio, distribución de tamaño y morfología de las partículas [18-21].

Con base a lo anterior y con el objetivo de tener un mejor control en las propiedades de las nanopartículas de sílice, en el presente trabajo de investigación se realiza un estudio del efecto de la concentración, cantidad de preparación de muestra y condiciones de adición de reactantes en la morfología, diámetro y homogeneidad del diámetro de las nanopartículas coloidales de  $\text{SiO}_2$ .

## 2. Parte experimental

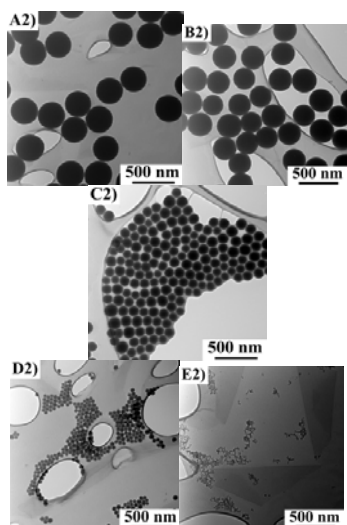
### 2.1. Materiales

Tetraetil ortosilicato (TEOS, grado analítico, de Fluka), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28-30% como  $\text{NH}_3$ , de Sigma-Aldrich), metanol, etanol y butanol (esto últimos de J. T. Baker). Todos los reactantes fueron empleados tal como se recibieron. El agua empleada fue obtenida de un sistema de purificación marca Barnstead Easy-Pure. Los accesorios utilizados para la reacción fueron lavados tenazmente con solución de ácido clorhídrico, agua y etanol antes de ser utilizados.

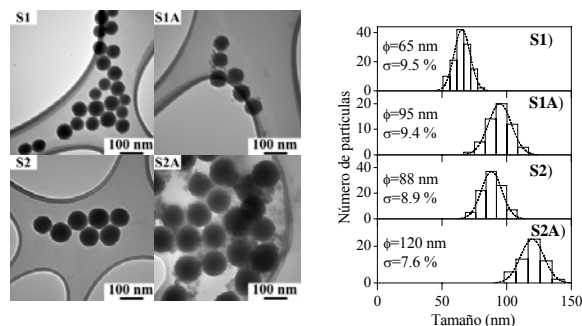
### 2.2. Preparación

Utilizando el método de hidrólisis de Stöber [18], se sintetizaron tres diferentes grupos de muestras de sílice (G1, G2 y G3). En todos los grupos se utilizó al TEOS como precursor de  $\text{SiO}_2$ , al hidróxido de amonio como catalizador de la reacción de hidrólisis, como solventes se utilizaron al metanol, etanol y butanol. Las reacciones se realizaron utilizando reactores de vidrio con un volumen 100 mL y 5 L, bajo agitación rigurosa, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno.

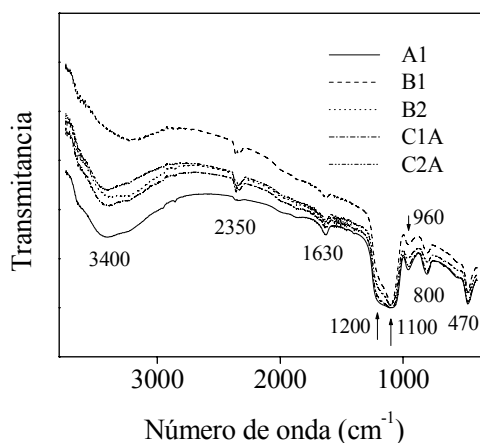
La síntesis de las muestras de sílice del primer grupo G1 se inició mezclando metanol y butanol a una razón



**Figura 3.** Imágenes MET de las muestras A2, B2, C2, D2 y E2 de sílice del grupo G2 preparadas con un volumen de 5 lt y a las mismas concentraciones de las muestras (A1), (B1), (C1), (D1) y (E1) del grupo G1.



**Figura 4.** Micrografías MET y sus histogramas de distribuciones de tamaño de las nanoesferas S1 y S2 utilizadas como semilla para el crecimiento sucesivo de nanoesferas de  $\text{SiO}_2$ . Las micrografías S1A y S2A con sus histogramas corresponden a las nanoesferas obtenidas por el método de crecimiento sucesivo de las partículas S1 y S2, respectivamente.



