



# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE FÍSICA

## **Nanoestructuras de Plata: Propiedades ópticas de nanocubos y estudio del efecto plasmónico en las propiedades catalíticas de partículas soportadas en SiO<sub>2</sub>**

### **TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales**

### **PRESENTA:**

M. en C. Sergio Alberto Sabinas Hernández

### **TUTOR PRINCIPAL:**

Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero  
Instituto de Física

### **COMITÉ TUTOR:**

Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda  
Instituto de Física

Dr. José Manuel Saniger Blesa  
Instituto de Ciencias Aplicadas y  
Tecnología

Ciudad Universitaria, Ciudad de México, Mayo 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



...“para que estés aquí, tuvieron que agruparse de algún modo, de una forma compleja y extrañamente servicial, billones de átomos errantes. Es una disposición tan especializada y tan particular que nunca se ha intentado antes y que sólo existirá esta vez... estas pequeñas partículas participarán sin queja en todos los miles de millones de habilidosas tareas cooperativas necesarias para mantenerte intacto y permitir que experimentes ese estado tan agradable, pero tan a menudo infravalorado, que se llama existencia”.

Una breve historia de casi todo  
**Bill Bryson**

## *Dedicatoria*

*Este trabajo de tesis lo dedico a mis padres y hermano, familiares, amigos, maestros y a todas aquellas personas especiales que me han acompañado en algún momento de mi vida.*

*Por brindarme su amor, amistad, confianza, apoyo, conocimiento, y experiencia:  
GRACIAS.*

*... "Sea cual sea tu vocación, todo lo que se hace debe hacerse con alma".*

*Radio UNAM.*

*Conspiraciones: Joven vocación.*

*Otto Cazares*

## **Agradecimientos**

Mi gratitud y reconocimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por brindarme el privilegio de realizar estudios de doctorado en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM), cuyo personal académico y administrativo han sido siempre atentos. Especialmente, le agradezco al Instituto de Física (IF-UNAM) donde se me permitió realizar el presente trabajo de tesis.

A mi hermoso México y en especial al CONACyT por la beca de doctorado que me otorgó con número 35124.

A la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, tutor principal y director del presente trabajo de tesis. Le agradezco el haberme recibido como estudiante en el Laboratorio de Reactividad Catalítica de Nanomateriales del IF-UNAM, especialmente por su apoyo y paciencia.

A los miembros de mi comité tutor, el Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda (IF-UNAM) y al Dr. José Manuel Saniger Blesa (ICAT-UNAM), les agradezco su apoyo y asesoramiento para la mejora de este trabajo.

A los miembros del jurado, al Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz (IIM-UNAM), a la Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero (IF-UNAM), al Dr. Demetrio Mendoza Anaya (ININ), al Dr. Agileo Hernández Gordillo (IIM-UNAM) y al Dr. Arturo Rodríguez Gómez (IF-UNAM), por sus valiosos comentarios para el enriquecimiento de este escrito.

Al Comité Académico del PCeIM por su comprensión y apoyo, especialmente al Dr. Arturo Rodríguez Gómez (IF-UNAM).

Al Dr. Antonio Gómez Cortés por su apoyo brindado durante los experimentos realizados para este trabajo en el Laboratorio de Reactividad Catalítica de Nanomateriales del IF-UNAM.

Al Laboratorio de Óptica de Superficies (IF-UNAM), a su director el Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda y a la Dra. Emma Vianey Gracia Ramírez, por las facilidades prestadas para la medición de espectros UV-Vis por reflectancia difusa y la medición de las propiedades ópticas no lineales por Z-scan de muestras de nanocubos.

Al personal del Laboratorio de Refinamiento de Estructuras Cristalinas (IF-UNAM), al Dr. Xim Bokhimi y al Sr. Antonio Morales Espino, por su ayuda en la caracterización por difracción de rayos X.

Al personal del Laboratorio Central de Microscopía (IF-UNAM), al Arq. Diego A. Quiterio Vargas por la ayuda en la preparación de las muestras; al Dr. Jesús A. Arenas Alatorre, al Fis. Roberto Hernández Reyes, al Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa y al Ing. Mario Monroy Escamilla por su colaboración en la obtención de las imágenes por microscopía SEM y TEM.

Al Dr. Enrique Camarillo García (IF-UNAM) por su atención y facilidades prestadas para usar el equipo Cary 5000 para la medición de espectros de extinción de los nanocubos.

Al Dr. Jorge Alejandro Cebada Ruíz (Facultad de Medicina, BUAP) por las facilidades prestadas para usar una fuente de iluminación visible empleada en los experimentos fotocatalíticos realizados en este trabajo

Al Dr. Fernando Cervantes Álvarez (CINVESTAV-Mérida) por las mediciones de los espectros de XPS.

Al Programa PAEP del PCEIM por el apoyo para la adquisición de reactivos.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT-UNAM, en especial a los Drs. José Manuel Saniger Blesa, Roberto Sato Berrú y a la Dra. Selene Rubí Islas Sánchez por su generoso apoyo en la realización de experimentos de medición de espectros de dispersión Raman en atmósfera controlada.

Al Laboratorio de Materiales Avanzados (IF-UNAM), al Dr. Raúl Herrera Becerra y a la Ing. María Cristina Zorrilla Cangas, por su ayuda en la medición de espectros de dispersión Raman.

A los miembros del Laboratorio de Reactividad Catalítica de Nanomateriales del IF-UNAM, al Sr. Pedro Huidobro Galán por su apoyo en el uso de equipo de laboratorio, a la Dra. Araceli Romero Núñez, al M. en C. Diego Daniel González Araiza y a la Ing. Diana Griselda Arcos Alvaro por su apoyo y amistad.

# Contenido

Lista de figuras .....	ix
Lista de tablas .....	xiii
Resumen .....	xv
Abstract .....	xvi
Introducción .....	xvii
Antecedentes .....	1
1.1 Nanoestructuras metálicas.....	1
1.2 Propiedades ópticas de nanopartículas de plata.....	5
1.3 Fotocatálisis heterogénea. ....	12
1.4 Síntesis de nanoestructuras de plata.....	18
1.4.1 Nanocubos: Método del poliol. ....	18
1.4.2 Partículas soportadas: Impregnación húmeda.....	26
Objetivos: general y particulares .....	28
Hipótesis .....	29
Metodología experimental .....	30
2.1 Síntesis de nanocubos de plata por el método del poliol.....	30
2.2 Preparación de nanopartículas de Ag soportadas sobre SiO <sub>2</sub> .....	38
2.3 Técnicas de caracterización. ....	40
2.3.1 Difracción de rayos X (XRD).....	40
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	40
2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	41
2.3.4 Espectroscopía UV-Vis. ....	41
2.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	42
2.3.6 Técnica de barrido en Z (Z-scan).....	43
2.4 Reacción catalítica. ....	46
Resultados y discusión .....	48
3.1 Nanocubos de plata.....	48
3.1.1 Efecto de los parámetros de síntesis. ....	48
3.1.2 Propiedades estructurales. ....	61
3.1.3 Propiedades ópticas.....	65
3.1.4 Respuesta óptica no lineal. ....	69
3.2 Nanopartículas de Ag soportadas en SiO <sub>2</sub> .....	76
3.2.1 Propiedades estructurales. ....	76
3.2.2 Propiedades ópticas.....	86
3.2.3 Caracterización superficial por XPS. ....	89
3.2.4 Desempeño catalítico en la reacción CO-PROX. ....	90
3.2.5 Comportamiento catalítico en función del tiempo.....	91
Conclusiones generales.....	99
Perspectivas.....	101
Bibliografía .....	102





## Lista de figuras

Figura 1.1. Niveles de energía de un metal en bulto, una nanopartícula, un cúmulo metálico y átomo [3].	1
Figura 1.2. Ejemplos de nanoestructuras cristalinas ideales con empaquetamiento compacto tipo FCC (izquierda). Partícula con forma irregular (derecha). En negro se indican diferentes átomos superficiales presentes en ellos [4].	2
Figura 1.3. Fracción de distintos átomos de superficie en función del tamaño relativo: (▲) átomos en el plano (111), (■) átomos en el plano (100), (+) átomos en las aristas y (●) átomos en los vértices. El diámetro atómico fue obtenido considerando un parámetro de red de la plata de 0.40853 nm y un empaquetamiento cúbico centrado en las caras.	3
Figura 1.4. Orbitales d presentes en metales de transición los cuales pueden emerger de la superficie. a) Formas y orientación y b) interacción de los orbitales con una molécula adsorbida, adaptado de [9].	4
Figura 1.5. Espectros de extinción, absorción y dispersión de nanocubos de plata de diferentes tamaños inmersos en diferentes medios. En a) nanocubos de 40 nm suspendidos en agua [13]. En b) se indican las eficiencias de: extinción en gris ( $Q_{ext}$ ), de absorción en negro ( $Q_{abs}$ ) y de dispersión en línea punteada ( $Q_{sca}$ ) de un cubo de 83 nm en el vacío [14]. En d) y c) Se muestra la comparación de las eficiencias ópticas de extinción y absorción entre cubos de 50 y 150 nm inmersos en el vacío, el pico intenso después de 700 nm en d) debe de ser omitido en las discusiones [15].	7
Figura 1.6. En a) se muestra la eficiencia de extinción de un nanocubo de plata de 3.5 nm de longitud como función de la longitud de onda de la radiación incidente, inmersa en el vacío y en sílica. Se observan los seis principales plasmones de superficie. En b) se indica el coeficiente óptico de extinción de diferentes poliedros de plata obtenidos por un truncamiento simétrico de un nanocubo. El grado de truncamiento ( $r$ ) de los de los cubos truncados se indica entre paréntesis. El truncamiento simétrico de las esquinas del cubo es obtenido por $r \times l$ , donde $l$ es la longitud de un lado del cubo y $r$ toma valores los valores de $0 < r \leq 1/2$ . Un cubo octaedro (CO) es obtenido cuando $r = 1/2$ [17].	10
Figura 1.7. Esquema que muestra los tres mecanismos de decaimiento de las oscilaciones superficiales del plasmón. Además existe una mejora del campo eléctrico en la cercanía de la nanopartícula [48].	16
Figura 1.8. a) Efecto de la quimisorción en la excitación intramolecular HOMO-LUMO del adsorbato. b) Propuesta de la inyección de carga directa del metal hacia estados moleculares del adsorbato que ocurre durante el decaimiento del plasmón en el mecanismo CID [48].	17

Figura 1.9. Efecto de la presencia de $O_2/Cl^-$ en la síntesis de nanoestructuras de Ag [57].	21
Figura 1.10. Interacción de la PVP con la Ag. a) Modelo de monómero de PVP interaccionando con una superficie de plata (100) [68]. b) Reacción de reducción de iones de metálicos por PVP [70].	23
Figura 1.11. Esquema que muestra las transformaciones de diferentes semillas en productos con morfología específica de un metal FCC. El parámetro R es definido como la razón de las velocidades de crecimiento a lo largo de las direcciones $\langle 100 \rangle$ con respecto de la $\langle 111 \rangle$ [51].	25
Figura 1.12. Modelo del pH de punto de carga cero para un óxido, adaptado de [84].	27
Figura 2.1. Metodologías o rutas de síntesis de nanocubos de plata. En color azul, la ruta (1) síntesis con HCl. En color verde, la ruta (2) usando KBr en lugar de HCl. En color amarillo, la ruta (3) indica la preparación de nanocubos utilizando HCl y sulfuro de sodio como catalizador.	33
Figura 2.2 Protocolo de tratamientos térmicos realizados a las muestras Ag/SiO <sub>2</sub> .	39
Figura 3.1. Productos de la síntesis por el método del poliol usando diferentes lotes de EG; ambos ejemplos se refieren a la ruta 1 (HCl). En a) se obtuvieron nanocubos de plata y en b) se obtuvieron partículas con formas irregulares.	50
Figura 3.2. Nanocubos de Ag obtenidos usando KBr como fuente de iones bromuro. Se observa la presencia de algunas barras rectangulares y muy pocas bipirámides.	51
Figura 3.3. Partículas obtenidas al restringir el aire durante la reacción del poliol.	52
Figura 3.4. Imagen obtenida por SEM de nanocubos de plata obtenidos usando Na <sub>2</sub> S·xH <sub>2</sub> O como catalizador.	54
Figura 3.5. Reacción detenida antes de la formación de nanocubos de plata.	57
Figura 3.6. Efecto de la evaporación del agua y re-suspensión en el mismo disolvente de una muestra de nanocubos de plata.	59
Figura 3.7. Nanocubos de plata obtenidos por el método de síntesis del poliol usando la metodología de la ruta 1. a) Agregado de nanocubos y b) detalle, nanocubos a mayor amplificación.	60
Figura 3.8. Patrón de difracción de nanocubos de plata (tamaño de 100 nm) en polvo.	61
Figura 3.9. Análisis cristalográfico de un nanocubo de plata. El patrón de difracción corresponde al cubo del centro mostrado en a).	62
Figura 3.10 En a), b) y c) se muestran las imágenes de SEM de las muestras M1, M2 y M3 con sus respectivos histogramas de frecuencia vs tamaño en d), e) y f).	63
Figura 3.11. Longitudes utilizadas para calcular la agudeza del cubo, “s”.	64

Figura 3.12. Espectros de extinción de las muestras M1, M2 y M3 con un tamaño promedio de nanocubo de 56, 100 y 216 nm. Los espectros se midieron utilizando una celda de cuarzo de 1 mm de espesor.	66
Figura 3.13. Efecto del envejecimiento de nanocubos de plata en una disolución al 5% de PVP por 1 semana. a) Muestra inicial de nanocubos de plata y b) nanocubos después del envejecimiento. c) Distribución de tamaño, d) distribución de la agudeza y e) espectros de extinción normalizados, para ambas muestras: antes (SNC) y después del envejecimiento (SNC-PVP).	67
Figura 3.14. Espectros de extinción de las muestras M1, M2 y M3, cuyas características se encuentran en la Tabla 3.4. El espectro de la muestra M3 fue multiplicado por cuatro por cuestiones de escala.	69
Figura 3.15. Curvas Z-scan en configuración de AA para los nanocubos: Absorción óptica no lineal para a) $\lambda = 532$ nm, con $I_0 = 1.249$ GW/cm <sup>2</sup> y b) $\lambda = 355$ nm, con $I_0 = 4.157$ GW/cm <sup>2</sup> .	71
Figura 3.16. Curvas Z-scan en la configuración de AA para la muestra M2 a diferentes irradiancias para a) 532 nm y b) 355 nm.	71
Figura 3.17. Comparación entre los ajustes obtenidos por la ecuación 2.7 (en verde) y 2.8 (en rojo) bajo las mismas condiciones: $\Delta\Psi_0 = -0.35$ , usando $m = 2$ , el cual corresponde al caso local. Los resultados obtenidos para la muestra M3 a $I_0 = 23.33$ GW/cm <sup>2</sup> (puntos negros).	73
Figura 3.18. Respuesta óptica no lineal para M3 (puntos negros). a) Saturación de la absorción y b) refracción no lineal positiva para $I_0 = 23.33$ GW/cm <sup>2</sup> . c) Saturación de la absorción y d) refracción no lineal positiva para $I_0 = 26.67$ GW/cm <sup>2</sup> , con su correspondiente ajuste utilizando el modelo no local.	74
Figura 3.19. Respuesta óptica no lineal para M2 (puntos negros): Saturación de la absorción para a) $I_0 = 15.56$ GW/cm <sup>2</sup> y b) $I_0 = 18.76$ GW/cm <sup>2</sup> . Los ajustes fueron obtenidos usando $m=5$ en ambos casos, con $\Delta\Psi_0 = -0.35$ para a) y $\Delta\Psi_0 = -0.45$ para b).	75
Figura 3.20. Patrones DRX de los catalizadores Ag/SiO <sub>2</sub> después de la segunda reducción con H <sub>2</sub> a 200 °C preparados en medios ácido (A5 y A10) y básico (B5 y B10).	78
Figura 3.21. Patrones DRX de los catalizadores reducidos (negro), después de 24 h de reacción en condiciones de oscuridad (rojo) e iluminación del catalizador (azul). La línea punteada indica la posición del pico más intenso de los catalizadores antes de reacción.	79
Figura 3.22. Información estructural obtenida por refinamiento Rietveld: a) parámetros de red, b) tamaños de cristal y c) micro-tensiones. En el eje de las abscisas se indica el estado del catalizador, antes (inicial) y después de 24 h de reacción en condiciones de oscuridad (RT) o con iluminación del catalizador (RFT).	81
Figura 3.23. Imágenes de HRTEM de la muestra A5 mostrando la diversidad de tamaños y tipos de partículas presentes, poli- (PC) y mono-cristalinas (MC).	82
Figura 3.24. Imágenes de TEM por contraste z (HAADF) de la muestra A5.	83

Figura 3.25. Imágenes HAADF de la muestra B5. En a) se observan partículas de tamaños alrededor de 2 nm; en b) se observan aglomerados de partículas con tamaños mayores a 10 nm. En ambas imágenes se observa que la distribución de plata sobre la superficie de sílica es uniforme.	83
Figura 3.26. Histogramas de distribución de tamaño antes de reacción (barras color amarillo), después de la reacción convencional (barras con patrón de diagonales rojas) y después de la reacción con iluminación (barras con patrón de diagonales azules).	85
Figura 3.27. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de Ag/SiO <sub>2</sub> : Muestras iniciales (reducidas <i>in situ</i> ) y después de reacción en condiciones de oscuridad (RT) e iluminación del catalizador (RFT). Impregnado en A= medio ácido, B= medio básico.	87
Figura 3.28. Evolución de las especies de plata (cúmulos Ag <sub>n</sub> <sup>δ+</sup> , nanopartículas Ag <sup>0</sup> , y agregados) presentes en los materiales estudiados antes y después de la reacción convencional (RT) o con iluminación del catalizador (RFT).	88
Figura 3.29. Espectros XPS de las muestras A5 y B5, antes de reacción. En a) y b) muestra la región de energía de enlace de los estados Ag 3d <sub>3/2</sub> y 3d <sub>5/2</sub> .	90
Figura 3.30. Desempeño catalítico de los catalizadores (a-c) A5 y (d-f) B5 en condiciones de oscuridad (círculos negros, RT) y con iluminación (cuadrados azules, (RFT). De arriba hacia abajo: La conversión de O <sub>2</sub> , CO y la selectividad hacia CO <sub>2</sub> .	92
Figura 3.31. Desempeño catalítico de los catalizadores (a-c) A10 y (d-f) B10 en condiciones experimentales convencionales (círculos negros, RT) y con iluminación del catalizador (cuadrados azules, RFT). De arriba hacia abajo: La conversión de O <sub>2</sub> , CO y la selectividad hacia CO <sub>2</sub> .	93

## Lista de tablas

<p>Tabla 1.1. Fórmulas para obtener el número total de átomos en una nanopartícula con diferentes morfologías (<math>N_T</math>), el número de átomos en superficie (<math>N_S</math>), el número de átomos en el plano (111) excluyendo las aristas y vértices (<math>N_{(111)}</math>), el número de átomos en el plano (100) excluyendo las aristas y vértices (<math>N_{(100)}</math>), y el número de átomos en aristas excluyendo los vértices (<math>N_E</math>), y el número de átomos en los vértices (<math>N_V</math>); donde <math>v</math> es el número de capas atómicas completas [5]-[8].</p>	<p>..... 3</p>
<p>Tabla 1.2. Ángulos de emergencia de orbitales d expuestos en determinada superficie de un cristal tipo FCC. Entre paréntesis a un costado del ángulo se indican el número de lóbulos que emergen [9].</p>	<p>..... 5</p>
<p>Tabla 2.1. Volúmenes, concentraciones y relaciones molares de los reactivos utilizados en la ruta 1 (HCl).</p>	<p>..... 36</p>
<p>Tabla 2.2. Volúmenes, concentraciones y relaciones molares de los reactivos utilizados en la ruta 2 (KBr).</p>	<p>..... 37</p>
<p>Tabla 2.3. Volúmenes, concentraciones y relaciones molares de los reactivos utilizados en la ruta 3 (HCl y Na<sub>2</sub>S).</p>	<p>..... 38</p>
<p>Tabla 2.4. Muestras preparadas, medio de impregnación y contenido de plata.</p>	<p>..... 39</p>
<p>Tabla 2.5. Parámetros del haz láser.</p>	<p>..... 44</p>
<p>Tabla 3.1. Volúmenes, concentraciones y relaciones molares usadas en la metodología de la ruta 1 (HCl) comparada con una metodología similar de la literatura [64].</p>	<p>..... 55</p>
<p>Tabla 3.2. Volúmenes, concentraciones y relaciones molares usados en la ruta de síntesis 2 (KBr), comparada con una referencia de la literatura [61].</p>	<p>..... 56</p>
<p>Tabla 3.3. Volúmenes, concentraciones y relaciones molares usados en la ruta 3 (HCl y Na<sub>2</sub>S) comparados con una referencia de la literatura [74].</p>	<p>..... 57</p>
<p>Tabla 3.4. Características de las muestras M1, M2 y M3. La agudeza promedio fue obtenida de 150 nanocubos medidos.</p>	<p>..... 64</p>
<p>Tabla 3.5. Coeficientes de absorción lineal.</p>	<p>..... 70</p>
<p>Tabla 3.6. Coeficientes <math>\beta</math> para las muestras M1 y M2.</p>	<p>..... 72</p>
<p>Tabla 3.7. Coeficientes ópticos no lineales y las cifras de mérito de Stegeman para la muestra M3 usando una longitud de onda de 1064 nm.</p>	<p>..... 75</p>
<p>Tabla 3.8. Catalizadores Ag/SiO<sub>2</sub>: Medio de impregnación, contenido de Ag determinado por EDS y parámetros estructurales obtenidos por refinamiento Rietveld.</p>	<p>..... 77</p>
<p>Tabla 3.9. Tamaño promedio de partícula y la desviación estándar (distribución log-normal).</p>	<p>..... 85</p>
<p>Tabla 3.10. Comparación de catalizadores a base de Ag para la reacción CO-PROX en condiciones térmicas a 35 °C.</p>	<p>..... 98</p>



## Resumen

En esta tesis se prepararon dos tipos de nanoestructuras de plata utilizando métodos de síntesis de nanomateriales que permiten el control en la composición, tamaño y morfología. Se obtuvieron nanocubos de plata por vía coloidal y nanopartículas de plata soportadas sobre SiO<sub>2</sub> por impregnación húmeda.

Los nanocubos fueron sintetizados utilizando el método del poliol y se obtuvieron diferentes tamaños. El efecto de diferentes parámetros y variantes de síntesis fue discutido detalladamente. La naturaleza monocristalina de estos nanocubos fue evidenciada por su patrón local de difracción. Con el uso de un método muy simple, fue posible la modificación de la morfología de una muestra de nanocubos, que consistió en la disminución de la agudeza de aristas y vértices. Se encontró que las propiedades ópticas dependen del tamaño y son muy sensibles a la agudeza del nanocubo. Los espectros de extinción presentaron una rica estructura de bandas las cuales coincidieron con lo reportado en la literatura. También se observó que la exposición de los nanocubos de plata al ambiente causa una disminución importante de su respuesta óptica.