**Figura 5.** Espectros FT-IR de nanoesferas de sílice preparadas con diferentes condiciones experimentales.

volumétrica de 4:1 para obtener un volumen final de 60 mL. A esta solución, se le mezclaron diferentes contenidos de  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 10.00, 6.50, 3.00, 1.50, 0.75 y 0 mL para estudiar su efecto de concentración en el crecimiento y consecuentemente en las propiedades de las partículas obtenidas. A cada una de las mezclas, se les adicionó simultáneamente una cantidad de 0.5 mL de TEOS originando las muestras A1, B1, C1, D1, y E1. Al momento de mezclar estas soluciones, se inicia la reacción de hidrólisis y condensación del TEOS. En todas las muestras se mantuvo constante el contenido de agua. La reacción fue puesta en agitación y a temperatura ambiente por 12 h para garantizar la hidrólisis completa del TEOS. Al término de la reacción, cada dispersión coloidal fue centrifugada y redispersada a la misma concentración cinco veces empleando agua desionizada y etanol como solvente para limpiarlas de los residuos químicos.

Para la síntesis del segundo grupo de muestras G2, se utilizaron las concentraciones anteriores de reacción de las muestras G1, excepto que la cantidad de muestra preparada aumento a 2 L en un reactor de vidrio. Se realizó una cuantificación del efecto de la cantidad de muestra preparada en las propiedades de las partículas de sílice obtenidas.

En el último conjunto de experimentos, el grupo G3, partículas de sílice fue sintetizada utilizando el método de crecimiento sucesivo o semilla [15]. En este método, inicialmente se prepararon dos dispersiones coloidales de sílice con tamaños promedios de partícula de 65 y 88 nm (muestra S1 y S2, respectivamente) siguiendo el mismo procedimiento de preparación de las muestras G1 utilizando 1.0 y 1.5 mL de hidróxido de amonio, respectivamente. Posteriormente a 60 mL de la dispersión coloidal S1, se le adicionó de manera sucesiva (100  $\mu\text{L}$  por minuto) una solución alcohólica de TEOS (10 mL de TEOS en 50 mL de etanol) originando la muestra S1A. La adición sucesiva de la solución de TEOS fue realizada utilizando un sistema de infusión. Después de haber sido agregada toda la solución de TEOS a la dispersión semilla, la solución reactante se mantuvo en agitación por 12 h a temperatura ambiente. De manera similar a 60 mL de dispersión de sílice S2, se adicionó de manera sucesiva una solución alcohólica de TEOS (5 mL de TEOS en 25 mL de etanol). Finalmente las dispersiones obtenidas, fueron lavadas y centrifugadas de la misma manera que las muestras del grupo G1.

### 2.3. Equipo

El tamaño y forma de las partícula de  $\text{SiO}_2$  fueron evaluadas utilizando un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) JEOL-JEM200. El diámetro promedio de las partículas se evaluó a partir de las micrografías de MET. Para el análisis por microscopia, una gota de solución coloidal fue depositada y secada a temperatura ambiente en una microrejilla de cobre cubierta con una película delgada de carbón. Los estudios por FT-IR se realizaron con un espectrofotómetro IR, Nicolet Magna 750.

### 3. Resultados y discusión

En la figura 1 se muestran las micrografías de muestras de sílice (G1) preparadas con diferentes cantidades de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Partículas de escala nanométrica y con forma esférica son claramente observadas en las micrografías. Independientemente de la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  utilizada durante la síntesis, la forma esférica de las partículas es conservada. De las micrografías (no presentadas) de las muestras preparadas en ausencia de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , no fue posible observar la formación de partículas de sílice. La presencia del hidróxido de amonio es indispensable para catalizar la formación de partículas nanométricas. Otra característica observable en las micrografías es una mayor tendencia hacia la forma esférica de las partículas conforme el contenido del hidróxido de amonio se incrementa durante la reacción. Además existe una mayor tendencia a la aglomeración con la disminución del tamaño de las partículas.