Adicionalmente, el coeficiente de absorción e índice de refracción no lineales fueron determinados para tres muestras de nanocubos con un tamaño de 56, 100 y 216 nm para diferentes longitudes de onda de excitación, 355, 532 y 1064 nm. Las muestras con tamaños de 56 y 100 nm mostraron saturación de la absorción a 355 y 532 nm debido a la cercanía de estas longitudes de onda con el plasmón de superficie. Para la longitud de onda de 1064 nm sólo las muestras de 100 y 216 nm mostraron una respuesta no lineal. Ambas muestras mostraron saturación de la absorción pero la muestra de 216 nm también presentó refracción no lineal positiva. Los datos experimentales medidos para las excitaciones de 355 y 532 nm fueron ajustados usando la expresión de Sheik-Bahae para la transmisión. Mientras que para la excitación con 1064 nm se usó un modelo no local. Las figuras de mérito de Stegeman también fueron obtenidas.

Las nanopartículas de plata soportadas en SiO<sub>2</sub> no porosa con cargas nominales de plata de 5 y 10% en peso fueron obtenidas por impregnación húmeda en medio acuoso con diferente pH (ácido y básico). Las muestras fueron calcinadas en flujo de aire a 500 °C y posteriormente reducidas en flujo de hidrógeno a 200 °C. Los sistemas Ag/SiO<sub>2</sub> obtenidos mostraron una distribución ancha de tamaño de partícula de plata de 1-25 nm con una mayor contribución de nanopartículas con tamaños menores a 3 nm. Además de su caracterización estructural, morfológica y óptica, estos materiales fueron estudiados en la reacción de oxidación preferencial de monóxido de carbono en presencia de una alta concentración de hidrógeno (reacción CO-PROX) a baja temperatura (35 °C) en condiciones de oscuridad e iluminación del catalizador. Los materiales presentaron buena actividad y selectividad hacia la oxidación a CO<sub>2</sub>. Los materiales presentaron absorción de luz en la región visible debido a la distribución ancha de tamaño de partícula. La excitación del plasmón de superficie en las nanopartículas soportadas durante la reacción CO-PROX condujo a una disminución de la selectividad hacia la oxidación de CO al iluminar con luz visible.



## Abstract

In this work different silver nanostructures were prepared using synthesis methods of nanomaterials which allow control of composition, size and morphology. Silver nanocubes and nanoparticles supported on SiO<sub>2</sub> were obtained. Nanocubes were synthesized by the polyol method and different sizes were obtained. The effect of the synthesis parameters and variants was discussed in detail. The local diffraction pattern evidenced the monocrystalline nature of the nanostructures. For the modification of the morphology of the nanocubes, a simple method was used leading to the diminution of the sharpness of edges and vertices. It was found that the optical properties depend on the size and are sharpness sensitive. Extinction spectra showed bands-rich structure which agreed with literature reports. A decrease of the optical response of the silver nanocubes after exposition to environmental was also observed.

Additionally, the non-linear absorption coefficient and refractive index were determined for samples of nanocubes with sizes of 56, 100, and 216 nm using excitation wavelengths of 355, 532, and 1064 nm. Samples of 56 and 100 nm in size showed only saturation absorption at 355 and 532 nm due to the closeness of these wavelengths to their respective surface plasmon resonances. For 1064 nm, only samples with 100 and 216 nm in size showed a nonlinear optical response. Again, saturation absorption was observed for both samples, but, for 216 nm sample, a positive nonlinear optical refraction was also measured. Experimental data for 355 and 532 could be fitted using Sheik-Bahae expression for transmittance while for 1064 nm a nonlocal model had to be used. Also, the Stegeman figures of merit were calculated.

Silver nanoparticles were supported on non-porous SiO<sub>2</sub> with silver nominal loads of 5 y 10 wt.% by wet impregnation in aqueous medium at different pH (acid and basic). The obtained Ag/SiO<sub>2</sub> systems showed a wide particle size distribution of silver, 1-25 nm with a main contribution of nanoparticles smaller than 3 nm. Besides their structural, morphological and optical characterization, these materials were studied in the preferential CO oxidation reaction (CO-PROX) at low temperature (35 °C) under dark and visible light illumination conditions of catalyst. Materials showed good activity and selectivity in the oxidation of CO. The effect of the plasmon excitation on the supported nanoparticles surface was to decrease the CO oxidation selectivity when samples were illuminated with visible light during reaction.

## Introducción

El crecimiento de la sociedad ha traído diversas necesidades, una de ellas es el uso de tecnologías más limpias y eficientes, que van desde el empleo de diversos dispositivos hasta la explotación de fuentes de energía. El desarrollo de la química, la física y la ciencia de materiales han permitido la obtención de diferentes nanomateriales y procesos que pueden cubrir estas necesidades. Por ejemplo, se han desarrollado métodos de síntesis de nanoestructuras metálicas que permiten el control del tamaño, la forma y la composición características importantes para una determinada aplicación del material, por ejemplo, en la fabricación de dispositivos ópticos o en el campo de la catálisis.

Dos metodologías de síntesis utilizadas son la del poliol y la impregnación húmeda. La primera es utilizada para preparar nanoestructuras metálicas en estado coloidal y la segunda en la preparación de nanopartículas soportadas comúnmente usadas en catálisis. De interés son los metales como el oro, el cobre y la plata. Cuando iluminamos con fotones de longitud de onda en la región ultravioleta-visible a nanopartículas de metales como la plata, estas muestran propiedades ópticas interesantes. Una de las más sobresalientes es la excitación resonante del plasmón de superficie localizado (LSPR, por sus siglas en inglés) y se caracteriza por el acoplamiento resonante de los electrones de conducción con el campo electromagnético que se propaga en esa zona. Esta propiedad depende de la composición, tamaño y forma de la nanopartícula así como del medio ambiente que la rodea.

Para la fabricación de dispositivos como los conmutadores ópticos se requieren determinadas propiedades en los materiales, por ejemplo, una refracción no lineal grande y una absorción lineal y no-lineal pequeñas. La plata presenta no linealidades ópticas grandes debidas a la mejora localizada del campo electromagnético durante la generación del plasmón de superficie. Debido a esto el estudio de las propiedades ópticas de nanoestructuras de plata es de gran interés en esta área.

Por otro lado, en un ambiente inerte los plasmones de superficie de la partícula se relajan ya sea re-emitiendo fotones resonantes (dispersión de luz) o formando portadores de carga, huecos y electrones, energéticos que pueden recombinarse y generar calor en la nanopartícula. Sin embargo, en presencia de adsorbato sobre la partícula los plasmones también pueden relajarse transfiriendo densidad electrónica al adsorbato. La captura de electrones energéticos por el adsorbato puede resultar en una química catalítica conducida por electrones en nanopartículas plasmónicas. En general, estas reacciones conducidas por electrones mediadas por luz operan a temperaturas menores que sus contrapartes térmicas las cuales abren nuevas posibilidades en el diseño y estudio de materiales catalíticos heterogéneos. Con base a lo anterior es posible tomar ventaja de esta propiedad física, como lo es el plasmón de superficie

y poder modificar reacciones químicas. La fotocatalisis es una forma efectiva de explotar la energía solar a través de la conversión de energía solar a química. La mayor intensidad de la luz en el espectro solar se encuentra en la región visible, entre 450-650 nm; de ahí que sea deseable que un fotocatalizador absorba en esta región.

Catalizadores basados en Ag son usados en reacciones de oxidación, como la oxidación de formaldehído, la epoxidación de etileno y la oxidación de CO. En particular, la eliminación de CO es importante en muchas aplicaciones prácticas, como ejemplo, de los flujos ricos en hidrógeno usados en las celdas de combustible donde la concentración de CO debe de ser controlada a niveles menores a 10 ppm, con la intención de mantener el adecuado desempeño electroquímico del ánodo de Pt.

De ahí, que el interés en los catalizadores de plata para la reacción CO-PROX, oxidación de CO en flujos ricos de H<sub>2</sub>, se ha incrementado en los últimos años. En general, para la catálisis son preferidas partículas pequeñas que tienen centros activos para reacciones catalíticas, mientras que las partículas grandes y estables son atractivas debido a que presentan un fuerte plasmón de superficie a longitudes de onda en el visible los cuales pueden generar electrones con alta energía al ser excitados y así mejorar la actividad de todo el catalizador.

En este trabajo, se sintetizaron nanoestructuras de plata, nanocubos y nanopartículas soportadas sobre SiO<sub>2</sub>. Se estudiarán las propiedades ópticas no lineales de los nanocubos en función del tamaño y el efecto de la excitación plasmónica en la reacción CO-PROX sobre las nanopartículas soportadas.

# Antecedentes

## 1.1 Nanoestructuras metálicas.

La reducción en el tamaño de un material a escalas nanométricas conduce a propiedades diferentes a las que tiene en bulto (a gran escala). En este sentido la relación superficie/volumen del material llevado a la nanoescala crece [1], lo que implica mayor efecto de la superficie en su comportamiento. Por ejemplo, en nanopartículas metálicas los átomos que se encuentran en la superficie poseen un número de enlaces menor a los que tienen los átomos dentro del volumen. La reducción en la coordinación atómica impacta en el orden, la longitud y los ángulos de enlace. Por lo tanto, las propiedades térmicas, estructurales, químicas y ópticas se ven afectadas en función del tamaño.

Usando orbitales moleculares es posible describir un enlace covalente entre átomos de una molécula, y la generación de un metal puede entenderse como la formación de un orbital extendido sobre todos los átomos que lo forman, lo que conlleva a la formación de bandas de energía [2]. El desarrollo de una estructura de bandas requiere un mínimo número de niveles de energía similares e implica la presencia de cierto número de átomos. Todas las propiedades que conocemos de los metales en bulto se derivan de la existencia de esta estructura de bandas.

En la Figura 1.1 vemos como al ir disminuyendo el tamaño del metal en bulto la estructura de bandas desaparece y niveles más discretos comienzan a aparecer. Una nanopartícula metálica presenta una estructura electrónica intermedia a la de un átomo o molécula y un metal en bulto. Como resultado las propiedades químicas y físicas que presenta la nanopartícula pueden conducir a diferentes aplicaciones, particularmente en catálisis [3].

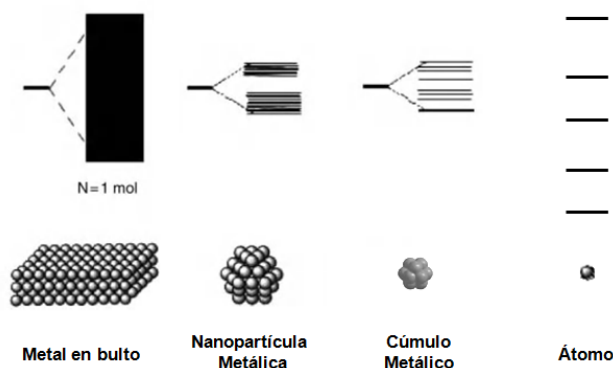


Figura 1.1. Niveles de energía de un metal en bulto, una nanopartícula, un cúmulo metálico y átomo [3].

Si consideramos un modelo de esfera dura para representar a los átomos, un empaquetamiento compacto (cúbico centrado en las caras, tipo FCC), y asumiendo determinadas geometrías de la nanopartícula se puede relacionar el número de átomos en superficie con respecto al número total de átomos que forman un cristal, ver la Figura 1.2 y la Tabla 1.1.

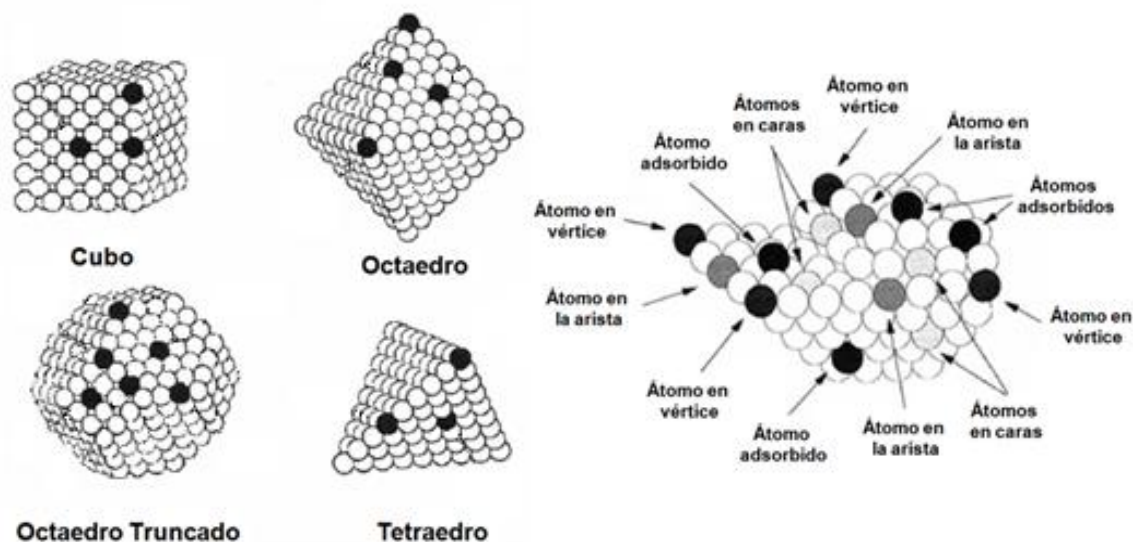


Figura 1.2. Ejemplos de nanoestructuras cristalinas ideales con empaquetamiento compacto tipo FCC (izquierda). Partícula con forma irregular (derecha). En negro se indican diferentes átomos superficiales presentes en ellos [4].

Es posible mostrar la variación de la fracción de distintos átomos de superficie en función del tamaño de cristal. En la Tabla 1.1 se muestran las ecuaciones para cuantificar distintos tipos de átomos en una partícula con determinada forma regular [5]. El número de capas atómicas completas se indica por  $\nu$ . Por ejemplo, para un octaedro tenemos un cierto número de átomos que forman un cúmulo de átomos con capas cerradas: 6, 19, 44, 85, 146, 231, 344, 489, etc. El tamaño del cúmulo o partícula puede ser expresado por un diámetro normalizado, el diámetro del cúmulo o partícula con respecto al diámetro de un átomo, originalmente definido por Hardeveld y Hartog como:

$$d_{\text{Relativo}} = d_{\text{Partícula}}/d_{\text{Átomico}} = \sqrt[3]{N_T/f}$$

donde  $f$  es el factor de empaquetamiento, en este caso para una celda tipo cúbica centrada en las caras (FCC) es  $f = \sqrt{2}\pi/6$  y  $N_T$  es el número total de átomos que forman la partícula.

Tabla 1.1. Fórmulas para obtener el número total de átomos en una nanopartícula con diferentes morfologías ( $N_T$ ), el número de átomos en superficie ( $N_S$ ), el número de átomos en el plano (111) excluyendo las aristas y vértices ( $N_{(111)}$ ), el número de átomos en el plano (100) excluyendo las aristas y vértices ( $N_{(100)}$ ), y el número de átomos en aristas excluyendo los vértices ( $N_E$ ), y el número de átomos en los vértices ( $N_V$ ); donde  $v$  es el número de capas atómicas completas [5]–[8].

No. de átomos	Geometría/Morfología					
	Tetraedro	Octaedro	Icosaedro	Cuboctaedro	Octaedro Truncado	Cubo
$N_T$	$\left(\frac{1}{6}\right)(v^3+6v^2+11v+6)$	$\left(\frac{1}{3}\right)(2v^3+6v^2+7v+3)$	$\left(\frac{10}{3}\right)v^3+5v^2+\left(\frac{11}{3}\right)v+1$		$16v^3+15v^2+6v+1$	$4v^3+6v^2+3v+1$
$N_S$	$2v^2+2$	$2(2v^2+1)$	$10v^2+2$		$30v^2+2$	$6\left(2v^2+\frac{1}{3}\right)$
$N_{(111)}$	$\left(\frac{4}{2}\right)(v^2-3v+2)$	$\left(\frac{8}{2}\right)(v^2-3v+2)$	$\left(\frac{20}{2}\right)(v^2-3v+2)$	$\left(\frac{8}{2}\right)(v^2-3v+2)$	$8(3v^2-3v+1)$	0
$N_{(100)}$	0	0	0	$6(v^2-2v+1)$	$6(v^2-2v+1)$	$6(2v^2-2v+1)$
$N_E$	$6(v-1)$	$12(v-1)$	$30(v-1)$	$24(v-1)$	$24(v-1)+12(v-1)$	$12(v-1)$
$N_V$	4	6	12	12	24	8

En la Figura 1.3 se muestran las fracciones de distintos átomos de superficie indicados en la Tabla 1.1 como función del diámetro relativo.

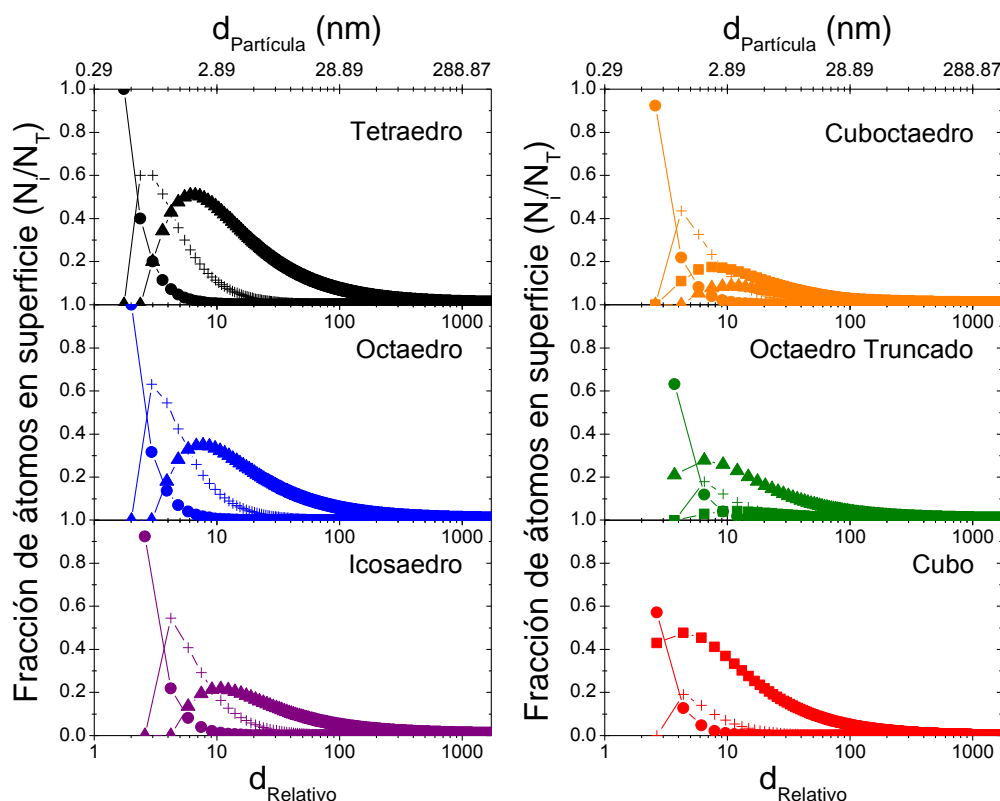


Figura 1.3. Fracción de distintos átomos de superficie en función del tamaño relativo: ( $\blacktriangle$ ) átomos en el plano (111), ( $\blacksquare$ ) átomos en el plano (100), (+) átomos en las aristas y ( $\bullet$ ) átomos en los vértices. El diámetro atómico fue obtenido considerando un parámetro de red de la plata de 0.40853 nm y un empaquetamiento cúbico centrado en las caras.

Se observa que de acuerdo al hábito del cristal diferentes átomos superficiales son expuestos. La fracción de átomos en superficie es mayor para partículas pequeñas. En el caso del cubo los átomos superficiales en el plano (100) son los que se encuentran principalmente expuestos, por ejemplo, para un diámetro relativo de 30 (~8.6 nm) se tiene un 15% de esos átomos en la superficie.

En principio es posible que las nanopartículas adopten diferentes geometrías o morfologías en las cuales los átomos que se encuentran en diferentes sitios como las caras, las aristas y los vértices poseen diferentes propiedades. Para una aplicación como la catálisis, las diferencias en los sitios puede entenderse, por ejemplo, con la teoría del campo ligando [9] y el modelo de traslape angular [4] que pone énfasis en la manera que interaccionan los orbitales de un adsorbato con los orbitales frontera de los átomos en superficie del metal. Se sabe que una superficie cristalina bien definida presenta cierto arreglo de átomos que puede ser favorable para la adsorción de una determinada molécula. En el caso de metales de transición, como la plata, poseen orbitales d los cuales tienen cierta orientación y forma, además, es común que los orbitales s y p también participen debido a que sus energías son similares. Por lo tanto, de acuerdo a los planos que son expuestos por la partícula los diferentes orbitales son expuestos con determinada orientación. En la Figura 1.4 se muestran los orbitales d presentes en un metal FCC. En la Tabla 1.2 se presentan ángulos de emergencia de los orbitales d en las tres caras más importantes del sistema cúbico de caras centradas.

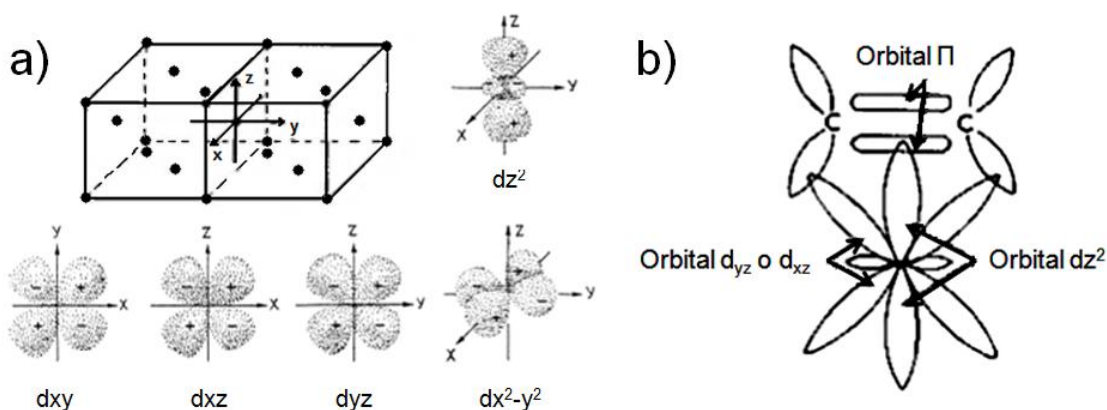


Figura 1.4. Orbitales d presentes en metales de transición los cuales pueden emerger de la superficie. a) Formas y orientación y b) interacción de los orbitales con una molécula adsorbida, adaptado de [9].

Tabla 1.2. Ángulos de emergencia de orbitales d expuestos en determinada superficie de un cristal tipo FCC. Entre paréntesis a un costado del ángulo se indican el número de lóbulos que emergen [9].

Orbital	Caras		
	(111)	(001)	(110)
$d_{xy}$	30° (1)	0°	30° (2)
$d_{xz}$	30° (1)	45° (2)	30° (2)
$d_{yz}$	30° (1)	45° (2)	90° (1)
$d_{x^2-y^2}$	36° 16' (2)	0°	45° (1)
$d_{z^2}$	36° 16' (2)	90° (1)	45° (1)

Es importante señalar que los efectos de superficie son más notables en partículas pequeñas y que dependen fuertemente del arreglo atómico que presentan. Por lo que es importante el control del tamaño y la morfología de un material para determinada aplicación.