De los histogramas de distribución de tamaño (figura 2) se percibe que el tamaño de las partículas es fuertemente dependiente del contenido de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Un aumento en su concentración genera un mayor diámetro de las nanoesferas. El diámetro promedio disminuye de 320 a 22 nm cambiando simplemente el contenido de  $\text{NH}_4\text{OH}$  de 10 a 0.75 mL. Así, variando la concentración de hidróxido de amonio en la solución reactante es posible controlar el diámetro de las nanoesferas de sílice. De los valores de las desviaciones estándar ( $\sigma$ ), es claro observar que a mayores concentraciones de hidróxido de amonio se obtienen partículas esféricas más homogéneas ( $\sigma < 10\%$ ). Estos resultados son consistentes con trabajos anteriores publicados [22].

Las micrografías de las partículas de sílice preparadas en mayores volúmenes (G2) se presentan en la figura 3. Con base a la micrografía, se percibe que no existe diferencia apreciable en la morfología, tamaño y dispersión de las partículas con respecto a las preparadas a bajas cantidades (G1). El volumen de la reacción no tiene influencia aparente en las propiedades finales de las nanoesferas de sílice.

En la figura 4, se muestran las micrografías y sus histogramas correspondientes de distribución de tamaño de partículas de  $\text{SiO}_2$  utilizadas como semilla en el crecimiento sucesivo de nanoesferas de  $\text{SiO}_2$  (G3). Los histogramas revelan un tamaño promedio de 65 y 88 nm, respectivamente con una homogeneidad por debajo del 10 % para ambas muestras S1 y S2. Con la adición sucesiva de la solución alcohólica de TEOS, la forma esférica de las partículas S1 y S2 se conserva, figura S1A y S2A. El tamaño promedio de las partículas semilla se incrementa a 95 y 120 nm, respectivamente. Una mayor rugosidad superficial acompañada de indicios de formación de nuevos núcleos o material residual de sílice son las principales características que se observan en las nanopartículas obtenidas. Estas características superficiales pueden ser producto de un cambio en la velocidad de hidrólisis del TEOS. Cuando se adiciona de manera sucesiva el TEOS a la dispersión de las nanoesferas semilla, la velocidad de

hidrólisis no es suficientemente rápida para consumir el TEOS suministrado, como consecuencia el TEOS en la solución semilla se acumula y conduce a la aparición de nuevos núcleos en la superficie generando un incremento del tamaño de las partículas con una mayor rugosidad superficial.

Finalmente en la figura 5, se presenta el espectro FT-IR correspondiente a las muestras de sílice preparadas bajo diferentes condiciones de hidrólisis. No se observa cambio alguno entre los espectros de las muestras correspondientes. Las muestras de sílice preparadas presentan bandas intensas de absorción las cuales son asociadas a las vibraciones del grupo SiO en modo de vibración tipo estiramiento, doblez y de movimiento. Como se puede observar en los espectros, hay valles de absorción en 3400, 2350, 1630, 1200, 1100, 960, 800 y 470  $\text{cm}^{-1}$ . Los valles en 1100, 800 y 470  $\text{cm}^{-1}$  son producto de los enlaces Si-O en las nanoesferas de sílice [23-25]. La fuerte banda de absorción en 1100  $\text{cm}^{-1}$  se puede atribuir al enlace Si-O en modo de vibración de estiramiento; mientras los dos valles en 800 y 470  $\text{cm}^{-1}$  se deben a la vibración en modo de doblez para los enlaces O-Si-O y Si-O-Si [25]. Adicionalmente, hay una banda de absorción en el infrarrojo relacionada con la presencia de agua en la sílice. La banda en 3400  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida al enlace O-H en el modo de vibración tipo estiramiento en estructuras Si-OH y  $\text{H}_2\text{O}$  [24-26]. Hay una banda más en 2350  $\text{cm}^{-1}$  la cual es atribuida al grupo  $\text{CO}_2$ . La banda a 1200  $\text{cm}^{-1}$  cercana al valle de absorción en 1100  $\text{cm}^{-1}$  debido a estiramiento en los enlaces Si-O-Si. Finalmente, hay bandas presentes debido a la humedad inducida sobre la superficie de la sílice las cuales se presentan en muestras de con estequiometría  $\text{SiO}_2$  con alta área superficial. Particularmente la banda de absorción en 960  $\text{cm}^{-1}$  que es observable en todas las muestras, está relacionada directamente con los grupos silanos presentes en la superficie del  $\text{SiO}_2$  y a las vibraciones tipo estiramiento en los enlaces Si-O de los grupos Si-OH [27]. Con lo anterior se estima que las nanoesferas presentan una composición de  $\text{SiO}_2$  independientemente de las condiciones experimentales de crecimiento utilizado.