## 1.2 Propiedades ópticas de nanopartículas de plata.

Cuando el tamaño de nanopartículas metálicas es reducido a unos pocos nanómetros las propiedades ópticas son dramáticamente modificadas, ocurre un confinamiento de los electrones que puede llevar a la aparición de los plasmones de superficie localizados (PSL), este comportamiento es completamente diferente al de la plata metálica en bulto.

Cuando una partícula es iluminada, el campo eléctrico de la luz ejerce una fuerza sobre los electrones de conducción moviéndolos hacia la superficie de la nanopartícula. Por lo tanto, carga negativa se acumula en un lado y carga positiva en otro, creando un dipolo eléctrico. Este dipolo eléctrico genera un campo eléctrico que se opone al de la luz y que obliga a los electrones a regresar a su posición de equilibrio. A mayor desplazamiento de los electrones, mayor el dipolo eléctrico y consecuentemente la fuerza restauradora. La oscilación electrónica implica un incremento en la energía cinética y electrostática asociada con los campos eléctricos del dipolo. Como la energía debe de ser conservada, el incremento de energía es provisto por la luz que ilumina a la partícula. Por lo tanto, la luz se extingue parcialmente cuando excitamos el plasmón de superficie (PS) en la nanopartícula. A mayor amplitud de la oscilación hay una mayor extinción de luz, así que el espectro de extinción permite la detección del PS [10].

Esta oscilación de plasma es un modo de oscilación colectivo longitudinal del gas de electrones de conducción del metal. Cada modo de



oscilación colectiva con distinta distribución de carga superficial es conocida como resonancia de plasmón de superficie. El número de modos, la frecuencia y su ancho, son determinados por la densidad de electrones, la masa efectiva, la forma y tamaño de la partícula, cristalinidad, su función dieléctrica y el medio que la rodea [11].

Considerando lo anterior, en la literatura se encuentran descritos espectros de extinción de nanopartículas metálicas [96]. Por ejemplo, el caso de nanocubos de plata. A continuación se resalta la importancia de algunos aspectos de la nanoestructura y su interacción con el medio:

a. Forma y tamaño.

El tamaño de las nanopartículas determina características ópticas como la relación entre la absorción y la dispersión de luz, el número de modos de plasmones de superficie, la posición de los picos del modo plasmónico, etc. Cuando el tamaño del radio ( $R$ ) de una nanopartícula es mucho menor a la longitud de onda de la luz ( $2\pi R \ll \lambda$ ), las secciones eficaces de absorción y dispersión son directamente proporcionales a  $R^3$  y  $R^6$ , respectivamente [12]. Por lo tanto, partículas pequeñas absorben más luz mientras que al ser más grandes preferentemente la dispersan.

En la Figura 1.5 se muestran los coeficientes ópticos o eficiencias de extinción, absorción y dispersión en función de la longitud de onda calculados teóricamente para nanocubos de plata de diferentes tamaños, 40, 83, 50 y 150 nm de longitud [13]–[15]. En general se observa que alrededor de los 320 nm todas las eficiencias tienen un mínimo local que corresponde a la longitud de onda a la cual la función dieléctrica de la plata, ambas tanto la parte real como imaginaria, casi desaparecen [14]. Así que esta característica es inherente a las propiedades del material, y es sabido que es independiente de la geometría de la nanopartícula. Por debajo de 320 nm, la absorción de luz es principalmente debida a transiciones electrónicas inter-banda de la plata,  $4d \rightarrow 5s$  [16]. De ahí que esta característica del espectro sea también independiente de la forma y el tamaño de las nanopartículas.

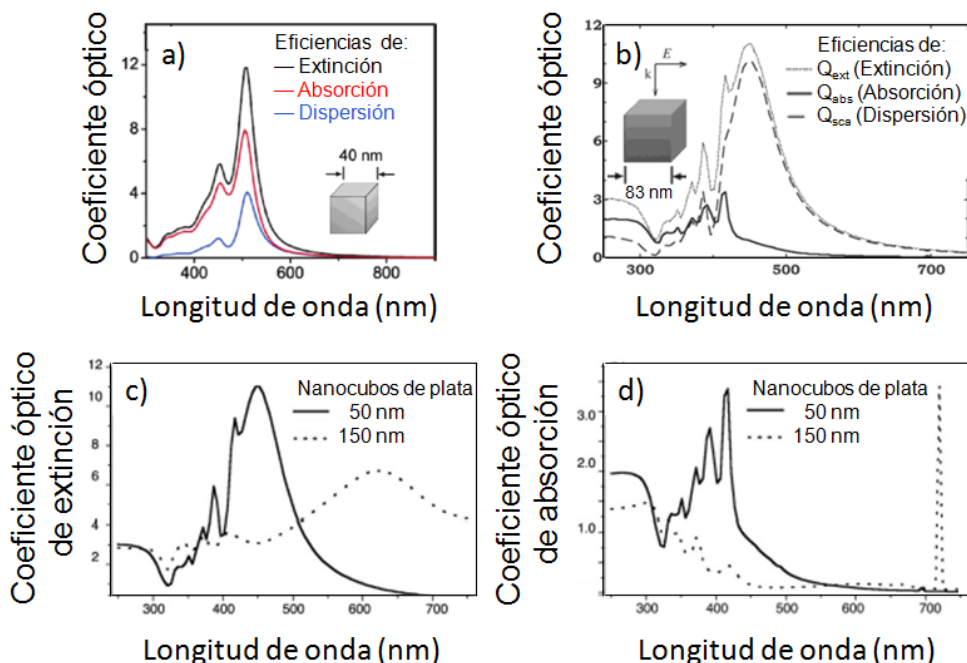


Figura 1.5. Espectros de extinción, absorción y dispersión de nanocubos de plata de diferentes tamaños inmersos en diferentes medios. En a) nanocubos de 40 nm suspendidos en agua [13]. En b) se indican las eficiencias de: extinción en gris ( $Q_{ext}$ ), de absorción en negro ( $Q_{abs}$ ) y de dispersión en línea punteada ( $Q_{sca}$ ) de un cubo de 83 nm en el vacío [14]. En d) y c) Se muestra la comparación de las eficiencias ópticas de extinción y absorción entre cubos de 50 y 150 nm inmersos en el vacío, el pico intenso después de 700 nm en d) debe de ser omitido en las discusiones [15].

Examinado la Figura 1.5 se nota que con aumento del tamaño de los nanocubos aumenta la dispersión de luz, puede incluso volverse el proceso dominante. El número de picos debidos a plasmones de superficie depende del tamaño del nanocubo. En general, es sabido que hay sólo excitaciones dipolares en nanopartículas pequeñas mientras que en partículas grandes, ambas, excitaciones dipolares y multi-polares son posibles.

El espectro de extinción del nanocubo de 40 nm de longitud inmerso en agua (Figura 1.5a) presenta más picos que los de una nanoesfera de ese mismo diámetro. El proceso dominante en el nanocubo de 40 nm es la absorción. Los plasmones de superficie son sensibles al ambiente dieléctrico que rodea a la nanopartícula y medios con un índice de refracción mayor a uno desplazan la posición de las resonancias a mayores longitudes de onda. Por ejemplo, partículas suspendidas en agua se encontrarán a mayores longitudes onda comparadas con las de una partícula inmersa en el vacío. Los nanocubos poseen varias distintas simetrías para resonancias dipolares, lo que da origen a varios picos, a diferencia de las nanoesferas que poseen sólo una. Adicionalmente, la

posición del pico más intenso en el caso del nanocubo está desplazada a mayores longitudes de onda comparada con la de una nanoesfera de tamaño similar [13]. Este desplazamiento es causado por la acumulación de carga superficial en las esquinas del nanocubo, en general, este efecto se observa en partículas con esquinas agudas. En estos sistemas, el incremento en la separación de carga reduce la fuerza restauradora en la oscilación de los electrones, que a su vez resulta en un desplazamiento del pico de la resonancia a una menor energía.

Otro ejemplo, del efecto debido a la simetría del cubo, que puede reflejarse en la intensidad del espectro de extinción, se hace evidente cuando es comparado con una nanopartícula con forma de tetraedro. La separación de carga sobre las esquinas del cubo creará dipolos debido a que éstas se encuentran en lados opuestos de una línea de simetría. Las esquinas de un tetraedro se encuentran opuestas a una cara en lugar de otra esquina, así que un dipolo intenso no puede ser formado [13].

Para un cubo de 83 nm inmerso en el vacío (Figura 1.5b), se observan las principales contribuciones entre 320 y 700 nm, tanto la absorción como la dispersión contribuyen a la formación del espectro. Los picos entre 320 y 450 nm se forman debido a la absorción y dispersión de luz mientras que la dispersión es la principal contribución entre 400 y 700 nm. La parte de la absorción presenta una estructura rica en picos entre 320 y 420 nm y estos picos están asociados a resonancias inherentes a la geometría cúbica. El pico a 410 nm corresponde a la resonancia dipolar en tanto que los picos a menores longitudes de onda corresponden a resonancias multi-polares. De 420 a 700 nm, en la parte de absorción, se presentan más contribuciones (la caída del espectro) y también pertenecen a excitaciones multi-polares, sin embargo, estas excitaciones son debidas a efectos del tamaño. Es común observar esta caída en espectros de nanopartículas de tamaños similares o mayores. También, se reporta que la eficiencia de la absorción para un cubo de 9 nm para longitudes de onda menores a 410 nm presenta más o menos la misma estructura e intensidad pero para longitudes de onda mayores no presenta más contribuciones. Arriba de las resonancias, alrededor de 450 nm, la eficiencia de dispersión muestra un máximo y este se encuentra desplazado a mayor longitud de onda comparado con una esfera del mismo tamaño [14].

De forma similar, la Figura 1.5c y 1.5d se muestra la comparación entre un nanocubo de 50 nm y otro de 150 nm inmersos en vacío. Es importante mencionar que el pico intenso a ~720 nm se debe a la falta de convergencia del cálculo, sin embargo, puede ser omitido en la discusión

debido a que los efectos principales se presentan a menores longitudes de onda. Se evidencia en 5c que la extinción del cubo de mayor tamaño (150 nm) es menor comparada con la del de 50 nm. En 5d se observa que la eficiencia de extinción del cubo de tamaño mayor (150 nm) es menor comparada con la del cubo de menor tamaño. Se observa que los picos entre 320 y 420 nm se deben a la simetría cúbica de la partícula puesto que encuentran presentes en ambos casos [15].

b. Aristas y vértices.

La agudeza de las esquinas y/o las aristas de una nanoestructura pueden tener grandes efectos en los espectros de extinción. En general, las estructuras con esquinas agudas desplazan la posición del plasmón hacia longitudes de onda mayores cuando son comparadas con estructuras redondeadas de tamaños similares.

Noguez ha estudiado teóricamente la influencia de la morfología de nanopartículas de plata en la resonancia de plasmón superficial localizado [17]. Nanopartículas de plata con la forma de diferentes poliedros fueron estudiadas en función del grado de truncamiento y se encontró que el número de picos (en el espectro de extinción) debidos a plasmones de superficie disminuyen conforme el número de caras aumentan o la nanopartícula se hace más simétrica, además, ocurre un desplazamiento de la posición hacia menores longitudes de onda y un ensanchamiento de la banda.

En la Figura 1.6a se observa la eficiencia de extinción de un nanocubo de plata de aproximadamente 3.5 nm inmerso en el vacío y en sílica. Se identifican seis plasmones de superficie los cuales ya habían sido encontrados por Funchs [18], [19] quien calculo nueve modos y solo seis de ellos forman el 96% del espectro. Los modos 1 y 2 corresponden a las distribuciones de carga dipolar y cuadrupolar y su mayor amplitud es particularmente en las esquinas. Los modos del 3-6 a menor longitud de onda corresponden a distribuciones de carga multi-polares. La amplitud de los modos 5 y 6 es alta en el centro de las caras. En la Figura 1.6b se muestra el efecto del truncamiento simétrico de un cubo en el coeficiente óptico de extinción, inicialmente hay un cubo, luego varios cubos truncados, posteriormente se forma un cuboctaedro, después un icosaedro y finalmente una esfera. Se evidencia un cambio dramático en el espectro de extinción incluso para pequeños truncamientos [17].

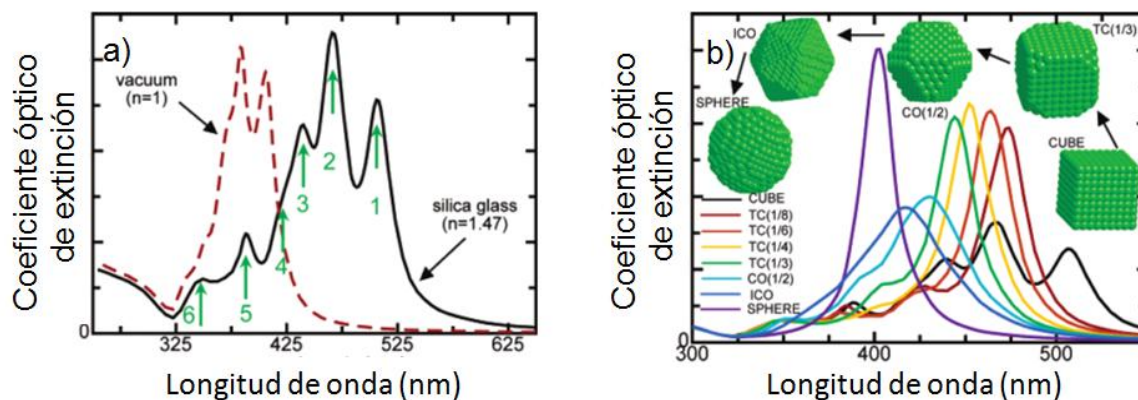


Figura 1.6. En a) se muestra la eficiencia de extinción de un nanocubo de plata de 3.5 nm de longitud como función de la longitud de onda de la radiación incidente, inmersa en el vacío y en sílica. Se observan los seis principales plasmones de superficie. En b) se indica el coeficiente óptico de extinción de diferentes poliedros de plata obtenidos por un truncamiento simétrico de un nanocubo. El grado de truncamiento ( $r$ ) de los de los cubos truncados se indica entre paréntesis. El truncamiento simétrico de las esquinas del cubo es obtenido por  $r \times l$ , donde  $l$  es la longitud de un lado del cubo y  $r$  toma valores los valores de  $0 < r \leq 1/2$ . Un cuboctaedro (CO) es obtenido cuando  $r = 1/2$  [17].

### c. Estructura interna: Cristalinidad.

La cristalinidad de la nanoestructura puede tener un impacto importante en las propiedades plasmónicas, por ejemplo, una frontera de grano puede servir como centro de dispersión para los electrones de conducción en un metal. Lo que implicaría un ensanchamiento de la banda del plasmón en el espectro de extinción. En el caso de los nanocubos de plata preparados por el método del poliol son monocristalinos y comúnmente partículas metálicas soportadas son policristalinas, de ahí que también sea importante considerar la cristalinidad al estudiar propiedades ópticas.

La interpretación de los espectros de extinción de nanocubos de plata no ha sido consistente en la literatura debido a la escasez en el control del tamaño de las muestras y la sensibilidad espectral a la agudeza de las esquinas y aristas de los cubos y se hace necesario incluir estos efectos en modelos teóricos [20].

### d. Medio de inmersión

La excitación del PS no depende únicamente de las características de la nanopartícula sino que también se ve modificada por los alrededores o medio. Tiene dos claros efectos: Por un lado, la función dieléctrica de los alrededores determina la longitud de onda en la vecindad de la nanopartícula, y por el otro lado, el efecto más importante está relacionado

con la polarización del medio. Durante la excitación del PS, la acumulación de carga crea un campo eléctrico en la vecindad de la nanopartícula (en adición al de la luz). Este campo induce la polarización del medio dieléctrico que resulta en una acumulación de carga en los límites del medio (en la interface entre el dieléctrico y la nanopartícula metálica) lo que parcialmente compensa la acumulación de carga debido al movimiento de los electrones de conducción en la nanopartícula. Esta reducción de carga depende de la función dieléctrica del medio ( $\epsilon_m$ ); a mayor  $\epsilon_m$  mayor es la polarización de la carga y mayor es el efecto en el PS. La reducción de la carga neta en la superficie de la nanopartícula implica una reducción en la fuerza restauradora. Por lo que un incremento en la constante dieléctrica de los alrededores de la nanopartícula provoca un desplazamiento del PS a mayores longitudes de onda (menores frecuencias).

Las nanopartículas obtenidas por rutas químicas están comúnmente cubiertas con moléculas orgánicas adsorbidas que generalmente previenen la aglomeración. Estas moléculas adsorbidas tienen un efecto significativo en el PS debido a que éstas representan el primer medio ambiente de la nanopartícula.

Para nanopartículas soportadas, que se encuentran depositadas en la superficie de una matriz, éstas tienen en su cercanía la presencia de un medio con una constante dieléctrica diferente a la del vacío o el aire. Por ejemplo, pueden estar soportadas en  $\text{SiO}_2$  lo que provocaría un corrimiento hacia el rojo de la posición del plasmón de superficie comparadas con éstas si se encontraran inmersas en el vacío (Figura 1.6a).

#### e. Interacción entre partículas.

Efectos debidos a la interacción entre nanopartículas también se presentan. Si las nanopartículas están lo suficientemente cerca, el campo eléctrico neto aplicado a las nanopartículas será el de la luz más el creado por el resto de nanopartículas. En general, la interacción inter-partícula causa desplazamientos de la banda del PS hacia el rojo y un incremento en el FWHM. Por ejemplo, es posible crear de manera controlada interferencias cuando un arreglo geométrico particular de nanopartículas es fabricado, permitiendo una sintonización adicional a la excitación del PS. Estos efectos pueden ser llevados a cabo cuando las nanopartículas depositas en una película forman un patrón o por procesos de autoensamblaje [10].

### **Respuesta óptica no-lineal.**

Cuando un material interacciona con campos ópticos de alta intensidad, un comportamiento diferente aparece en los materiales y lo estudia la óptica no lineal. La respuesta óptica del material depende de una manera no lineal de la magnitud del campo, es decir, depende de su magnitud elevada a una potencia diferente de uno [11]. La magnitud del campo eléctrico que une a los electrones en un átomo típicamente son de alrededor de  $10^{10}$ - $10^{11}$  Vm<sup>-1</sup> y se espera que efectos no-lineales sean importantes cuando el campo eléctrico de la luz sea comparable a ese valor. Intensidades ópticas de alrededor de  $10^{19}$  Wm<sup>-2</sup> producen campos de esta magnitud, estas intensidades pueden alcanzarse utilizando potentes láseres, aunque efectos no lineales se observan a una magnitud menor [21].

El estudio de la respuesta óptica no lineal de nanomateriales es de interés debido a su posible aplicación en electrónica y ciencias médicas. Nanopartículas de plata y oro son interesantes como materiales de estudio debido a bandas de absorción que aparecen en la región visible del espectro electromagnético debidas al plasmón de superficie. Las nanopartículas de plata muestran al plasmón de superficie lo suficientemente alejado de las transiciones electrónicas inter-banda. Esta situación permite investigar los efectos de las no linealidades ópticas originadas por el plasmón de superficie de las debidas a las transiciones inter-banda. En la región de absorción del plasmón de superficie, los materiales presentan coeficientes de absorción óptica no-lineales grandes y una respuesta ultra-rápida [22].

Por otra parte, los nanocubos de plata son de particular interés debido a su forma, ya que poseen esquinas agudas las cuales como vimos se relacionan con la presencia de los plasmones de superficie.

### **1.3 Fotocatálisis heterogénea.**

A continuación se presenta la reacción estudiada en este trabajo y el efecto que puede obtenerse al excitar estructuras plasmónicas con luz visible durante una reacción fotocatalítica heterogénea.

#### a. Reacción CO-PROX.

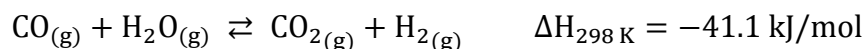
La búsqueda de fuentes de energía ha llevado a considerar el uso del H<sub>2</sub>, a través de celdas de combustible (Fuel Cell, FC) para la generación de energía eléctrica. Uno de los usos de las celdas de combustible es en el

transporte. La alimentación del hidrógeno para los vehículos que operan con celdas de combustible tiene ciertos problemas de logística, siendo el más importante la manera en la que este es suministrado.

Para resolver tal problema existen dos estrategias. La primera está relacionada con el almacenamiento del hidrógeno a bordo del vehículo. La gran desventaja de esta opción, entre otros, se relaciona con los elevados costos de almacenamiento de hidrógeno (presiones altas, bajas temperaturas, materiales complejos) y la falta de infraestructura necesaria para el suministro del hidrógeno. Una solución alternativa a este problema de abastecimiento de H<sub>2</sub> para las FC, es que puede ser obtenido desde hidrocarburos a través de reacciones como el reformado con vapor, o la oxidación parcial. Dentro de los reformados con vapor, el uso de metanol o etanol como reactivo es atractivo debido a que son líquidos y pueden ser fácilmente transportados. Lógicamente, el H<sub>2</sub> debe ser producido directamente en el vehículo para la alimentación de una celda de combustible [23].

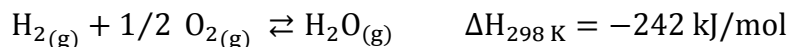
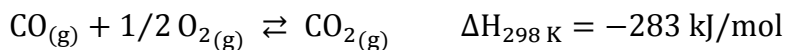
En una reacción de reformado de un hidrocarburo con vapor de agua, la corriente de salida contiene H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y CO. Tanto el CO<sub>2</sub> como el vapor de agua son relativamente fáciles de eliminar, pero si se pretende utilizar el hidrógeno como combustible para pilas de combustible de intercambio protónico (las más prometedoras para su uso en el sector transporte) también debe eliminarse el CO hasta un nivel inferior a las 100 ppm (o incluso menor, dependiendo del tipo de ánodo empleado), pues éste es un fuerte veneno para los electrocatalizadores de Pt usualmente empleados en los ánodos de estas pilas [24]. De lo anterior, surge la necesidad de disminuir el contenido CO en la corriente de salida del reformado de hidrocarburos, a través de etapas de reacción previas a su utilización en las celdas de combustibles.

El tema de la purificación de la corriente de salida de un reformado involucra, en general, las reacciones catalíticas de desplazamiento de gas-agua (Water Gas Shift, WGS), y de oxidación preferencial de CO (Preferential Oxidation, PROX), utilizadas para obtener una corriente de H<sub>2</sub> pura [23]. Como primera etapa se considera la reacción WGS:



A continuación, se lleva a cabo la reacción CO-PROX, que permite oxidar selectivamente al CO con O<sub>2</sub> en presencia de alto contenido de H<sub>2</sub>. Ésta basada en dos reacciones competitivas [25]:





Básicamente, en la primera etapa de purificación se disminuye el contenido de CO desde 10% hasta 0.5%, aproximadamente. Luego de la segunda etapa, el porcentaje de CO llega a niveles cercanos a 5-10 ppm [26], cumpliendo con la exigencia de una operación eficiente de una celda de combustible.

En general, una de las características que se busca en los catalizadores usados en la reacción CO-PROX, es una alta actividad hacia la oxidación de CO acoplado a una baja actividad hacia la oxidación de H<sub>2</sub>, en el intervalo de temperatura de operación deseado.

Diversos catalizadores a base de platino (Pt) han sido ampliamente investigados, por ejemplo, Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con una carga metálica de 0.5% en peso de Pt. El máximo de conversión (80%) se observa a ~200 °C en presencia de un exceso de H<sub>2</sub>, mientras que en ausencia de este se tiene un 100% de conversión [27]. La disminución de la conversión de CO en presencia de H<sub>2</sub> al elevar la temperatura es atribuido a una mayor contribución de la oxidación competitiva de H<sub>2</sub> a altas temperaturas.

Catalizadores basados en Ag también han sido investigados para su uso en la reacción CO-PROX. Comúnmente los catalizadores de plata son usados en reacciones de oxidación como la oxidación selectiva de amoníaco a nitrógeno [28], oxidación de formaldehído [29], abatimiento de NO<sub>x</sub> [30], epoxidación de etileno [31], [32], oxidación de metano [33] y oxidación de CO [34], [35].

De ahí, que el interés en los catalizadores basados en plata para la reacción CO-PROX (en flujos ricos de H<sub>2</sub>) se ha incrementado en los últimos años [29], [34], [36]–[38]. Qu *et al.* [34], [36], [38], mostraron que los catalizadores de Ag soportados son prometedores para reacciones a baja temperatura, incluso en el intervalo de 30-50 °C donde los catalizadores presentan su máxima conversión de CO. También se mostró que el tamaño de partícula y la presencia de especies de oxígeno sub-superficiales son determinantes para alcanzar una alta selectividad en la reacción CO-PROX. Previos estudios se enfocan en tamaño de partícula [39]–[41], el soporte [42]–[44], oxígeno sub-superficie [40], temperaturas de tratamiento con oxígeno [36], [45] y la temperatura de tratamiento con hidrógeno [39] demuestran que la formación diferentes especies de plata,

debidas al tratamiento, resultan en diferentes actividades para la oxidación de CO.

b. Fotocatálisis heterogénea.

La estabilidad del catalizador puede verse afectada debido al calentamiento, ya que puede conducir a cambios en el tamaño y forma de la partícula. Sin embargo, es posible el acoplamiento eficiente de energía térmica con luz visible de baja intensidad lo que implica una operación a más baja temperatura con la misma conversión a productos. Esto fue posible, por lo menos a escala laboratorio, cuando se llevó a cabo una reacción fotocatalítica heterogénea sobre nanoestructuras plasmónicas de plata soportadas.

En 2011 fue reportada la epoxidación del etileno sobre nanocubos de plata soportados en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [46]. La reacción se llevó a cabo en condiciones estacionarias, se observó que a 450 K y a presión atmosférica la reacción fue ~4 veces más rápida cuando el catalizador fue iluminado con una fuente de luz de  $\sim 250 \text{ mW/cm}^2$  ( $\sim 2\text{-}3$  veces la intensidad del sol). El efecto fue instantáneo. Otro ejemplo, es el estudio de la reacción CO-PROX asistida por la iluminación sobre partículas metálicas soportadas (Pt/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) a altas temperaturas, 170 °C [47].

La excitación del plasmón de superficie ocurre cuando un material (por ejemplo, nanoestructurado) con alta movilidad de electrones (Ag, Au, Cu, Al, semiconductores dopados) interaccionan con fotones cuya energía es resonante con la energía de oscilación de los electrones de valencia superficiales que sienten una fuerza restauradora debida a los núcleos superficiales cargados positivamente. En el caso de Ag, Au y Cu esta energía resonante ocurre en la región visible del espectro electromagnético. La interacción de los fotones resonantes y los electrones superficiales inicialmente resulta en una oscilación coherente de los electrones en espacio y energía. Esto conduce a un confinamiento de la energía del fotón en la superficie del material nanoestructurado por una escala de tiempo mayor que la que el fotón hubiese utilizado en el mismo volumen de control viajando a la velocidad de la luz. Como resultado de esta interacción, se tiene un alto coeficiente de absorción de fotones en resonancia con la excitación del plasmón de las partículas metálicas. La excitación del PS produce una alta intensidad de fotones (campos eléctricos fuertes) y una concentración de electrones alta en la superficie nanoestructurada.

Por ejemplo, el tiempo de vida media de la oscilación coherente de electrones debido a la excitación del plasmón es de  $\sim 5\text{-}100$  fs, y puede decaer a través de tres mecanismos (Figura 1.7):

- 1) Dispersión elástica de los fotones (radiativo).
- 2) Amortiguamiento de Landau (no radiativo).
- 3) Amortiguamiento por interfaz química (Chemical Interface Damping, CID).

Los tres procesos depositan energía en el adsorbato, aunque a través de mecanismos diferentes. A continuación se discutirán los mecanismos.



Figura 1.7. Esquema que muestra los tres mecanismos de decaimiento de las oscilaciones superficiales del plasmón. Además existe una mejora del campo eléctrico en la cercanía de la nanopartícula [48].

En el proceso de decaimiento radiativo 1), la molécula adsorbida gana energía por la absorción de luz re-irradiada por la estructura plasmónica. Ocurre una transición electrónica en el adsorbato, que se discute en términos del principio de Franck-Condon, Figura 1.8a. Este mecanismo se presenta cuando el adsorbato tiene una transición electrónica intramolecular (IM) permitida, que tiene una energía similar a la magnitud de la energía de los fotones re-irradiados. Si esto ocurre, el adsorbato gana energía vibracional a través de la absorción del fotón que induce un intercambio de energía vibrónica.

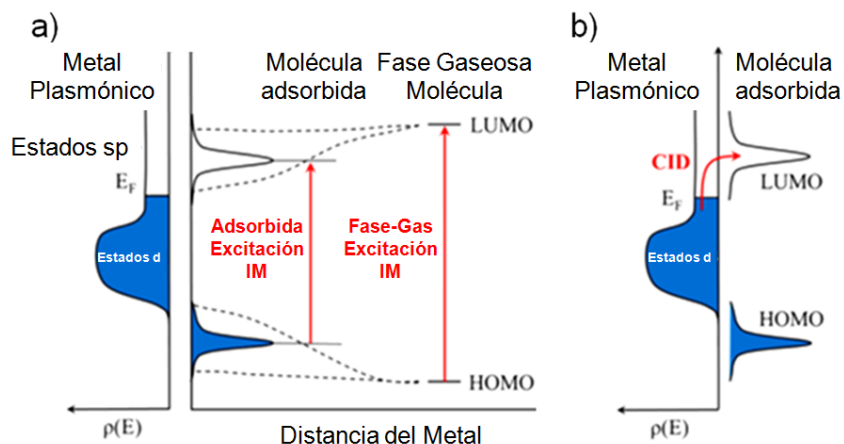


Figura 1.8. a) Efecto de la quimisorción en la excitación intramolecular HOMO-LUMO del adsorbato. b) Propuesta de la inyección de carga directa del metal hacia estados moleculares del adsorbato que ocurre durante el decaimiento del plasmón en el mecanismo CID [48].

En el amortiguamiento de Landau 2) (Landau Damping), el intercambio de energía por el proceso de decaimiento del plasmón puede ocurrir vía transferencia transitoria de portadores de carga energéticos, electrones y huecos energéticos, derivados del plasmón, entre la superficie del metal y orbitales (no ocupados) de la especie adsorbida. Este proceso también puede generar un aumento de la temperatura en el nanocrystal.

La presencia del adsorbato puede generar otro tipo de relajación, en la escala de  $\sim 5$  fs, a través del CID 3). La interacción de las oscilaciones coherentes del plasmón con estados electrónicos no ocupados del adsorbato conducen a un decaimiento a través de la transferencia directa de portadores de carga energéticos al estado de energía no ocupado del adsorbato, Figura 1.8b. Recientemente se ha mostrado evidencia de la transferencia directa de carga [47], [49].

Existen diferencias entre los electrones del mecanismo CID y los electrones del proceso de amortiguamiento de Landau:

- La escala de tiempo.
- La naturaleza coherente de la transferencia de energía.
- La dependencia potencial de la longitud de onda resonante con la eficiencia de la transferencia de energía.

La principal diferencia entre los procesos 2) y 3), es que en el 2), los electrones energéticos son generados inicialmente en el metal, debido al amortiguamiento de Landau, y subsecuentemente son dispersados hacia los estados energéticos del adsorbato; en 3) los electrones son inyectados directamente en los estados energéticos del adsorbato en el instante del decaimiento del plasmón. Como resultado, la evolución temporal de la

distribución de energía de los electrones en los procesos 2) y 3) puede tener eficiencias fotocatalíticas y características mecanísticas diferentes.

Es importante mencionar, que la velocidad de reacción depende de la intensidad de la luz con la que es iluminado el catalizador. Y esta dependencia da indicios acerca del mecanismo microscópico.

Además de eso, otros fenómenos deben de ser considerados, como el efecto del “hot spot”, que se debe al acercamiento o/y ensamble de nanopartículas metálicas. En esos puntos de ensamble la fotocatalisis podría ser más eficiente.

Finalmente, es importante señalar que existe una relación entre la dependencia de la longitud de onda con la velocidad de excitación del plasmón y la dependencia de la longitud de onda con la velocidad fotocatalítica (relación del espectro de extinción de luz de la nanoestructura con el espectro de la fuente de luz), que muestra que el plasmón de superficie es el responsable de controlar la reacción.

## **1.4 Síntesis de nanoestructuras de plata.**

Con el desarrollo de diversas ramas de la química y la física, se ha logrado la síntesis de nanopartículas metálicas para diferentes aplicaciones, desde partículas coloidales hasta soportadas. En muchas de las técnicas utilizadas se ha logrado el control sobre el tamaño, la morfología y la composición los cuales son relevantes. A continuación se describen características de dos métodos para preparar nanoestructuras de plata coloidales y soportadas.

### **1.4.1 Nanocubos: Método del poliol.**

Una aproximación para la síntesis de nanopartículas (o nanoestructuras) metálicas es usar reactivos que controlen y dirijan el proceso de nucleación y crecimiento. Inicialmente los métodos en disolución presentaban problemas importantes, tales como, gran polidispersidad, tamaño de partícula no deseado, formas pobremente definidas y morfologías limitadas. Sin embargo, durante la última década estos métodos han sido mejorados para lograr la obtención de nanocristales metálicos sobre diseño. Por ejemplo, trabajos publicados por diversos grupos de investigación, como el de Catherine J. Murphy y colaboradores [50] y el de Younan Xia y colaboradores [51]–[53], han logrado obtener diversas morfologías y altos rendimientos en la síntesis de nanocristales metálicos.

Un método de síntesis, versátil, es el del poliol, originalmente desarrollado por Fievet y colaboradores [54] como una ruta simple y versátil para sintetizar partículas y aleaciones coloidales, por ejemplo: Ag, Au, Cu, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Ru, CoNi, y FeNi.

La reacción primaria de este proceso involucra la reducción de una sal inorgánica (el precursor) por el poliol a temperatura elevada. La polivinilpirrolidona (PVP) es adicionada como un estabilizador para prevenir la aglomeración de las partículas y también funciona como agente director de estructura. La versatilidad se debe a que el poliol disuelve (y solvata) muchos precursores (y iones), al poder reductor en función de la temperatura y al relativamente alto punto de ebullición del poliol [52]. A su vez, procesos de oxidación pueden llevarse a cabo a la par de los procesos de reducción dadas las condiciones de reacción, esto permite controlar el producto de reacción. De este método existen múltiples variantes y han probado ser de utilidad en la síntesis de nanoestructuras de plata [55].

Para la síntesis de nanocubos de Ag, por el método del poliol, es importante la identificación de los parámetros relevantes de la reacción de síntesis y su estandarización. En la literatura se han encontrado muchas variantes de la metodología de síntesis. Como poliol se ha usado etilenglicol o dietilenglicol, como agente director de estructura, generalmente, se usa PVP y como precursor metálico  $\text{AgNO}_3$  o  $\text{CF}_3\text{COOAg}$ . La atmósfera de la mezcla de reacción tiene fuerte influencia en los productos, y se ha usado aire, oxígeno y argón. Se han empleado compuestos como NaHS o  $\text{Na}_2\text{S}$  para acelerar la reacción. Y también se ha usado HCl para mejorar la calidad de los cubos obtenidos.

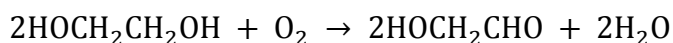
A continuación se describe el efecto de algunos de los factores importantes y comunes que influyen en la síntesis del poliol para la obtención de nanocubos de plata:

- Uso de etilenglicol (EG).

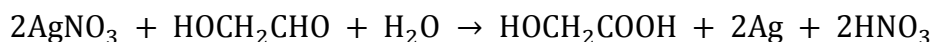
Pureza. El solvente comúnmente usado para la síntesis de nanocubos de plata es el etilenglicol y su pureza es un factor determinante en la reproducibilidad de la reacción. Las impurezas que tienen una gran influencia en esta reacción son los iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) y hierro ( $\text{Fe}^{n+}$ ) [56] presentes en el etilenglicol [57], [58]. Las concentraciones de cloruros y la de los iones hierro deben de ser menores a 2.0 ppm y 0.2 ppm, respectivamente [46], [59]. Por ejemplo, el ion  $\text{Fe}^{2+}$  es un potencial secuestrador de oxígeno que es necesario para la reacción [56], [60] y la presencia de altos contenidos de  $\text{Cl}^-$  lleva a la formación de cantidades grandes de  $\text{AgCl}$  que conduce a la formación de diferentes morfologías.

Adicionalmente, el EG es extremadamente higroscópico por lo que es recomendable reemplazarlo al mes de haber sido abierto [59].

Precaentamiento en presencia de oxígeno. La función del etilenglicol es disolver los reactivos y solvatar al ion metálico [52]. Otra función del etilenglicol es la de reducir el ion  $\text{Ag}^+$ . El poder reductor del EG es función de la temperatura y se debe a que al ser calentado, comúnmente a  $140\text{ }^\circ\text{C}$  o más, en presencia del oxígeno del aire da paso a la formación de glicolaldehído (GA), que es responsable de la reducción del ión metálico. Este precaentamiento se realiza antes de la adición de los demás reactivos. La reacción de oxidación del EG [60] es:

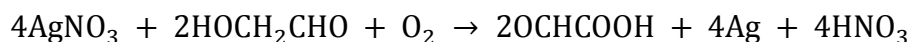


La cantidad de GA formada depende de la temperatura y este compuesto es capaz de reducir al ion  $\text{Ag}^+$  formando ácido glicólico según [60], [61]:



A su vez, las nanopartículas de plata generadas en solución pueden catalizar la oxidación del EG a GA. Lo que ocurre es una reducción auto-catalítica de  $\text{AgNO}_3$  al generarse más reductor [60].

Una posibilidad más es la reacción con la formación de ácido glioxílico [62]:



Esto influye en la nucleación y la cinética de crecimiento de las partículas de Ag. Otro disolvente usado en la síntesis de nanocubos de plata, de tamaños de entre 18 y 32 nm, es el dietilenglicol (DEG). El cual posee una mayor viscosidad y un poder reductor menor comparado con el EG. El uso de polioles con una cadena hidrocarbonada más larga conduce a la formación de partículas con maclas y formas irregulares [63].

- Uso de HCl.

Otro reactivo utilizado frecuentemente para la síntesis de nanocubos es el HCl y hace al método más robusto. Los iones ( $\text{Cl}^-$  y  $\text{H}^+$ ) tienen varias funciones. Se piensa que el ion  $\text{Cl}^-$  previene la agregación de partículas coordinándose a núcleos de plata. La estabilización contra la agregación puede retardar el crecimiento de las partículas. La oxidación de núcleos y semillas con defectos tiende a dominar la reacción debido a la presencia de

oxígeno  $O_2$  en las síntesis realizadas al ambiente [57], [64], como se observa en la Figura 1.9.

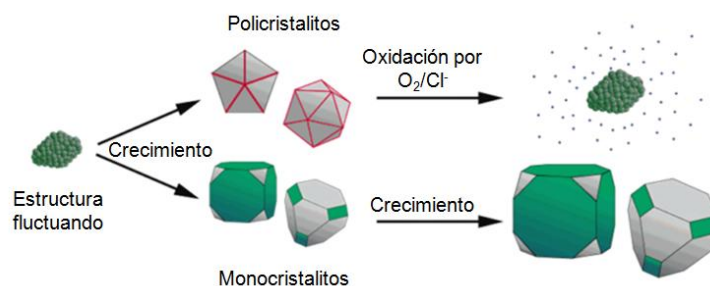


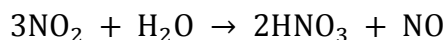
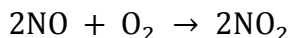
Figura 1.9. Efecto de la presencia de  $O_2/Cl^-$  en la síntesis de nanoestructuras de Ag [57].

También el  $Cl^-$  conduce a la formación de  $AgCl$  ( $K_{PS} = 10^{-10}$ ) que posteriormente se disuelve y da paso a la formación de  $Ag^0$  favoreciendo la formación de nanocubos de plata.

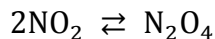
El  $H^+$  está implicado en la formación de  $HNO_3$  (cuando se usa  $AgNO_3$  como precursor del metal), el cual puede servir como agente oxidante [64]:



La presencia del oxígeno del ambiente es importante para la reacción ya que conduce a una regeneración constante del  $HNO_3$  [65]:



Es importante señalar que existe el equilibrio:



el  $NO_2$  es de color café y predomina a altas temperaturas, mientras que el  $N_2O_4$  es incoloro y predomina a bajas temperaturas.

Otra posibilidad para la oxidación de las nanopartículas de plata es:



en la cual se origina la formación de  $NO_2$ . Dada la temperatura de la reacción, es probable que esta reacción de oxidación sea la más favorable. Además el  $NO_2$  reacciona con agua para formar  $HNO_3$  [66].



En general, los núcleos y/o semillas de plata pueden formar estructuras monocristalinas, con una sola macla, con múltiples maclas y con fallas de apilamiento verticales las cuales conducen a la formación de diferentes nanoestructuras [51]. La idea del uso de estos procesos redox es controlar la población de semillas presentes (monocristalinas y macladas). Los procesos de oxidación relacionados con  $\text{Cl}^-/\text{O}_2/\text{HNO}_3$  facilitan la oxidación de núcleos y semillas con defectos favoreciendo la presencia de semillas monocristalinas que son las que propiciarán la formación de nanocubos, de ahí la robustez del método.

Otra fuente de iones  $\text{Cl}^-$  utilizada frecuentemente es el  $\text{NaCl}$ , que evita la formación de  $\text{HNO}_3$ .

- Uso del ion  $\text{Br}^-$ .

Otra especie que puede emplearse en la síntesis de nanocubos de Ag es el ion  $\text{Br}^-$  y puede usarse como alternativa al  $\text{Cl}^-$ . La fuente de iones bromuro más usada es el  $\text{NaBr}$  [61]. En este caso el  $\text{Br}^-$  cumple una función similar a la del  $\text{Cl}^-$  pero es menos corrosivo y también evita la formación de  $\text{HCl}$ . Al ser un corrosivo más suave, se puede variar su concentración en la reacción permitiendo un control en la formación de ciertas semillas, con múltiples maclas, con una sola o eliminar a todas. El  $\text{Br}^-$  tiene una función más complicada en la síntesis de nanoestructuras de plata comparada con las de Pd debido a que la Ag es químicamente más activa [51]. Además, el bromuro también puede funcionar como un agente director de estructura, a pesar de su menor tamaño, es capaz de adsorberse sobre superficies (100) de nanocristales de Ag, Au, Pd y Pt con longitudes menores a 25 nm para inducir la formación de cubos más pequeños, nanobarras rectangulares [67] y nanobastones octogonales [51].

- Función de la Polivinilpirrolidona (PVP).

La polivinilpirrolidona es usada como un estabilizador para prevenir la aglomeración de las partículas y como agente director de estructura. Interacciona preferentemente con los planos (100) de la plata, lo que permite su estabilización y la formación de cubos [68], [69]. También se ha reportado que los grupos hidroxilo terminales de la PVP pueden funcionar como un reductor suave [70].

De acuerdo con estudios experimentales y teóricos se cree que la PVP puede unirse a la superficie de plata (100) a través de los átomos de oxígeno y posiblemente el nitrógeno en el anillo de la 2-pirrolidona como se muestra en la Figura 1.10. Cuando la PVP está presente, las caras {100}

son más estables y crecen más lento que las caras {111}. El efecto de la PVP no está limitada a la Ag [68].

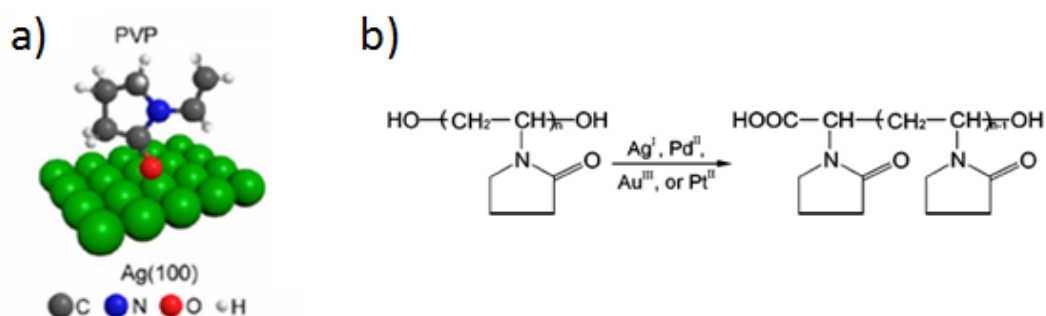


Figura 1.10. Interacción de la PVP con la Ag. a) Modelo de monómero de PVP interaccionando con una superficie de plata (100) [68]. b) Reacción de reducción de iones de metálicos por PVP [70].

El uso de un agente director de estructura en la síntesis del poliol lo hace un método más flexible y predecible. El nanocrystal resultante toma una forma específica dependiendo del tipo de agente y la concentración en la mezcla de la reacción. Las relaciones molares entre la PVP (unidad monomérica) y los iones  $\text{Ag}^+$ , ( $n_{\text{PVP}}/n_{\text{Ag}^+}$ ) comúnmente utilizadas para la síntesis de nanocubos de plata es de 1.5 ó 2.

Además, la PVP es usada para la transformación de nanoestructuras, como la de nanobarras a nanoarroses. Esta transformación se llevó a cabo manteniendo las nanobarras en una disolución de PVP al 5% por una semana [67]. El mecanismo por el cual ocurre la transformación no es claro y es probable que sea un efecto conjunto de la alta concentración de la PVP y el aire [71].

- Fuente de plata.

La primera fuente de plata utilizada en la síntesis de nanocubos fue el  $\text{AgNO}_3$  [72], donde el grupo nitrato puede descomponerse a la temperatura de reacción generando especies iónicas, y/o gaseosas y la formación de  $\text{HNO}_3$ . Esto hace más difícil el entendimiento y el control de la síntesis. Sin embargo, al parecer la principal desventaja al usar el  $\text{AgNO}_3$  como fuente del Ag es que la reacción es sensible a la presencia de las impurezas en el etilenglicol como los iones cloruro y metálicos. Los metales como el  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  y  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  pueden secuestrar al oxígeno usado en la oxidación de partículas con defectos [66, 82]. En la literatura se encuentran reportadas la síntesis de nanoalambres usando  $\text{CuCl}$  o  $\text{CuCl}_2$  [73] y también la síntesis de nanocubos o nanoalambres de plata ajustado la concentración de iones de hierro [56] con el método del poliol.