### 4. Conclusiones

Esferas monodispersas de  $\text{SiO}_2$  con diferentes diámetros en la escala nanométrica fueron obtenidas por el método de Stöber. La formación y composición de las nanoesferas de sílice fue confirmada a través de la microscopía electrónica de transmisión y espectroscopia infrarroja. La forma esférica de las nanopartículas es independiente del tipo de crecimiento utilizado (sucesivo y simultáneo). Variando la concentración de hidróxido de amonio es posible controlar la forma y diámetro de las nanoesferas de  $\text{SiO}_2$  en la escala nanométrica. Partículas bien definidas y homogéneas son obtenidas para mayores concentraciones de hidróxido de amonio. La adición sucesiva de TEOS para el crecimiento con semilla, produce nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  con superficies rugosas.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a CONACYT, SIP-IPN, COFAA-IPN, ICyTDF por el soporte financiero para la realización de este trabajo de investigación.

## Referencias

- [1]. M. P. Pileni, J. Phys. Chem. C **111**, 9019 (2007).
- [2]. D. K. Hartlen, A. P. T. Athanasopoulos and V. Kitaev, Langmuir **24**, 1714 (2008).
- [3]. P. Jiang, J. F. Bertone and V. L. Colvin, Science **291**, 453 (2001).
- [4]. R. Narayanan and M. A. El-Sayed, Nano Lett. **4**, 1343 (2004).
- [5]. T. A. Bell, Science **299**, 1688 (2003).
- [6]. J. Zhang, J. Liu, Q. Peng, X. Wang and Y. Li, Chem. Mater. **18**, 867 (2006).
- [7]. J. Kim and J. W. Grate, Nano Lett. **3**, 1219 (2003).
- [8]. H. Deng, X. Li, Q. Peng, X. Wang, J. Chen and Y. Li, Angew. Chem. Int. Ed. **44**, 2782 (2005).
- [9]. Y. Xia, B. Gates, Y. Yin and Y. Lu, Adv. Mater. **12**, 693 (2000).
- [10]. E. Matijevic, Langmuir **10**, 8 (1994).
- [11]. R. J. Hunter, Introduction to Modern Colloid Science (Oxford University Press, Oxford UK, 1993).
- [12]. W. V. Negen and I. Shook, Adv. Colloid Interface Sci. **21**, 119 (1984).
- [13]. E. Matijevic, Chem. Mater. **5**, 412 (1993).
- [14]. C. J. Brinker and G. W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (Academic Press, New York, 1989).
- [15]. J. H. Zhang, P. Zhan, Z. L. Wang, W. Y. Zhang and N. B. Ming, J. Mater. Res. **18**, 649 (2003).
- [16]. I. Piirma, Emulsion Polymerization (Academic Press Inc, Michigan, 1982).
- [17]. G. Kolbe, The complex Chemical Behaviour of Silica, Dissertation, Jena, Germany (1956).
- [18]. W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, J. Colloid Interface Sci. **26**, 62 (1968).
- [19]. A. K. V. Helden, J. W. Jansen and A. Vrij, J. Colloid Interface Sci. **81**, 354 (1981).
- [20]. G. H. Bogush, M. A. Tracy and C. F. Zukoski Iv, J. Non-Cryst. Solids **104**, 95 (1988).
- [21]. P. Ni, P. Dong, B. Cheng, X. Li and D. Zhang, Adv. Mater. **13**, 437 (2001).
- [22]. A. R. C. Costa, C. A. P. Leite and F. Galembeck, J. Phys. Chem. B **107**, 4747 (2003).
- [23]. W. A. Pliskin, J. Vac. Sci. Technol. **14**, 1064 (1977).
- [24]. A. C. Adams, Solid State Technol. **26**, 135 (1983).
- [25]. S. Rojas, L. Zanotti, A. Borghesi, A. Sassella and G. U. Pignatelli, J. Vac. Sci. Technol. B **11**, 2081 (1993).
- [26]. A. Hartstein and D. R. Young, Appl. Phys. Lett. **38**, 631 (1981).
- [27]. M. S. El-Shall, S. Li, T. Turkki, D. Graiver, U. C. Pernisz and M. I. Baraton, J. Phys. Chem. **99**, 17805 (1995).