Otro precursor metálico de la plata es el  $\text{CF}_3\text{COOAg}$  que es menos sensible a las impurezas del disolvente (EG) [74]. Esto facilita la reproducibilidad de la reacción. Incluso, existen metodologías de síntesis donde restringen el aire a la reacción utilizando esta fuente de plata obteniendo como producto de reacción nanocubos.

- Uso del ion  $\text{S}^{2-}$ .

Se ha reportado que el uso de  $\text{NaHS}$  o  $\text{Na}_2\text{S}$  en cantidades traza durante la síntesis de nanocubos de plata por el método del poliol aumenta drásticamente la velocidad de reacción, disminuyendo el tiempo de reacción de varias horas a minutos (sin la presencia de  $\text{HCl}$ ). Las especies de azufre interaccionan fuertemente con la plata formando cristalitas cúbicas de  $\text{Ag}_2\text{S}$  [75]. Además, el  $\text{Ag}_2\text{S}$  cataliza la reducción de  $\text{Ag}^+$  en un mecanismo análogo a la reducción auto-catalítica de cúmulos de plata debido a una drástica disminución del potencial de reducción comparado con el del ion  $\text{Ag}^+$  libre [76]. En este caso, una vez que interacciona el ion plata con el ion  $\text{S}^{2-}$  (al inicio de la reacción), se observa fugazmente un color púrpura-oscuro que indica la formación de nanopartículas de  $\text{Ag}_2\text{S}$  responsables de la reducción catalítica de  $\text{Ag}^+$  [66].

Otra posibilidad es que el  $\text{Ag}_2\text{S}$  formado, el cual es altamente insoluble ( $K_{\text{PS}} = 10^{-52}$ ), sirve como sitio de nucleación heterogénea para los átomos de plata y la posterior formación de nanocubos de plata a través de un proceso de crecimiento heterogéneo, que es energéticamente más favorable y rápido. El clúster de  $\text{Ag}_2\text{S}$  es muy pequeño como para que el error en el empaquetamiento de las redes entre el  $\text{Ag}_2\text{S}$  (monoclínico) y la  $\text{Ag}$  (cúbico centrado en las caras) impacte en la estructura del cristal formado más allá de unas pocas capas de átomos inicialmente depositadas de  $\text{Ag}$ . Este mecanismo de reacción es posible sin  $\text{HCl}$ , ya que conduce a la formación irreversible de  $\text{H}_2\text{S}$ , favoreciendo el proceso de nucleación homogénea [77].

- Otros factores.

Factores como el lavado del material de vidrio, la temperatura, la pureza de los reactivos, y la exposición a la luz de los reactivos y la mezcla de reacción entre otros tienen influencia en la reacción.

Hay que tener en cuenta que muchas veces la escalabilidad de la reacción es necesaria para obtener cantidades suficientes de partículas. Y también que los parámetros de síntesis utilizados dependen de la metodología usada [59], [64], [78], [79]. Existen trabajos en los cuales la síntesis del poliol se lleva a cabo de manera continua (en flujo continuo) para la preparación de nanoestructuras de plata (por ejemplo, nanoesferas

y nanocubos) que pueden ser incluso escalables a nivel industrial [80], [81].

Todos estos factores se relacionan con el control termodinámico y cinético de la reacción. La importancia del método recae en el control de la nucleación y el crecimiento de núcleos y semillas. Una vez que el núcleo alcanza el tamaño crítico, las fluctuaciones estructurales se vuelven energéticamente muy costosas y el cúmulo “se bloquea” en una estructura bien definida. Este punto crítico es el nacimiento de una semilla. Esta semilla es el puente entre el cúmulo (núcleo) y el nanocrystal. Dadas las condiciones de la reacción los núcleos y/o semillas de plata formadas con o sin defectos conducen a la formación de diferentes nanoestructuras [51], ver la Figura 1.11. La idea general es el control de los procesos redox en la reacción para favorecer una cierta población de semillas (monocristalinas o con defectos), en el caso de la síntesis de nanocubos de plata se desean semillas monocristalinas.

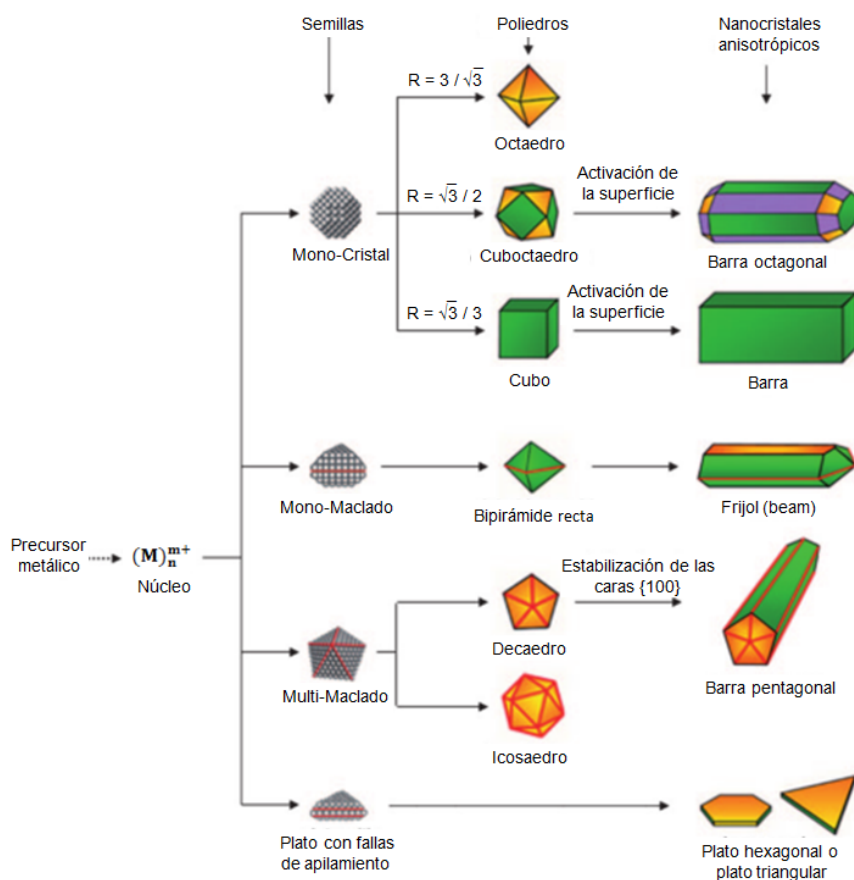


Figura 1.11. Esquema que muestra las transformaciones de diferentes semillas en productos con morfología específica de un metal FCC. El parámetro  $R$  es definido como la razón de las velocidades de crecimiento a lo largo de las direcciones  $\langle 100 \rangle$  con respecto de la  $\langle 111 \rangle$  [51].

#### **1.4.2 Partículas soportadas: Impregnación húmeda.**

Es común en el ámbito de la catálisis utilizar partículas soportadas debido a que partículas no soportadas frecuentemente son inestables y propensas al sinterizado. De ahí, que suelen soportarse en materiales térmicamente estables y relativamente inertes desde el punto de vista químico. Esto ayuda a dispersar las partículas de metal y a incrementar su estabilidad térmica, aumentando la vida del catalizador. Los más comunes son alúmina, sílica y carbón. También suelen usarse, titania, zirconia, magnesia, óxido de zinc, carburo de silicio y zeolitas, para aplicaciones específicas.

Los métodos comunes para dispersar el catalizador metálico requieren la combinación de diferentes operaciones unitarias [82]. Ejemplo de un método de preparación para la obtención de nanopartículas soportadas es la impregnación húmeda, la cual se describirá a continuación.

El término impregnación ha ido adquiriendo diferentes significados y algunas veces es difícil determinar cómo fue hecha específicamente. Propiamente, la impregnación se define como un medio para preparar catalizadores a través de la adsorción de una sal precursora en solución sobre un material soporte [4]. Esta sal precursora es una sal metálica que se adiciona a un disolvente a una concentración determinada la cual se disocia.

Este proceso es algunas veces referido como impregnación húmeda debido a que los poros del soporte son llenados con solvente antes de que entre en contacto con la sal precursora. También es llamado impregnación difusional debido a que la impregnación del soporte es acompañada por la difusión de la sal a través de los poros llenos de solvente. La interacción resultante entre la superficie del soporte y la sal es la adsorción de los iones de la sal metálica sobre el soporte.

La concentración del precursor metálico, el tipo de sal, el disolvente, la temperatura, la naturaleza del soporte, el tiempo de contacto con el soporte y la presencia de otros materiales, todos pueden influenciar tanto en la carga del metal como la localización del metal en la partícula de soporte.

Descriptivamente, el proceso consiste en la adsorción de una solución de la sal metálica, en la cual, la suspensión del soporte y la solución metálica van acompañados de agitación. Este proceso es permitido por un intervalo de tiempo seguido de la separación de la solución y el soporte, ahora modificado, ya sea por filtración o

centrifugación. La sal soportada es secada, y frecuentemente calcinada antes de que sea reducida para formar el metal, el cual por lo general es la fase activa. La fuerza de la interacción entre el soporte y el precursor metálico es importante para la distribución del metal en el soporte.

En algunas ocasiones, el disolvente es evaporado mientras ocurre la adsorción de la sal metálica. Lo que conduce a una sal soportada seca. Se debe de tener precaución con este procedimiento ya que puede conducir a la precipitación de sal en disolución en conjunto con sal adsorbida. Lo que conduciría a la formación de partículas metálicas no soportadas, y que por lo general, es una mezcla no deseable de componentes activos. Por ello, es común una vez evaporado el disolvente que el sólido sea lavado para retirar la sal no adsorbida, y entonces posteriormente secar el soporte.

El pH de la solución es crítico en el proceso de impregnación. Los grupos funcionales presentes en el soporte y que interaccionan con el precursor metálico pueden verse afectados por los cambios en el PH del medio de impregnación. En este sentido el pH del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) del soporte es determinante en las propiedades de adsorción. El  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  es el pH en el cual la carga neta de la de la superficie es cero [83]. En la Figura 1.12 se muestra un modelo para el  $\text{pH}_{\text{pzc}}$

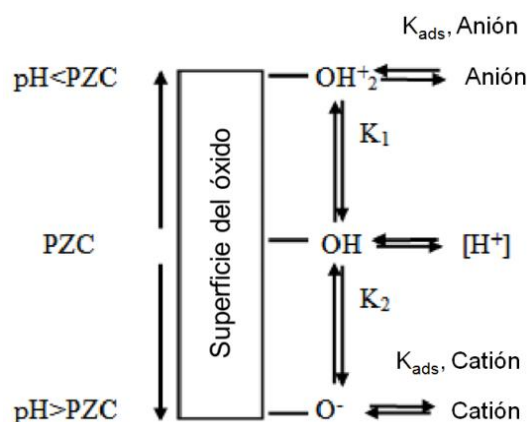


Figura 1.12. Modelo del pH de punto de carga cero para un óxido, adaptado de [84].

Si la interacción es débil las partículas pueden moverse a través de la superficie del soporte y sinterizar, esto puede ocurrir a temperaturas ligeramente mayores a la temperatura necesaria para que el material sin soportar coalesca. Por otro lado si la interacción es fuerte, esto puede aproximarse a la formación de un compuesto químico en la superficie del soporte con la posible pérdida de la actividad catalítica. La habilidad de migración de las especies catalíticamente activas depende primariamente de la fuerza con la cual están unidas al soporte.

## **Objetivos: general y particulares**

El objetivo general del trabajo es sintetizar nanoestructuras de plata (nanocubos y nanopartículas soportadas) para estudiar las propiedades ópticas de los nanocubos y el efecto de la excitación del plasmón de superficie de las partículas soportadas en la reacción CO-PROX.

Los objetivos particulares que se derivan de este objetivo general son los siguientes:

- Sintetizar nanocubos de plata de diferentes tamaños por el método del poliol.
- Preparar nanopartículas de plata soportadas en  $\text{SiO}_2$  por impregnación húmeda.
- Caracterizar las propiedades estructurales y ópticas de las nanoestructuras obtenidas.
- Estudiar el efecto de la excitación resonante del plasmón de superficie localizado en las partículas de plata soportadas en la reacción CO-PROX a baja temperatura.

## **Hipótesis**

Considerando los antecedentes y los objetivos planteados en esta tesis las hipótesis de trabajo son las siguientes:

- I. Los nanocubos de plata son candidatos a usarse en dispositivos ópticos ya que las nanopartículas de plata presentan no linealidades ópticas grandes debidas a la mejora localizada del campo electromagnético durante la generación del plasmón de superficie.
- II. La selectividad de la reacción CO-PROX se verá afectada si durante la reacción se excita el plasmón de superficie con luz visible en las nanopartículas de plata soportadas.



## Metodología experimental

En esta sección se describe la metodología empleada en la síntesis de nanocubos de plata y de nanopartículas de plata soportadas sobre SiO<sub>2</sub>. Además, se presentan las técnicas empleadas en la caracterización de los materiales y las características de los equipos usados.

### 2.1 Síntesis de nanocubos de plata por el método del poliol.

En este apartado se describe el procedimiento para la síntesis de nanocubos de plata por tres metodologías diferentes, llamadas rutas de síntesis 1, 2 y 3 (ver la Figura 2.1). A continuación se indican los reactivos y sus características, la preparación de disoluciones y se hace referencia a las precauciones que hay que tener.

#### Reactivos.

La pureza de los reactivos es importante. A continuación se indican los reactivos usados en las síntesis de nanocubos de plata.

##### a. Etilenglicol (EG).

Se debe de usar EG con el menor contenido de metales ( $\text{Fe}^{n+}$ ) y cloruros, de preferencia con una concentración de  $\text{Cl}^- < 2$  ppm y  $\text{Fe}^{n+} < 0.2$  ppm. Debido a que el EG es higroscópico, debe reemplazarse al mes de abrir el envase o usar un dispensador que selle herméticamente al reactivo.

En este trabajo se usó EG anhidro de Sigma-Aldrich (catálogo 324558) para la ruta 1 con HCl y para la síntesis utilizando KBr (ruta 2). Se utilizó EG de J. T. Baker (catálogo 9300) para la síntesis usando como catalizador Na<sub>2</sub>S, (ruta 3). El lote usado contenía una concentración de cloruros de 2 ppm en peso (~0.0629 mM) y una concentración de impurezas de hierro de 0.1 ppm. (~0.002 mM), la gravedad específica del solvente fue de 1.1157.

##### b. Ácido clorhídrico (HCl).

Se usó HCl (reactivo ACS) de la marca Sigma-Aldrich con número de catálogo 320331. En este caso, de acuerdo al lote, la concentración de HCl fue del 37.7%.

##### c. Polivinilpirrolidona (PVP).

La polivinilpirrolidona usada tiene un peso molecular promedio de ~55,000 g/mol, fue de la marca Aldrich con número de catálogo 856568.

d. Precursor de plata.

El precursor utilizado fue  $\text{AgNO}_3$  (reactivo ACS) con una pureza  $> 99\%$  de Sigma-Aldrich con número de catálogo 209139. Otro precursor es el  $\text{CF}_3\text{COOAg}$  (Aldrich, núm. de catálogo 482307 y pureza  $\geq 99.99\%$ ) que es menos sensible a las impurezas del disolvente (EG) [74]. Debe evitarse la exposición de estos reactivos a la luz.

e. Acetona.

Se usó acetona (grado reactivo) para centrifugar los nanocubos obtenidos.

f. Agua desionizada.

El agua desionizada fue utilizada para lavar, enjuagar el material de vidrio, y almacenar los nanocubos en suspensión.

g. Bromuro de potasio.

Se empleó  $\text{KBr}$  con una pureza  $99.99\%$ , marca Aldrich en la ruta 2 de síntesis.

h.  $\text{Na}_2\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  o  $\text{NaHS}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

El reactivo empleado en la ruta 3, fue sulfuro de sodio hidratado ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) en escamas de la marca Sigma-Aldrich, 13468, con pureza  $\geq 60\%$ . Sin embargo, es aconsejable usar un reactivo con mayor pureza. Se recomienda el uso de  $\text{NaHS}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich 431648, pureza  $\geq 99.99\%$ ) el cual es menos higroscópico [59]. Debe evitarse la exposición de estos reactivos a la luz.

### **Preparación de disoluciones.**

Es importante lavar el material de vidrio y barras magnéticas (cubiertas de teflón) que vayan a estar en contacto con los reactivos y la mezcla de reacción. Para lavar el material se utilizó agua regia y posteriormente se enjuagó con gran cantidad de agua desionizada para evitar la contaminación. El agua regia preparada fue una mezcla de ácidos,  $\text{HNO}_3$  (70%) y  $\text{HCl}$  (36-38%) concentrados, en una relación 1:3. Para su preparación se adiciona lentamente el  $\text{HNO}_3$  al  $\text{HCl}$ .

Al pesar los reactivos se evitó el uso de espátulas. No debe usarse el ultrasonido para disolver los reactivos, es preferible la agitación con barra magnética. Todas las disoluciones se cubrieron para evitar su contaminación. Para la preparación de las disoluciones se consideró la pureza específica de cada lote del reactivo usado.

Previo a la reacción el EG fue precalentado. Por ello algunas disoluciones pueden prepararse antes y otras durante o después de este precalentamiento.

a. Disolución de HCl.

La disolución se preparó antes de iniciar el precalentamiento del EG. La concentración de la disolución fue de 24.82 mM de HCl en EG. Esta disolución es útil por una semana y con 5 mL es suficiente.

b. Disolución de PVP en EG.

La disolución de PVP puede ser preparada durante el precalentamiento del EG. Se preparó una disolución 225 mM de PVP en EG. Se recomienda preparar esta disolución en un vial o en un vaso de precipitado ya que primero se debe de adicionar el EG al recipiente y después adicionar la PVP sobre el EG evitando que se adhiera a las paredes del recipiente porque se disuelve con dificultad. Al preparar esta disolución es posible utilizar el ultrasonido.

c. Disolución de  $\text{AgNO}_3$  en EG.

Esta disolución se preparó aproximadamente 10 minutos antes de usarse y no debe de exponerse a la luz. Su preparación se inició después de la adición de la PVP a la mezcla de reacción. Para las rutas de síntesis 1 y 2 se preparó una disolución 100 mM de  $\text{AgNO}_3$  en EG, en el caso de la ruta 3 la concentración fue de 225 mM.

d. Bromuro de potasio en EG.

Se preparó antes del precalentamiento del EG para la ruta 2 de síntesis. La concentración de la disolución fue de 16.637 mM de KBr en 5 mL de EG.

e.  $\text{Na}_2\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  en EG.

Esta disolución se preparó antes de iniciar el precalentamiento de EG para la ruta de síntesis 3. El reactivo  $\text{Na}_2\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  se encuentra en hojuelas que no son fáciles de fraccionar y por lo tanto de pesar. Se requirió que la concentración del reactivo en la mezcla de reacción fuera pequeña y se deseaba que el volumen de adición también fuera pequeño (menor a 0.5 mL). En nuestro caso, se preparó una disolución 7.8 mM en EG en un matraz aforado de 5 mL. La disolución se protegió de la luz y ésta fue útil por un día. Dada la concentración obtenida al preparar esta disolución, se usó la cantidad adecuada para obtener una determinada relación molar  $n_{\text{AgNO}_3}/n_{\text{Na}_2\text{S}}$ . Después de la adición de este reactivo a la mezcla de reacción, pudo ajustarse el volumen de la mezcla de reacción adicionando una cantidad extra de EG antes de la adición de la fuente de Ag.

## Metodologías o rutas de síntesis de nanocubos de plata.

En la Figura 2.1 se presentan de manera esquemática las tres metodologías o rutas de síntesis, utilizadas en este trabajo para la obtención de nanocubos de plata.

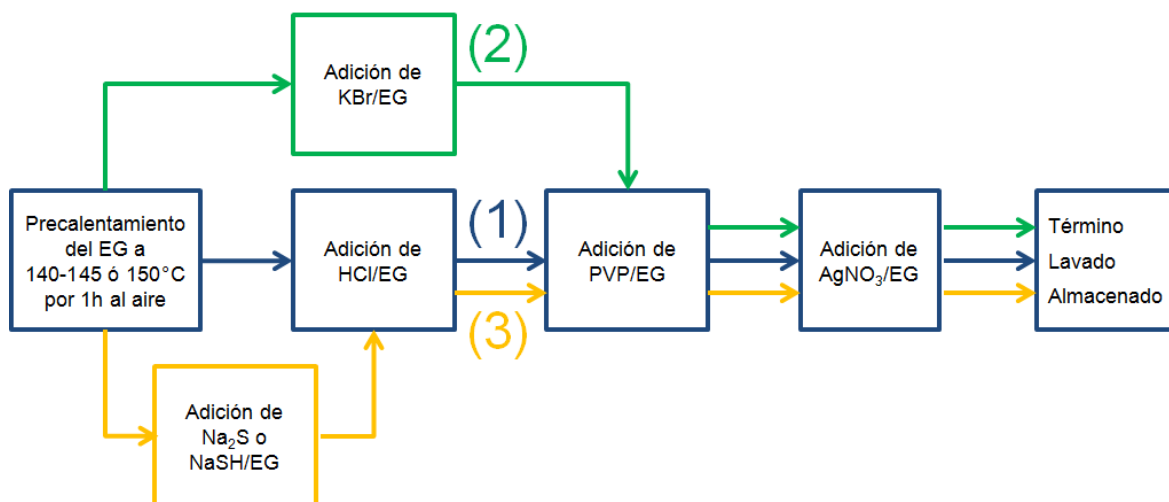


Figura 2.1. Metodologías o rutas de síntesis de nanocubos de plata. En color azul, la ruta (1) síntesis con HCl. En color verde, la ruta (2) usando KBr en lugar de HCl. En color amarillo, la ruta (3) indica la preparación de nanocubos utilizando HCl y sulfuro de sodio como catalizador.

### Ruta 1: Síntesis con HCl.

El tiempo de reacción en esta metodología es el más largo, aunque es la ruta más robusta. Un aspecto importante de esta metodología es la dificultad para obtener nanocubos pequeños (< 50 nm) debido a los procesos de oxidación.

#### 1. Preparación del baño térmico.

La reacción se llevó a cabo en la campana de humos. Durante el pre-calentamiento y durante la reacción se liberan vapores cuya inhalación debe evitarse. Se utilizó un baño de aceite que no debe desprender vapores y cuya agitación es opcional, depende de su viscosidad. Un matraz de tres bocas de 250 mL se sujetó adecuadamente con pinzas en el centro del baño y se colocó un termómetro lo más cerca posible al matraz de bola, quedando el bulbo del termómetro aproximadamente a 0.5 cm por arriba del fondo del matraz de tres bocas. La altura del aceite del baño térmico quedó por lo menos a 1.5 cm por arriba de donde llegaría la mezcla de reacción una vez adicionados todos los reactivos. Posteriormente, se inició

el calentamiento del aceite hasta llegar a 140 °C y se inició la agitación a 400 rpm. Una vez preparado el baño, se utilizó papel aluminio para cubrir el matraz y evitar el efecto de la luz.

#### 2. Precaentamiento de EG al aire.

Cuando el aceite del baño alcanzó la temperatura elegida, se adicionaron al matraz 35 mL de EG. De ser necesario se ajusta la temperatura del baño para mantener el EG a 140 °C, por una hora. Durante el calentamiento, el EG se mantuvo en contacto con el oxígeno del aire. Con ayuda de una tapa resistente a altas temperaturas se colocó un termómetro en una de las bocas laterales del matraz para poder monitorear la temperatura del EG. El termómetro permaneció en contacto con el EG, pero se retiró poco antes de adicionar la fuente de plata y evitar interferir con la reacción. La otra boca lateral del matraz de tres bocas se mantuvo cerrada con una tapa resistente al calor.

#### 3. Adición de HCl/EG.

Una vez transcurrida la hora de precalentamiento del EG, se adicionaron 0.411 mL de la disolución 24.82 mM de HCl en EG.

#### 4. Adición de EG para ajustar el volumen de la mezcla de reacción.

Inmediatamente se adicionaron 0.589 mL de EG. Este volumen extra de EG es ajustable y se utilizó porque de esta manera puede variarse el volumen de HCl/EG adicionado, permitiendo estudiar diferentes relaciones molares  $n_{\text{AgNO}_3}/n_{\text{HCl}}$  sin modificar el volumen o concentraciones molares finales de los demás reactivos. En nuestro caso la relación molar fue de ~147. Se pretendió que la suma del volumen de HCl/EG más el volumen extra de EG fuera de 1 mL.

#### 5. Adición de PVP/EG.

Dos minutos después, se adicionaron 10 mL de la disolución 225 mM de PVP. Con la adición de esta disolución a la mezcla de reacción, la temperatura disminuyó.

#### 6. Adición de AgNO<sub>3</sub>/EG.

Inmediatamente después de la adición de la disolución de la PVP/EG se inició la preparación de la disolución 100 mM de AgNO<sub>3</sub>/EG. Para ello se utilizó la cantidad de AgNO<sub>3</sub> previamente pesada. Transcurridos de 10-15 min de la adición de la PVP, se retiró el termómetro de la mezcla de reacción y se adicionaron 15 mL de la disolución de la fuente de plata. El tiempo fue el necesario para que la temperatura de la mezcla de reacción se estabilizara debido a la perturbación causada por la adición de la

disolución de PVP. En la Tabla 2.1 se muestran las concentraciones y volúmenes de los reactivos usados en esta metodología de síntesis.

#### 7. Término de la reacción.

Una vez que se adicionó la fuente de plata ocurrieron una serie de cambios de color. En general, los cambios de color observados de manera consecutiva en la síntesis de nanocubos de plata fueron los siguientes: blanco turbio, amarillo ligero, transparente, amarillo, amarillo-naranja, café, rojo rubicundo, ocre verdoso y ocre, los cuales también son reportados en la literatura [59], [64]. En nuestro caso, se observó el color blanco turbio seguido del amarillo de manera fugaz, posteriormente, se transparentó la mezcla de reacción. Un buen indicio para una síntesis exitosa de nanocubos de plata es la desaparición temporal del color de la mezcla de reacción. Estos cambios de color son útiles para tener una estimación del tamaño de los nanocubos formados. Por ejemplo, un color ocre verdoso, visto de frente, puede indicar la presencia de cubos de aproximadamente 45 nm. Sin embargo, es mucho más preciso tomar alícuotas de la reacción, diluirla en agua y medir su espectro de extinción, que hacerlo a simple vista. La posición del plasmón de superficie más intenso varía linealmente en función del tamaño, dentro de cierto intervalo [63], [74]. Para minimizar las perturbaciones de temperatura, causada por la toma de la alícuota, puede usarse una pipeta de vidrio (Pasteur) la cual debe de sujetarse justo por encima de la mezcla de reacción y precalentarse por 30 s antes de la inmersión.

Se permitió reaccionar a los componentes de la mezcla de reacción por un determinado tiempo. A mayor tiempo, mayor tamaño de nanocubos de plata. Este tiempo depende de las características del disolvente y de la fuente de plata usada. Cuando se usa esta metodología, el tiempo de reacción es por lo general mayor a 15 h, llegando hasta 44 h. Sin embargo, hubo un caso en que la reacción duró menos de 7.5 h.

Una vez que se alcanzó el tiempo de reacción deseado, se retiró el matraz del baño de aceite y posteriormente se sumergió en un baño con agua fría y hielos para detener la reacción. En este punto se puede hacer una pausa, la mezcla de reacción puede mantenerse así por algunas horas sin que se altere la calidad de los nanocubos.

#### 8. Lavado y almacenamiento de los nanocubos de plata.

Una vez terminada la reacción se debe eliminar el exceso de PVP y los residuos de reacción. Los nanocubos se lavan comúnmente con agua desionizada o etanol. Sin embargo, es recomendable lavarlos inicialmente con acetona, adicionar aproximadamente un volumen de acetona igual al

volumen resultante de la reacción y centrifugar. Se deben de usar tubos resistentes al disolvente. Por ejemplo, de teflón y tener cuidado con la velocidad de centrifugado (no más de 6000 rpm) debido a que el teflón no posee buenas propiedades mecánicas y los tubos podrían deformarse y/o romperse. La acetona ayuda a precipitar los nanocubos y se usa una velocidad de centrifugado menor en acetona que en agua o alcohol.

Después del primer lavado, las partículas se re-suspendieron en etanol o agua y se volvió a centrifugar, repitiendo 3 ó 4 veces más. En nuestro caso la mezcla inicial fue dividida en 4 tubos (de un volumen ~60 mL cada uno) para su centrifugado. Al usar etanol y/o agua la velocidad de centrifugado fue de 10,000 rpm; sin embargo, pueden emplearse hasta 16,000 rpm dependiendo del tamaño de los nanocubos. Es importante señalar que a pesar de lavar los nanocubos de plata varias veces, se mantuvo adsorbida una cierta cantidad de PVP sobre la superficie de los nanocubos.

Una vez lavados los nanocubos de plata, éstos pueden ser mantenidos en agua o etanol por pocos meses sin que sufran cambios drásticos en tamaño y morfología. Es recomendable mantenerlos en suspensión.

#### 9. Concentración de la plata en solución.

La concentración aproximada de la plata en las muestras fue determinada por diferencia de peso. A una alícuota de la suspensión se le evaporó el agua, dejando sólo los nanocubos de plata, se consideró a la cantidad de PVP adsorbida en la superficie de los nanocubos despreciable. Si se conoce el tamaño promedio de los cubos se puede estimar la concentración de nanocubos en suspensión.

Tabla 2.1. Volúmenes, concentraciones y relaciones molares de los reactivos utilizados en la ruta 1 (HCl).

<b>Compuesto:</b>	<b>EG</b>	<b>HCl</b>	<b>PVP</b>	<b>AgNO<sub>3</sub></b>	<b>V<sub>Total</sub></b>
<b>Volumen y concentración de las disoluciones de reactivos usadas:</b>	35.589 mL	0.411 mL (24.82 mM)	10 mL (225 mM)	15 mL (100 mM)	61 mL
<b>Concentración final de reactivos:</b>	-	(0.167 mM)	(36.88 mM)	(24.59 mM)	-
<b>Relación molar (n<sub>Ag</sub>/n<sub>i</sub>):</b>	-	~147	0.666 (2/3)	-	-

#### Ruta 2: Síntesis de nanocubos de plata usando KBr.

En esta sección se detalla la preparación de nanocubos de plata utilizando KBr. Usando diferentes fuentes y concentraciones del ión bromuro, se

puede llegar a la formación de diferentes nanoestructuras de plata como bipirámides y nanobarras. La presente metodología es similar a la descrita anteriormente, sólo con una diferencia, en lugar de emplear HCl se usó KBr. Esta reacción ocurre más rápidamente que la anterior. A continuación se indican los pasos que sufrieron cambios:

3. Adición de KBr/EG.

Una vez transcurrida la hora de calentamiento del EG, se adicionaron 0.20 mL de la disolución 16.637 mM de KBr en EG.

4. Adición de EG para ajustar el volumen final de la mezcla de reacción.

Inmediatamente se adicionaron 0.80 mL del EG. Este volumen extra de EG es ajustable y se utilizó porque de esta manera puede variarse el volumen de KBr/EG adicionado. Esto permite estudiar diferentes relaciones molares de  $n_{\text{AgNO}_3}/n_{\text{KBr}}$  sin modificar el volumen o concentraciones molares finales de los demás reactivos. En nuestro caso la relación fue de ~450. Se pretendió que la suma del volumen de KBr/EG más el volumen extra de EG fuera de 1 mL.

Los pasos subsecuentes son iguales a los de la ruta 1, sólo que el tiempo de reacción para este caso fue de ~12 h. En la Tabla 2.2 se muestran las concentraciones y volúmenes de los reactivos usados en esta ruta de síntesis.

Tabla 2.2. Volúmenes, concentraciones y relaciones molares de los reactivos utilizados en la ruta 2 (KBr).

Compuesto:	EG	Br	PVP	AgNO <sub>3</sub>	V <sub>Total</sub>
<b>Volumen y concentración de las disoluciones de reactivos:</b>	35.80 mL	0.2 mL (16.637 mM) KBr	10 mL (225 mM)	15 mL (100 mM)	61 mL
<b>Concentración final de reactivos:</b>	-	(0.0546 mM)	(36.88 mM)	(24.59 mM)	-
<b>Relación molar (<math>n_{\text{Ag}}/n_{\text{I}}</math>):</b>	-	~450	0.666 (~2/3)	-	-

**Ruta3: Síntesis de nanocubos de plata usando HCl y Na<sub>2</sub>S·xH<sub>2</sub>O.**

En esta metodología se utilizó sulfuro de sodio como catalizador y debido a ello la reacción es la más rápida. La metodología fue similar a las anteriores, modificando únicamente las concentraciones y volúmenes de los reactivos utilizados, la temperatura del baño de aceite y se tiene un paso extra en el cual se adicionó una disolución de Na<sub>2</sub>S en EG antes de la adición de la disolución de HCl/EG. En este caso el EG utilizado fue de J. T. Baker (9300), ver la sección de reactivos. La secuencia metodológica fue:



1. Preparación del baño térmico a 150 °C.
2. El volumen de EG precalentado fue de 100 mL a 150 °C por 1 h. Extra. Se adicionaron 0.5 mL de la disolución 7.8 mM de Na<sub>2</sub>S en EG.
3. Se adicionaron 0.5 mL de la disolución 24.57 mM de HCl en EG.
4. No fue necesario un volumen de EG para ajustar.
5. Se adicionaron 30 mL de la disolución 150 mM de PVP en EG.
6. Se añadieron 10 mL de la disolución 225 mM de AgNO<sub>3</sub> en EG.

En la Tabla 2.3 se muestran las concentraciones y volúmenes de los reactivos usados en esta ruta de síntesis. La reacción duró algunas horas (~3-6 h), es la más rápida de la tres rutas. Los pasos subsecuentes fueron iguales a los de las metodologías anteriores.

Tabla 2.3. Volúmenes, concentraciones y relaciones molares de los reactivos utilizados en la ruta 3 (HCl y Na<sub>2</sub>S).

<b>Compuesto:</b>	<b>EG</b>	<b>Na<sub>2</sub>S</b>	<b>HCl</b>	<b>PVP</b>	<b>AgNO<sub>3</sub></b>	<b>V<sub>Total</sub></b>
<b>Volumen y concentración de las disoluciones de reactivos:</b>	100 mL	0.5 mL (7.8 mM) Na <sub>2</sub> S	0.5 mL (24.57 mM)	30 mL (150 mM)	10 mL (225 mM)	141 mL
<b>Concentración final de reactivos:</b>	-	(0.0277 mM)	(0.087 mM)	(31.969 mM)	(15.99 mM)	-
<b>Relación molar (n<sub>Ag</sub>/n<sub>i</sub>):</b>	-	~577	~183	½	-	-

## 2.2 Preparación de nanopartículas de Ag soportadas sobre SiO<sub>2</sub>.

Los catalizadores de plata soportados sobre sílica (Ag/SiO<sub>2</sub>) fueron preparados por impregnación húmeda usando como precursor metálico AgNO<sub>3</sub> (Aldrich, 99.0%) y sílica no porosa (Aerosil, 50 m<sup>2</sup>/g) como soporte.

La impregnación del precursor metálico se llevó a cabo en dos medios, ácido (agua desionizada, pH ~5.1) y básico (0.15 M NH<sub>4</sub>OH, pH ~11.3). En medio ácido, se mezcló 1 g de SiO<sub>2</sub> con 19 mL de agua desionizada agitando con barra magnética a 400 rpm en un baño de aceite previamente preparado. Después de 9 min, se alcanzó una temperatura estable de 75 °C. Se adicionó rápidamente 1 mL de solución acuosa de AgNO<sub>3</sub> con una concentración de plata apropiada. Después de aproximadamente 3.5 h, se evaporó el disolvente y se recolectó el sólido el cual fue molido y secado en una estufa a 75 °C por 15 h. Para la impregnación en medio básico, se adicionaron 20 mL de la disolución

0.15 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con una adecuada cantidad de  $\text{AgNO}_3$ , a un matraz en baño térmico conteniendo 1 g de  $\text{SiO}_2$ . La evaporación del disolvente y el secado fueron llevados a cabo en las condiciones previamente señaladas. Las muestras preparadas en medio ácido se identifican con la letra A y las preparadas en medio básico con la letra B. Se prepararon dos series de catalizadores con carga nominal de plata al 5 y 10% en peso.

Posteriormente, los polvos secos fueron calcinados en un flujo de aire de 30 mL/min por 2 h a 500 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Al término del proceso se suspende el calentamiento y el aire es eliminado del sistema con un flujo de  $\text{N}_2$  (30 mL/min) por aproximadamente una hora hasta que la temperatura llegó a 200 °C. A esta temperatura, la muestra es reducida en flujo de  $\text{H}_2$  (30 mL/min) por 1 h. Los catalizadores fueron sometidos a un segundo tratamiento de reducción a 200 °C por 1h en flujo de  $\text{H}_2$  de 30 mL/min antes de caracterizarlos, en la Figura 2.2 se muestra el protocolo de los tratamientos térmicos.

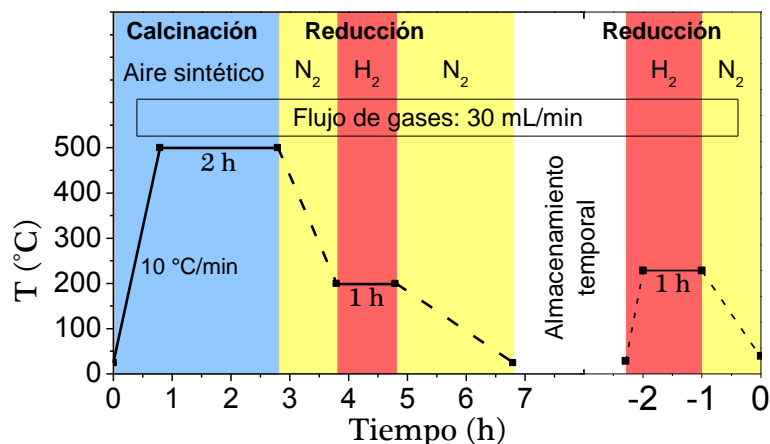


Figura 2.2 Protocolo de tratamientos térmicos realizados a las muestras  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ .

Las muestras fueron identificadas como A5, A10, B5 y B10. En la Tabla 2.4 se muestra el disolvente usado en la impregnación del soporte, el porcentaje en peso nominal de plata ( $\text{Ag wt.}\%$ ) y el código de identificación de los catalizadores preparados.

Tabla 2.4. Muestras preparadas, medio de impregnación y contenido de plata.

Catalizador	Medio de impregnación	pH	Ag (wt. %) Nominal
A5	$\text{H}_2\text{O}$	5.1	5
B5	$\text{NH}_4\text{OH}$ (0.15 M)	11.3	5
A10	$\text{H}_2\text{O}$	5.1	10
B10	$\text{NH}_4\text{OH}$ (0.15 M)	11.3	10

## 2.3 Técnicas de caracterización.

En esta sección se describen las técnicas utilizadas para caracterizar las nanoestructuras de plata preparadas en este trabajo. Para la caracterización de los sistemas de partículas de plata soportadas en SiO<sub>2</sub> las muestras fueron sometidas a una segunda reducción en hidrógeno a 200 °C.

### 2.3.1 Difracción de rayos X (XRD).

La información estructural de las nanoestructuras de plata fue obtenida utilizando la difracción de rayos X de polvos. El equipo utilizado para la obtención de los patrones de difracción fue un difractómetro D8 Advance de la marca Bruker equipado con un detector Linx Eye. El equipo operó a 40 kV y 30 mA. La radiación utilizada fue la línea K<sub>α</sub> del Cu ( $\lambda=0.154$  nm). Se utilizó un filtro de Ni en el haz difractado para eliminar la contribución causada por la línea de radiación k<sub>β</sub> del Cu al patrón de difracción. El difractómetro se encuentra configurado en la geometría Bragg-Brentano. Las muestras fueron molidas y colocadas en el porta-muestra para su medición. Los difractogramas fueron capturados en el intervalo de 5 a 110° con un paso de ~0.02°. Para extraer la información estructural, tal como el tamaño promedio de cristal y parámetros de red se llevó a cabo el refinamiento Rietveld de los difractogramas. El software utilizado fue BGMNwin versión 1.8.6b. Existen indicadores de la calidad del ajuste [85], los valores obtenidos al realizar el refinamiento de una muestra de nanocubos fueron:  $R_{wp} = 8.40\%$ ,  $R_{exp} = 6.80\%$ ,  $R_p = 7.05\%$  y  $R_{pb} = 20.64\%$  y para todas las muestras de nanopartículas de plata soportadas fueron:  $R_{wp} < 5.5\%$ ,  $R_{exp} \leq 3.50\%$ ,  $R_p < 4.1\%$  y  $R_{pb} < 7.56\%$ .

### 2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

La morfología y el tamaño de los nanocubos de plata fueron estudiados por microscopía electrónica de barrido. Para el análisis elemental en las muestras de partículas soportadas sobre SiO<sub>2</sub> se utilizó la espectroscopía de energía dispersiva (EDS) técnica acoplada al microscopio de barrido.

El microscopio electrónico de barrido con emisión de campo utilizado fue el modelo 7800 de la marca JEOL, equipado con un detector de EDS-Max SDD X-ray. Las imágenes fueron obtenidas con un voltaje de aceleración de 5-12.5 kV a diferentes amplificaciones y distancias focales.

Las muestras de nanocubos utilizadas fueron aquellas que se mantuvieron en suspensión acuosa después de la síntesis. Por ello, inicialmente fueron agitadas y sonicadas por 1 minuto en un baño de ultrasonido. Con una pipeta Pasteur se tomó una pequeña cantidad de la suspensión y se colocó una gota sobre una rejilla de Cu con película de carbón. Una vez seca, la rejilla puede observarse al microscopio. A partir de las imágenes de los nanocubos, se realizaron mediciones para construir histogramas de distribución de tamaño.

Para el análisis elemental de cada muestra de Ag/SiO<sub>2</sub>, una pequeña cantidad de muestra fue molida y comprimida en una pastilla a una presión ~6 toneladas. El voltaje utilizado en EDS fue de 20 kV, a una amplificación de 100X, con un tiempo de detección de 5 minutos. Las áreas donde se realizaron los análisis fueron de entre ~50 y 100 μm<sup>2</sup>. El resultado reportado es el promedio de 3 mediciones.

### **2.3.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).**

Por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se obtuvo información micro-estructural de las nanopartículas de plata soportadas. La distribución de tamaño de partícula de plata soportada en SiO<sub>2</sub> fue obtenida usando imágenes obtenidas en la modalidad HAADF, técnica conocida como contraste Z. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de transmisión modelo JEM 2010 FEG de la marca JEOL. El voltaje de operación fue 200 kV. Las muestras de Ag/SiO<sub>2</sub> fueron depositadas en seco sobre una rejilla de cobre con película de carbón.

### **2.3.4 Espectroscopía UV-Vis.**

#### **A) Transmisión.**

Este modo fue utilizado para medir la extinción de luz de los nanocubos de plata de diferentes tamaños de muestras en suspensión. Estas mediciones permitieron obtener el coeficiente de absorción lineal  $\alpha_0$ , a partir de:

$$\text{Absorbancia} = \alpha_0 L \log_{10}(e) \quad [\text{Ec. 2.1}]$$

donde L, es el espesor de la celda y  $\alpha_0 = \alpha_0(\lambda)$ .

El espectrofotómetro utilizado fue Cary-5000 de la marca Varian. Los espectros fueron medidos en el intervalo de 200 a 1200 nm. Para la medición se utilizaron celdas de cuarzo de 1mm ó 1 cm de espesor.

### **B) Reflectancia difusa.**

Se utilizó espectroscopía de reflectancia difusa en el intervalo ultravioleta-visible para estudiar las muestras Ag/SiO<sub>2</sub> antes y después de reacción. El espectrofotómetro utilizado fue el modelo USB2000+ UV-VIS de la marca Ocean Optics. Al espectrofotómetro se le conectó una fibra óptica modelo R400-ANGLE-UV/VIS de la misma marca. Las mediciones fueron realizadas en condiciones ambientales de laboratorio. El intervalo de longitudes de onda medido fue de 250 a 936 nm. Para medir los espectros de reflectancia difusa se utilizó como material de referencia y diluyente SiO<sub>2</sub> tratado térmicamente como los catalizadores. Para tener una mejor cuantificación [86], las diluciones fueron ~7.5% en peso.

La función de Kubelka-Munk fue utilizada para la presentación de los resultados

$$F(R) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad [\text{Ec. 2.2}]$$

donde  $R_{\infty}$ , es la reflectancia y  $R_{\infty} = R_{\infty}(\lambda)$  [86].

### **2.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).**

La espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X es una técnica útil para conocer el estado de oxidación de los átomos de la superficie y puede aportar información sobre el entorno químico de dichos átomos. Esta técnica se utilizó para conocer la naturaleza de los átomos de plata en la superficie de las nanopartículas de plata soportadas en SiO<sub>2</sub>. El equipo utilizado para el análisis de superficie fue de Thermo Scientific modelo K-Alpha. La radiación utilizada fue la línea monocromática K<sub>α</sub> del Al (1486.58 eV). La presión de la cámara fue de  $5 \times 10^{-9}$  torr. La posición de las bandas fue corregida usando la señal de carbón C1s a 284.8 eV. El detector de tipo hemisférico se colocó 35° con respecto de la fuente de radiación. Para su análisis las muestras A5 y B5 no recibieron tratamiento

alguno. Los polvos fueron colocados sobre una cinta de cobre de doble cara para su análisis.

### **2.3.6 Técnica de barrido en Z (Z-scan).**

La respuesta óptica no lineal fue estudiada usando la técnica de barrido en z (Z-scan), la cual consiste en enfocar el haz de un láser a través de una muestra delgada, mientras ésta se desplaza a lo largo del eje óptico. La transmitancia es monitoreada en el campo lejano como una función de la posición de la muestra z, en la vecindad de la posición focal de la lente usada.

En esta técnica se usan dos configuraciones; una es llamada apertura cerrada (AC), en la cual una pequeña apertura es colocada frente al detector, donde la cantidad de energía transmitida a través de la apertura dependerá de la posición de la muestra en el eje z y el signo del índice de refracción no lineal  $\gamma$  [87]. La otra es llamada apertura abierta (AA), donde toda la luz transmitida es recolectada, siendo entonces insensible a alguna distorsión no lineal del haz debido a la refracción no lineal [88].

En la implementación de la técnica Z-scan se usó un sistema de fuente de luz láser PL2143A de EKSPLA. Los pulsos del láser fueron de una duración de 26 ps, a una velocidad de repetición de 10 Hz, con una emisión fundamental a 1064 nm, y el segundo y tercer armónico a 532 y 355 nm, respectivamente. El haz principal fue dividido en 2, el 90% se envió hacia la muestra y el 10% hacia un detector para medir el ruido y normalizar las medidas, es decir, fue usado como haz de referencia para monitorear la estabilidad y la energía incidente. Por otra parte, el 90% del haz nuevamente fue dividido con un separador de haz, en una proporción de 50/50, para tomar las medidas con apertura cerrada y abierta. El 90% del haz fue enfocado con una lente positiva caracterizada por una longitud focal de  $f = 400$  nm. La cintura del haz para cada longitud de onda fue determinada por el método de la navaja [89]. La cintura y su correspondiente longitud de Rayleigh  $Z_0$ , para cada longitud de onda se muestran en la Tabla 2.5. La condición de medio delgado fue satisfecha para las tres longitudes de onda debido a que la celda de cuarzo empleada en todos los experimentos fue de 1 mm de espesor. El haz transmitido para las configuraciones de apertura abierta y apertura cerrada fue registrado usando un detector de Si de la marca Thorlabs modelo DET 10A de diodos rápidos. Para la configuración de apertura cerrada se usó una

apertura de 25 mm de diámetro. Debido a que los diodos detectan la diferencia de voltaje, para el detector de referencia se estableció un intervalo de  $\pm 2$  mV alrededor del voltaje inicial detectado, para permitir el filtrado de los datos experimentales para valores fuera de este intervalo.

Tabla 2.5. Parámetros del haz láser.

$\lambda$ (nm)	$\omega_0$ ( $\mu\text{m}$ )	$Z_0$ (cm)
355	$25.31 \pm 0.78$	0.550
532	$35.20 \pm 0.97$	0.732
1064	$60.24 \pm 0.70$	1.071

La técnica de Z-scan se usa generalmente para estudiar las propiedades ópticas no lineales de tercer orden de materiales seleccionados. Esta técnica permite obtener el índice de refracción no lineal  $\gamma$  y el coeficiente de absorción no lineal  $\beta$ ; los cuales permiten expresar el índice de refracción  $n$ , y el coeficiente de absorción  $\alpha$ , como:

$$n = n_0 + \gamma I \quad [\text{Ec. 2.3}]$$

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I, \quad [\text{Ec. 2.4}]$$

respectivamente, donde  $I$  denota la irradiancia del haz láser dentro de la muestra. Las curvas características de apertura cerrada y apertura abierta por la técnica de barrido en  $Z$  se describen usando el modelo de Sheik-Bahae et. al [90], empleando las siguientes ecuaciones, 2.5 y 2.7, para apertura cerrada y apertura abierta, respectivamente.

$$T(z, \Delta\Phi_0) \cong 1 - \frac{4\Delta\Phi_0(z/Z_0)}{[(z/Z_0)^2 + 9][(z/Z_0)^2 + 1]} \quad [\text{Ec. 2.5}]$$

donde  $\Delta\Phi_0$  es el cambio en la fase inducido por la muestra, el cual está dado por la siguiente ecuación:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \gamma I_0 L_{\text{eff}}. \quad [\text{Ec. 2.6}]$$

Para la configuración de apertura abierta, la transmitancia se expresa como:

$$T(z, S = 1) = \sum_n^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^n}{(n + 1)^{3/2}} \quad [\text{Ec. 2.7}]$$

la cual es válida si se satisface la condición  $|q_0| = \left| \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{1 + (z/Z_0)^2} \right| < 1$ , con  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$  y  $L$  es el espesor de la muestra. El término de transmitancia lineal de apertura es dado por  $S$ .

Los valores para los coeficientes  $\beta$  y  $\gamma$  fueron obtenidos principalmente del ajuste de datos usando las expresiones de Sheik-Bahae, ecuaciones 2.5 y 2.7, cuando fue posible. En caso contrario, el ajuste fue hecho usando el modelo numérico reportado en las referencias [91], [92] para medios no locales. Este modelo considera un haz Gaussiano atravesando un medio delgado óptico no lineal de tal modo que el campo eléctrico de salida se expresa por la ecuación siguiente [92]:

$$E_{\text{out}} = E(r, z) \exp(-\alpha_0 L/2) [1 + q_m]^{[-i(\Delta\Phi/\Delta\Psi_0) - (1/2)]} \quad [\text{Ec. 2.8}]$$

con

$$q_m = \Delta\Psi_0 G_{\text{loc}}^{m/2} \quad [\text{Ec. 2.9}]$$

y

$$G_{\text{loc}} = \frac{\exp(-2r^2/\omega^2)}{1 + (z/Z_0)^2} \quad [\text{Ec. 2.10}]$$

y  $\Delta\Phi_0 = k\gamma I_0 L_{\text{eff}}$ ,  $\Delta\Psi_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}}$ , con  $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha_0 L)]/\alpha_0$  e  $I_0$  la intensidad máxima en el eje del haz en foco.

El parámetro  $m$  es un número positivo que representa la no localidad de la muestra. Este es considerado como un factor que afecta el ancho de la función Gaussiana descrita por la ecuación 2.10, la cual corresponde al perfil de intensidad incidente en el caso local. La ecuación 2.8 representa el caso local cuando  $m=2$ , lo que significa que este reproduce numéricamente las curvas correspondientes a la ecuación 2.5 y 2.7. Las curvas numéricas obtenidas por Z-scan para este modelo no local son adquiridas del campo eléctrico calculado con la ecuación 2.8, sólo si este campo es trasladado, por medio de la transformada de Fourier al campo lejano, como es requerido por la técnica de Z-scan.



## 2.4 Reacción catalítica.

Para estudiar las propiedades catalíticas de las nanopartículas de plata soportadas en SiO<sub>2</sub> en condiciones de ausencia y presencia de iluminación se utilizó como reacción prueba a la oxidación preferencial de CO en presencia de H<sub>2</sub> (reacción CO-PROX).

Los experimentos fueron llevados a cabo en un reactor de vidrio acoplado a una unidad RIG-100 multitarea que se utilizó para controlar el flujo de gases. El reactor de vidrio tiene una ventana de sílica fundida (Newport, FSW13) que permite la iluminación del lecho catalítico. Típicamente, se utilizaron 0.05 g de muestra en cada experimento catalítico. Los catalizadores calcinados-reducidos fueron depositados sobre 0.05 g de lana de cuarzo y fueron sujetos a un tratamiento de reducción *in-situ* en un flujo de H<sub>2</sub> a 200 °C por 1 h antes de la reacción CO-PROX. Después de la reducción el H<sub>2</sub> fue eliminado del sistema de reacción con un flujo de He (30 mL/min) durante el enfriamiento del reactor hasta alcanzar una temperatura de 35 °C a la cual se realizaron las pruebas catalíticas.

La composición del gas de alimentación H<sub>2</sub>/CO/O<sub>2</sub> fue 72.0/0.8/0.4 balance con He y se utilizó un flujo total de 40 mL/min y un GHSV de 15,370 h<sup>-1</sup>. La temperatura fue monitoreada con un termopar colocado a un lado de la pared del lecho catalítico. La reacción, evolución de reactivos y productos, fue seguida usando cromatografía de gases en un cromatógrafo de la marca Agilent modelo GC(6850) con detector de conductividad térmica y una columna Altech Carboxen 1000 para separar a los reactivos y productos. Cada muestra fue probada durante 24 h a una temperatura de 35 °C de manera convencional (en ausencia de iluminación o condición RT) y en presencia de iluminación del catalizador (condición RFT). Para las reacciones en condiciones RFT la fuente de iluminación fue una lámpara de halógeno modelo LF-150 de la marca Lider. El bulbo de la lámpara se localizó a ~0.11 m de distancia del lecho catalítico. El espesor de la cama de catalizador fue de ~2 mm.

La actividad catalítica del catalizador, en condiciones RT y RFT, está representada por la conversión de CO la cual fue calculada de la siguiente manera:

$$\% C_{CO} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \times 100\% \quad [\text{Ec. 2.11}]$$

donde  $[\text{CO}]_{\text{in}}$  es la concentración de CO que entra en el gas de alimentación y  $[\text{CO}]_{\text{out}}$  es la concentración de CO que sale al atravesar el reactor. De manera análoga, para el  $\text{O}_2$ :

$$\% C_{\text{O}_2} = \frac{[\text{O}_2]_{\text{in}} - [\text{O}_2]_{\text{out}}}{[\text{O}_2]_{\text{in}}} \times 100\% \quad [\text{Ec. 2.12}]$$

La selectividad hacia la formación de  $\text{CO}_2$  fue definida como la razón de oxígeno consumido para oxidar el CO a  $\text{CO}_2$  sobre el consumo total de oxígeno:

$$\% S = \frac{C_{\text{CO}}}{\lambda C_{\text{O}_2}} \times 100\% \quad [\text{Ec. 2.13}]$$

donde el parámetro  $\lambda$  se define como la cantidad de oxígeno presente dividido por la cantidad de oxígeno necesario para oxidar todo el CO en el gas de alimentación y se puede expresar como  $\lambda = 2[\text{O}_2]_{\text{in}}/[\text{CO}]_{\text{in}}$ , donde  $\lambda = 1$  significa que hay suficiente oxígeno para oxidar completamente el CO a  $\text{CO}_2$  [27].

## **Resultados y discusión**

En esta sección se mostrarán y discutirán los resultados de la síntesis y la caracterización de dos tipos de nanoestructuras de plata: nanocubos y nanopartículas soportadas, así como las propiedades ópticas de los primeros y la actividad fotocatalítica de las segundas.

### **3.1 Nanocubos de plata.**

A continuación se presenta una discusión detallada de la manera en que los parámetros de síntesis afectan a la reacción de síntesis y las propiedades de nanocubos de plata.

#### **3.1.1 Efecto de los parámetros de síntesis.**

La síntesis de nanocubos de plata por el método del poliol ha sido estudiada por diversos grupos de investigación. Este método es extremadamente sensible a parámetros como la temperatura, la concentración y pureza de los reactivos, entre otros. Varios de los parámetros están interrelacionados [62] y debido a ello existen problemas de reproducibilidad, como se menciona en la literatura [93]. Así, para llevar a cabo síntesis exitosas de nanocubos de plata, fue imprescindible identificar, ajustar y controlar los parámetros relevantes. A continuación se discuten los parámetros más significativos con el objetivo de tener un mejor entendimiento de la metodología del poliol utilizada en este trabajo.

a) Lavado de material, agitación y orden de adición de los reactivos.

Se ha mencionado que si el material no es lavado con ácido, es probable que no se obtengan nanocubos de plata [75]. En este trabajo tuvo que lavarse el material de vidrio y barras magnéticas de teflón (en forma de huevo) con agua regia y enjuagarse con una gran cantidad de agua desionizada para que la síntesis fuera exitosa. Debió evitarse el uso de espátulas metálicas debido a la posible contaminación con trazas metálicas. El uso de sonicación para preparar las soluciones debe limitarse debido a que puede producir la desgasificación y/o descomposición de los reactivos, por lo que fue preferible la agitación uniforme. Sin embargo, el ultrasonido fue útil para la preparación de la disolución de polivinilpirrolidona (PVP) en etilenglicol. El orden de la adición de los reactivos fue importante y obedeció a la función que cada uno desempeña. La síntesis tuvo éxito cuando el orden de adición fue el siguiente:

etilenglicol (EG),  $\text{Na}_2\text{S}$  ó  $\text{NaHS}$  (si es que es usado),  $\text{HCl}$ , PVP y finalmente la fuente de plata,  $\text{AgNO}_3$ , todos disueltos en etilenglicol.

b) Temperatura.

Cuando la temperatura de reacción no se mantuvo estable, se obtuvo una mezcla de diferentes morfologías de plata. El uso de un baño térmico facilitó que las variaciones de temperatura fueran menores. Estas variaciones de temperatura debieron de ser menor a  $5\text{ }^\circ\text{C}$ .

c) Exposición a la luz de las disoluciones de reactivos y de la mezcla de reacción.

La luz es un factor importante, la luz del día o incluso la de las lámparas del laboratorio influyen en el resultado de la reacción. Se ha reportado la obtención de nanocubos de plata usando una lámpara de sodio de luz amarilla equipada en la campana humos. El efecto negativo sobre la reacción ocurre debido a una fotodescomposición del  $\text{AgCl}$  formado en los primeros instantes de la reacción, lo que provoca la formación de  $\text{Ag}^0$  sobre el  $\text{AgCl}$ . La  $\text{Ag}^0$  sobre el  $\text{AgCl}$  sirve como sitio de nucleación heterogénea y conduce a la formación de partículas de plata con formas irregulares y/o alambres [62].

En nuestro caso las disoluciones de los reactivos, en especial de la fuente de plata y el  $\text{Na}_2\text{S}$ , fueron protegidas de la luz así como la mezcla de reacción.

d) Pureza y precalentamiento del etilenglicol (EG) en presencia de oxígeno.

Anteriormente se mencionó que la pureza del disolvente es un factor determinante en la reproducibilidad de la reacción. Cantidades extremadamente pequeñas de impurezas en los reactivos afectan el producto de la reacción. En algunos casos el solvente no es adecuado para la síntesis. Por ejemplo, diferentes lotes de EG condujeron a diferentes morfologías (ver la Figura 3.1). Otra situación similar que puede ocurrir es que el solvente no permite la correcta disolución del precursor de plata. Por ejemplo, al preparar la disolución del precursor metálico ocurrió que a pocos minutos ( $\sim 3$  min, apenas tiempo necesario para disolver el  $\text{AgNO}_3$ ) de poner en contacto el precursor de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) con el etilenglicol la disolución adquiría un color amarillo indicando la reducción de plata. En esta situación es recomendable usar otro lote de etilenglicol.

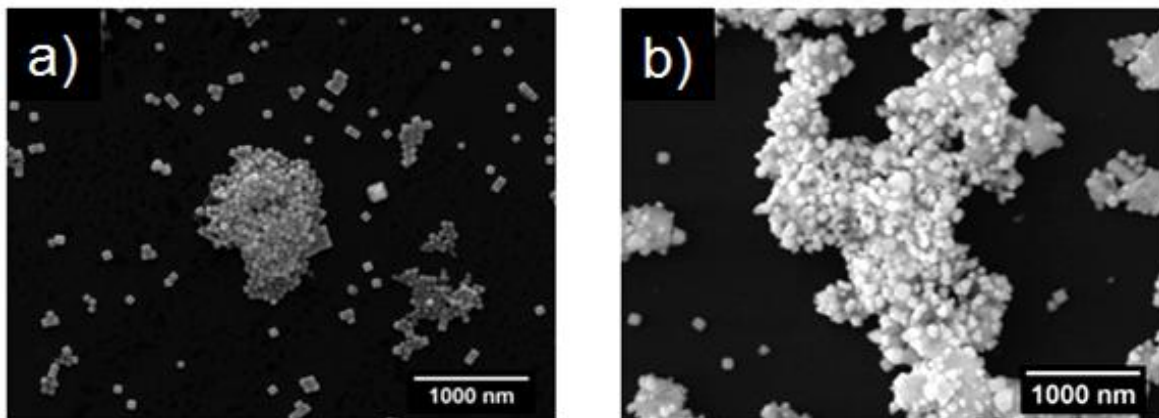


Figura 3.1. Productos de la síntesis por el método del poliol usando diferentes lotes de EG; ambos ejemplos se refieren a la ruta 1 (HCl). En a) se obtuvieron nanocubos de plata y en b) se obtuvieron partículas con formas irregulares.

El etilenglicol disuelve a los reactivos y solvata al ion metálico. Además, su calentamiento en presencia de oxígeno da paso a la formación de glicolaldehído responsable de la reducción del ión metálico. Por ello en las metodologías de síntesis usadas se llevó a cabo el precalentamiento del etilenglicol, antes de la adición de los demás reactivos, a 140 °C en presencia de aire para las rutas 1 (HCl) y 2 (KBr) ó a 150 °C para la ruta 3 (HCl y Na<sub>2</sub>S). Este paso de la metodología influye en la nucleación y la cinética de crecimiento de las partículas de Ag. Debido a que en la ruta 3 se utiliza Na<sub>2</sub>S el cual acelera la reacción, la temperatura de reacción en esta ruta debe elevarse 10 °C más (150 °C); lo que permite la presencia de una cantidad mayor de reductor en la mezcla de reacción utilizada para reducir al ión metálico.

#### e) Función del HCl.

En la ruta 1 y 3 de síntesis se utilizó HCl que hace a las síntesis más robustas. Debido a los procesos de oxidación relacionados con Cl<sup>-</sup>/O<sub>2</sub>/HNO<sub>3</sub> es común obtener nanocubos de plata de tamaños grandes, mayores a 50 nm, como fue el caso en varias síntesis de cubos de este trabajo. Recientemente, se han publicado un par de metodologías para producir nanocubos pequeños, pues la obtención de nanocubos de plata menores a 30 nm se había mantenido esquiva [63], [77] e incluso tamaños menores a 10 nanómetros aún es un reto.

Cabe señalar que la velocidad de reducción de los iones metálicos disminuye por la presencia del protón que se asocia a la formación del HNO<sub>3</sub>. Ello implica que las reacciones en presencia de HCl duren más tiempo (sin catalizador), hasta 24 horas o más. En la literatura se

encuentra que los tiempos de reacción son diferentes en función de la metodología usada y del solvente incluso. En esta tesis se observó que el tiempo de reacción fue diferente para distintos lotes de EG empleando la Ruta 1 (HCl) y varió de ~7.5 a 45 horas.

f) Función del ion  $\text{Br}^-$ .

En la ruta 2 de síntesis de este trabajo de tesis se obtuvieron nanocubos de Ag (Figura 3.2) utilizando KBr como fuente de iones bromuro. El  $\text{Br}^-$  cumple una función similar a la del  $\text{Cl}^-$ . El uso de KBr como fuente de iones bromuro para la obtención de nanocubos de plata por el método del poliol no está reportado en la literatura. En la figura 3.2 se observa que la mayoría de las partículas son nanocubos, aunque la presencia de algunas nanopartículas con forma de barra es evidente. La relación molar entre el nitrato de plata y el bromuro de potasio ( $n_{\text{AgNO}_3}/n_{\text{KBr}}$ ) fue de 450 y el tiempo de reacción fue de 12 h.

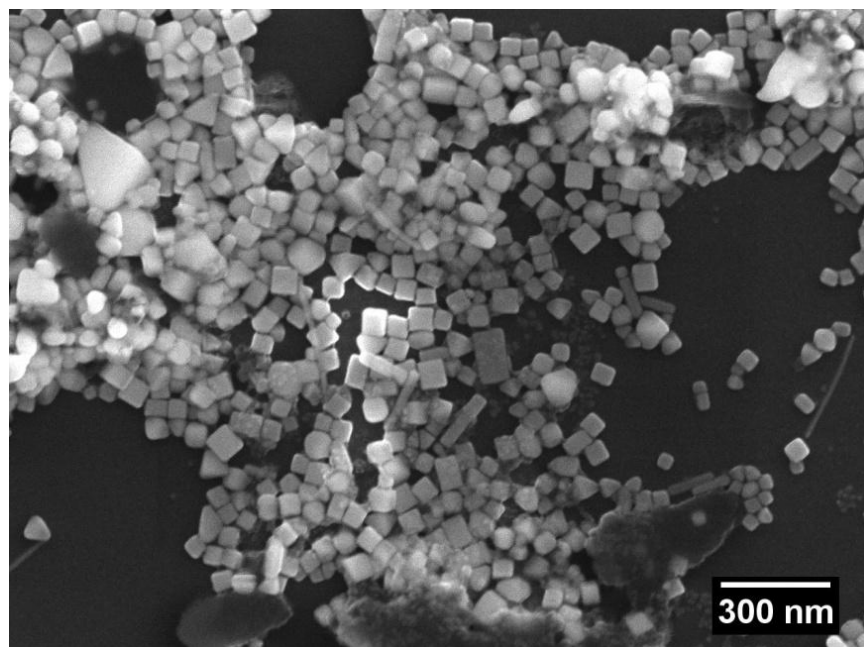


Figura 3.2. Nanocubos de Ag obtenidos usando KBr como fuente de iones bromuro. Se observa la presencia de algunas barras rectangulares y muy pocas bipirámides.

g) Función de la Polivinilpirrolidona (PVP).

La polivinilpirrolidona se usó para prevenir la aglomeración de las partículas y como agente director de estructura. Las relaciones molares entre la PVP (unidad monomérica) y los iones  $\text{Ag}^+$ , ( $n_{\text{PVP}}/n_{\text{Ag}^+}$ ) que se usaron en las rutas de síntesis en este trabajo fueron las siguientes: para

las rutas 1 (HCl) y 2 (KBr) fue de 1.5 y para la ruta 3 (HCl y Na<sub>2</sub>S) de 2. Podemos señalar que en la ruta 3 (HCl y Na<sub>2</sub>S) la cantidad de iones de plata reducidos al poco tiempo del inicio de la reacción es mayor comparada con las rutas 1 (HCl) y 2 (KBr), por ello en la ruta 3 se usa una concentración más alta de PVP.

Adicionalmente, en este trabajo se usó la PVP para transformar los nanocubos de una muestra disminuyéndoles la agudeza de aristas y vértices.

h) Uso de AgNO<sub>3</sub> como fuente de Ag y efecto del oxígeno en la reacción.

El AgNO<sub>3</sub> fue utilizado como fuente de plata en las tres rutas de síntesis. Existen metodologías en las cuales para acelerar la reacción restringen el aire durante la reacción. La Figura 3.3 muestra el efecto que tiene la restricción del aire. La metodología de síntesis fue similar a la de la ruta 1 (HCl). Las concentraciones de los reactivos en la mezcla de reacción fueron de 0.109 mM para el HCl, 24.770 mM para la PVP y de 16.441 mM para el AgNO<sub>3</sub> con un volumen de la mezcla de reacción de ~61 mL. La reacción transcurrió por 22 h en presencia de aire y la mezcla de reacción hasta este punto se encontraba transparente. Después se restringió el aire tapando las bocas del matraz de reacción por 8 h y finalmente se detuvo la reacción. En el producto final se observó la presencia de gran cantidad de nanoalambres.

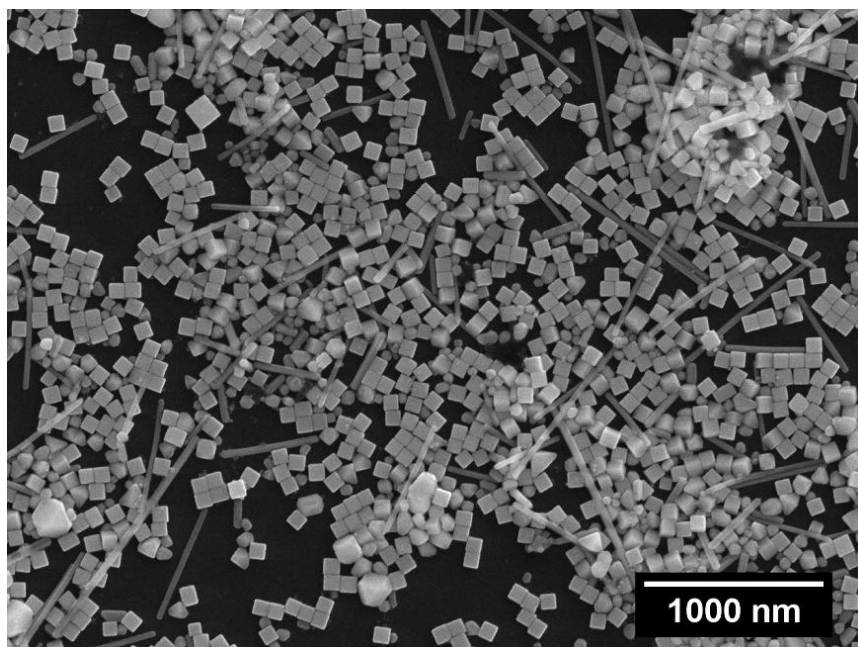


Figura 3.3. Partículas obtenidas al restringir el aire durante la reacción del poli(2-vinilpirrolidona) (PVP).

Como se mencionó, en la sección de antecedentes, el  $\text{AgNO}_3$  es sensible a la presencia de las impurezas en el EG y la restricción del  $\text{O}_2$  del aire impidió las reacciones de oxidación sobre las partículas de plata con defectos, por lo tanto, bajo estas circunstancias no es recomendable tratar de acelerar la reacción restringiendo el aire del medio.

La presencia de un ligante ( $\text{Cl}^-$  y/o  $\text{Br}^-$ ) y oxígeno ( $\text{O}_2$ ) en el medio de reacción conduce a la oxidación de núcleos y semillas metálicas con defectos. Sólo cuando el ligante y el oxígeno están presentes se pueden obtener semillas monocristalinas con altos rendimientos. Por lo tanto, son importantes los procesos redox que ocurren simultáneamente en la síntesis de nanocristales metálicos, como se indica en la literatura [68] y como ocurrió en las síntesis de nanocubos de plata en este trabajo.

Se observó en la ruta 1 ( $\text{HCl}$ ) de síntesis, y también se ha reportado para metodologías similares, que al inicio de la reacción la mezcla adquiere un color blanco turbio que indicó la formación de  $\text{AgCl}$ . Después de cierto tiempo se va disolviendo y da paso a la formación de núcleos de  $\text{Ag}$  y semillas lo que conduce a un color amarillo. En este estado de la reacción, la mezcla puede volverse transparente indicando la oxidación de núcleos y semillas con defectos que son los más susceptibles de oxidarse. Después, la mezcla vuelve a adquirir un color amarillo, debido al crecimiento de núcleos y semillas sin defectos, y sufre una serie de cambios de color. En general, los cambios de color observados en este trabajo en la síntesis de nanocubos de plata por el método del poliol son los siguientes: blanco turbio, amarillo ligero, transparente, amarillo, amarillo-naranja, café, rojo rubicundo, ocre verdoso y ocre y que están en acuerdo con la literatura [59], [64].

Así que un buen indicio de una síntesis exitosa de nanocubos fue la desaparición temporal del color de la mezcla de reacción, que indicó la presencia de los procesos de oxidación de partículas metálicas con defectos. Los cambios de color son útiles para la estimación del tamaño de los nanocubos. Sin embargo, más allá de la observación, es más preciso tomar alícuotas de la reacción diluirla en agua y medir su espectro de extinción.

i) Uso de  $\text{NaHS}$  o  $\text{Na}_2\text{S}$  como catalizador.

En este trabajo se obtuvieron nanocubos de plata usando como catalizador  $\text{Na}_2\text{S}$  en la ruta 3 de reacción. También se usó  $\text{HCl}$  y la reacción se mantuvo expuesta al aire (Figura 3.4). El volumen total de reacción fue de aproximadamente 141 mL. Las concentraciones finales de la fuente de



plata y de la PVP (una vez añadidos todos los reactivos) son similares a las empleadas en las referencias [74], [94]. Se presentan diferencias en las concentraciones de HCl y la fuente de iones  $S^{2-}$ . En nuestro caso las relaciones molares fueron las siguientes:  $n_{AgNO_3}/n_{HCl} = 183$  y  $n_{AgNO_3}/n_{Na_2S} = 577$  y un tiempo de reacción de  $\sim 3.5$  h. Mientras que para la referencia [74] las relaciones molares fueron  $n_{CF_3COOAg}/n_{HCl} = 75$  y  $n_{CF_3COOAg}/n_{NaHS} = 627$ , con un volumen total de reacción fue de 144.2 mL y llevando a cabo la reacción restringida de aire. A diferencia de [94] donde una vez adicionada la fuente plata, la reacción se mantuvo expuesta al aire; las relaciones molares fueron  $n_{CF_3COOAg}/n_{HCl} = 63$  y  $n_{CF_3COOAg}/n_{NaHS} = 627$  para un volumen total de reacción de 72.1 mL.

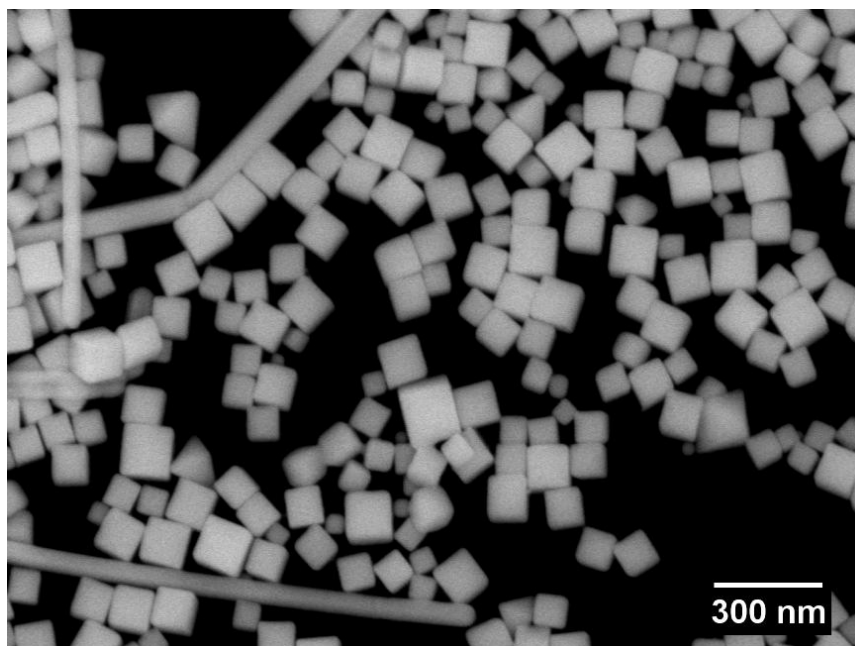


Figura 3.4. Imagen obtenida por SEM de nanocubos de plata obtenidos usando  $Na_2S \cdot xH_2O$  como catalizador.

j) Efecto de las concentraciones relativas y finales.

Para la síntesis de nanocubos de plata se han reportado en la literatura diferentes concentraciones de los reactivos. Como en toda reacción, la concentración final de los reactivos en la mezcla de reacción es importante, igual que la relación molar del número de moles de plata respecto al número de moles de los reactivos.

Se observó experimentalmente que las soluciones de la fuente plata ( $AgNO_3$ ) de menor concentración ( $\sim 100$  mM) fueron relativamente más estables que las soluciones con mayores concentraciones usadas en la literatura (frecuentemente 282 mM). En la ruta 1 (HCl) de esta tesis, la

concentración final del reactivo de plata fue menor que el reportado (ver la Tabla 3.1) y funcionó correctamente probablemente se deba a que los reactivos fueron adicionados rápidamente y no se inyectados lentamente como en [64]. Los efectos de la velocidad de adición de la fuente de plata han sido descritos anteriormente [75]. En la literatura, las relaciones molares entre la fuente de plata y la PVP ( $n_{\text{AgNO}_3}/n_{\text{PVP}}$ ), que dan buenos resultados son 2/3 y 1/2.

Con respecto al HCl, se observaron variaciones en la concentración usadas en la reacción, lo cual puede deberse a impurezas (cloruros) en el EG. En nuestro caso, utilizando un lote de EG diferente a los usados en la Tabla 3.1 también produjo nanocubos de plata usando una relación molar de  $n_{\text{AgNO}_3}/n_{\text{HCl}}$  de 90. Se encontró que variaciones del orden de 25 en la relación molar de la fuente de plata con respecto al ácido clorhídrico son relevantes.

Tabla 3.1. Volúmenes, concentraciones y relaciones molares usados en la metodología de la ruta 1 (HCl) comparada con una metodología similar de la literatura [64].

Compuesto:	EG	HCl	PVP	AgNO <sub>3</sub>	V <sub>Total</sub>	Ref.
Volumen y concentración de las disoluciones de reactivo usadas:	25 mL	5 mL (3 mM)	15 mL (147 mM)	15 mL (94 mM)	60 mL	[64]*
	35.589 mL	0.411 mL (24.82 mM)	10 mL (225 mM)	15 mL (100 mM)	61 mL	Este Trabajo
Concentración final de reactivos:	-	(0.333 mM)	(49 mM)	(31.33 mM)	-	[64]*
	-	(0.167 mM)	(36.88 mM)	(24.59 mM)	-	Este Trabajo
Relación molar ( $n_{\text{Ag}}/n_{\text{i}}$ ):	-	~94	0.64 (~2/3)	-	-	[64]*
	-	~147	0.666 (2/3)	-	-	Este Trabajo

\* PVP y la fuente de plata se inyectaron simultáneamente a una velocidad de 45 mL/h. En nuestro trabajo las disoluciones de los reactivos fueron adicionadas rápidamente. La temperatura de la reacción fue de 140-145 °C en ambos casos.

Los volúmenes y las concentraciones de los reactivos en la metodología de la ruta 2 donde se empleó KBr se muestran en la Tabla 3.2. En el trabajo reportado por Wu y col. [61] la temperatura de reacción fue de 160 °C y los reactivos de PVP/KBr y AgNO<sub>3</sub> fueron inyectados a una velocidad de 0.375 mL/min simultáneamente a una disolución de KBr en EG previamente calentada. En nuestro caso la temperatura de reacción fue de 140 °C y la adición de reactivos se hizo rápidamente.

Tabla 3.2. Volúmenes, concentraciones y relaciones molares usados en la ruta de síntesis 2 (KBr), comparada con una referencia de la literatura [61].

Compuesto:	EG	Br	PVP	AgNO <sub>3</sub>	V <sub>Total</sub>	Ref.
Volumen y concentración de las disoluciones de reactivo usadas:	5 mL	a) Adicionado después del precalentamiento del EG: 0.03 mL de NaBr (61.449 mM)*	-	3.2 mL (94 mM)	11.43 mL	[61]
		b) 3.2 mL (0.144 mM de NaBr y 144 mM de PVP, P.M.: 40,000 g/mol)				
	35.80 mL	0.2 mL (16.637 mM) KBr	10 mL (225 mM)	15 mL (100 mM)	61.00 mL	Este trabajo
Concentración final de reactivos:	-	(0.201 mM)	(40.314 mM)	(26.31 mM)	-	[61]
	-	(0.0546 mM)	(36.88 mM)	(24.59 mM)	-	Este trabajo
Relación molar (n <sub>Ag</sub> /n <sub>i</sub> ):	-	~130.54	0.653 (~2/3)	-	-	[61]
	-	~450	0.666 (~2/3)	-	-	Este trabajo

Las cantidades de reactivos y concentraciones relacionadas a la síntesis de nanocubos de plata de la ruta 3 (HCl y Na<sub>2</sub>S) se muestran en la Tabla 3.3. La diferencia en las concentraciones relativas de Ag<sup>+</sup> y S<sup>2-</sup> puede entenderse con base en lo siguiente: si la concentración de especies de sulfuro es muy pequeña la reacción no es lo suficientemente rápida como para producir monocristalitos y nanocubos. Por el contrario, si la concentración de estas especies es más alta de lo necesario la velocidad de reacción es mucho más rápida que los procesos de oxidación favoreciendo la formación de partículas con defectos y la presencia de aglomerados como es mencionado en [76]. Además también se menciona que el ion S<sup>2-</sup> es sensible al grado de oxidación del EG y a la cantidad de iones metálicos ajenos a la plata [75].

Se hace evidente que al usar el ion S<sup>2-</sup> y HCl (ruta 3) la concentración del precursor de plata en la mezcla de reacción (15.99 mM) fue menor, comparada con la de la ruta 1 (24.59 mM) en la cual se usó HCl sin el ion S<sup>2-</sup>. También se aumentó la concentración de PVP y por lo tanto la relación molar de n<sub>PVP</sub>/n<sub>Ag<sup>+</sup></sub> cambió de 3/2 a 2. Adicionalmente, la temperatura de reacción fue 10 °C mayor (150 °C). Se disminuyó la concentración de la fuente plata y la temperatura de reacción se aumentó. Estos cambios se deben a la necesidad de controlar adecuadamente la reducción y la nucleación de la plata al inicio de la reacción, causados por la presencia del azufre ya que el uso de la fuente de S<sup>2-</sup> y una mayor temperatura de reacción dan lugar a la formación de una cantidad mayor

de núcleos de plata comparada con las metodologías que no usan  $S^{2-}$  como catalizador.

Tabla 3.3. Volúmenes, concentraciones y relaciones molares usados en la ruta 3 (HCl y  $Na_2S$ ) comparados con una referencia de la literatura [74].

Compuesto:	EG	$S^{2-}$	HCl	PVP	$Ag^+$	$V_{Total}$	Ref.
Volumen y concentración de las disoluciones de reactivo usadas:	100 mL	1.2 mL (3 mM) $NaHS$	10 mL (3 mM)	25 mL (179.9 mM)	8 mL (282 mM) $CF_3COOAg$	144.2 mL	[74]*
	100 mL	0.5 mL (7.8 mM) $Na_2S$	0.5 mL (24.57 mM)	30 mL (150 mM)	10 mL (225 mM) $AgNO_3$	141.0 mL	Este trabajo
Concentración final de reactivos:	-	(0.0249 mM)	(0.2080 mM)	(31.189 mM)	(15.645 mM)	-	[74]*
	-	(0.0277 mM)	(0.0871 mM)	(31.969 mM)	(15.99 mM)	-	Este trabajo
Relación molar ( $n_{Ag}/n_i$ ):	-	~628	~75	$\frac{1}{2}$	-	-	[74]*
	-	~577	~183	$\frac{1}{2}$	-	-	Este trabajo

\* La PVP y la fuente de plata se inyectaron simultáneamente a una velocidad de 45 mL/h. En nuestro trabajo los reactivos se adicionaron rápidamente a la mezcla de reacción.

#### k) Tiempo de reacción.

El tiempo de reacción se empezó a contar una vez que se adicionó el precursor del metal. Los reactivos se adicionaron a intervalos de tiempo que permitieron que la temperatura se estabilizara a la temperatura de reacción, especialmente en el momento de la adición del precursor metálico. Al final, la reacción se detuvo tomando en cuenta el color de la mezcla, el cual está relacionado con el tamaño de los nanocubos de plata. Sin embargo, detener la reacción con base en el color de la mezcla a simple vista puede ser incorrecto. En un experimento se planeó la obtención de nanocubos de un tamaño menor a 50 nm por la ruta 1 (HCl). La reacción se detuvo a las 28 horas, momento en el que la mezcla presentaba un color anaranjado. Sin embargo, en la Figura 3.5a se observan aglomerados amorfos y la presencia de pocos nanocubos (Figura 3.5b).

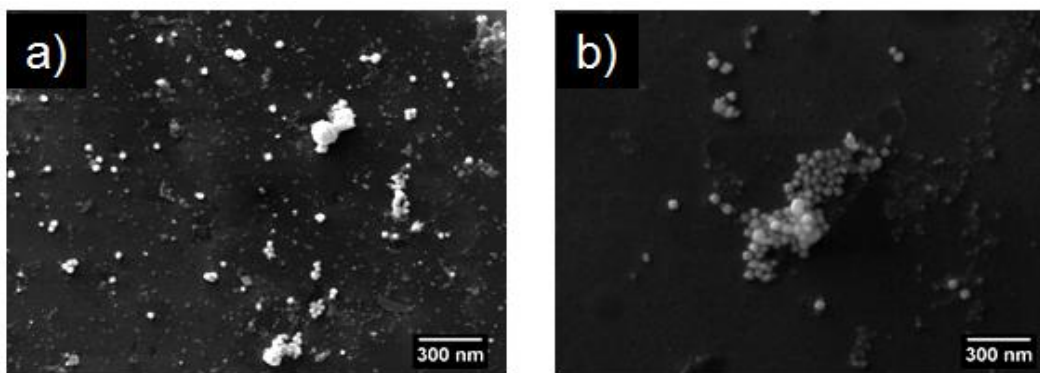


Figura 3.5. Reacción detenida antes de la formación de nanocubos de plata.

La formación de nanopartículas varía abruptamente en el tiempo, debido a que la reducción de la plata es un proceso autocatalítico como ha sido mencionado anteriormente. Por otra parte, se reporta que si la reacción se detiene después de la formación de los nanocubos de plata, es posible que los procesos de oxidación empiecen a redondear los vértices y las aristas de los cubos provocando que se trunquen [59]. Al comparar los tiempos de reacción de las tres rutas de forma general se tiene el siguiente orden:

$$t_{\text{Ruta 1}}(\text{HCl}) > t_{\text{Ruta 2}}(\text{KBr}) > t_{\text{Ruta 3}}(\text{HCl} + \text{Na}_2\text{S}).$$

l) Lavado de nanocubos de plata obtenidos por el método del poliol.

Los cubos sintetizados tienen a la PVP adsorbida en superficie. Debido a que la PVP es insoluble en acetona fue útil centrifugar con este disolvente al principio (ver sección experimental), ya que ayudó a precipitar a los nanocubos y así se pudieron eliminar fácilmente los residuos de reacción. Posteriormente, la eliminación del exceso de la PVP y posibles residuos de reacción se logró al re-suspender las partículas en etanol o agua y volviendo a centrifugar varias veces. Es importante señalar que a pesar de lavar varias veces los nanocubos de plata, una cantidad de PVP se mantuvo adsorbida en la superficie de los nanocubos.

m) Almacenamiento de nanocubos de plata.

Después del lavado (centrifugado), los nanocubos se mantuvieron suspendidos en agua o etanol. En este estado los nanocubos de plata no sufrieron cambios drásticos en tamaño y/o morfología por meses. Se ha reportado que si se evapora el disolvente en el que se encuentran suspendidos los nanocubos y si se exponen al ambiente, éstos pierden su lustro metálico debido al azufre presente en el aire [59]. En nuestro trabajo se observó que al evaporar el agua donde se encuentran los nanocubos, exponerlos al ambiente por algunas horas, y re-suspenderlos nuevamente en agua; la respuesta óptica de estos nanocubos disminuyó notablemente. Espectros de extinción de una muestra de nanocubos de plata fueron medidos antes, y después de exponerlos al ambiente y re-suspenderlos nuevamente en agua (Figura 3.6).

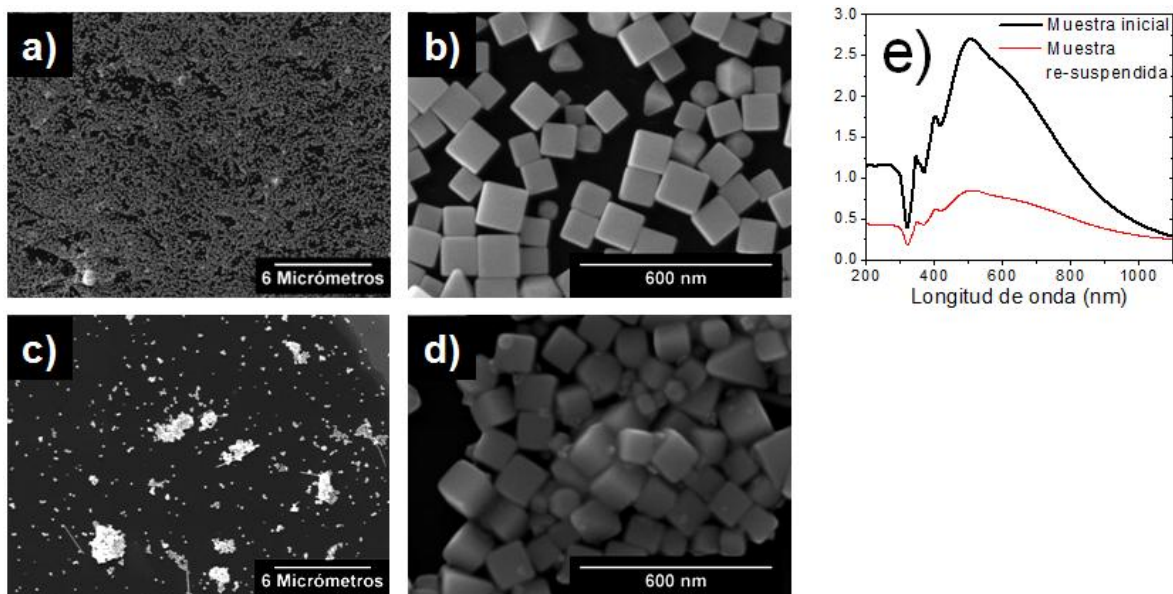


Figura 3.6. Efecto de la evaporación del agua y re-suspensión en el mismo disolvente de una muestra de nanocubos de plata.

En 3.6a y 3.6b se muestran imágenes de la muestra inicial, donde se observa que las partículas se encuentran dispersas. Por el contrario, en 3.6c y 3.6d la muestra re-suspendida mostró aglomeración, disminuyendo la superficie expuesta. En 3.6e se muestran dos espectros de extinción de la misma muestra a una concentración de 0.1 mg/mL de plata antes y después de evaporar y re-suspender los nanocubos de plata en agua. Es evidente la disminución en la intensidad del espectro de extinción.

Debido a estos cambios es recomendable trabajar con los nanocubos en estado coloidal, por lo menos al inicio, dependiendo del uso que se les vaya a dar y también se sugiere almacenarlos en ese estado. En la Figura 3.7 se muestran imágenes de nanocubos de plata preparados en este trabajo de tesis por el método del polirol, ruta 1 (HCl).

Comparando las características anteriormente descritas de las tres rutas de reacción se puede concluir lo siguiente: la ruta 3 (HCl y  $\text{Na}_2\text{S}$ ) es la reacción más rápida de las tres pero es un poco difícil de controlar debido a esto y a que el reactivo fuente de  $\text{S}^{2-}$  también es sensible a las impurezas del solvente. La ruta 2 (KBr) es una reacción más lenta que la de la ruta 3 (HCl y  $\text{Na}_2\text{S}$ ). El uso KBr como fuente  $\text{Br}^-$  que es un agente menos corrosivo que el  $\text{Cl}^-$  e implica que encontrar la concentración precisa del reactivo fuente de bromuro sea más difícil comparado con encontrar la concentración adecuada de HCl para la ruta 1. Por esta ruta potencialmente se podrían obtener nanocubos más pequeños aunque hay una cierta tendencia a la formación de nanobarras. Respecto a la ruta 1 (HCl) es la reacción más lenta de las tres debido a que es la que presenta el

ambiente oxidante más agresivo de las tres rutas. Debido a esto la eliminación de los núcleos y semillas con defectos es más fácil, sin embargo, la cantidad de núcleos que pudiesen crecer por esta ruta es menor e implica que la obtención de nanocubos con tamaños menores a 50 nm sea difícil. El ambiente oxidante de esta ruta permite que la reacción sea la más reproducible de las tres y esta ruta será utilizada para la preparación de tres muestras, M1, M2 y M3, cuyas características y estudios se mostrarán más adelante.

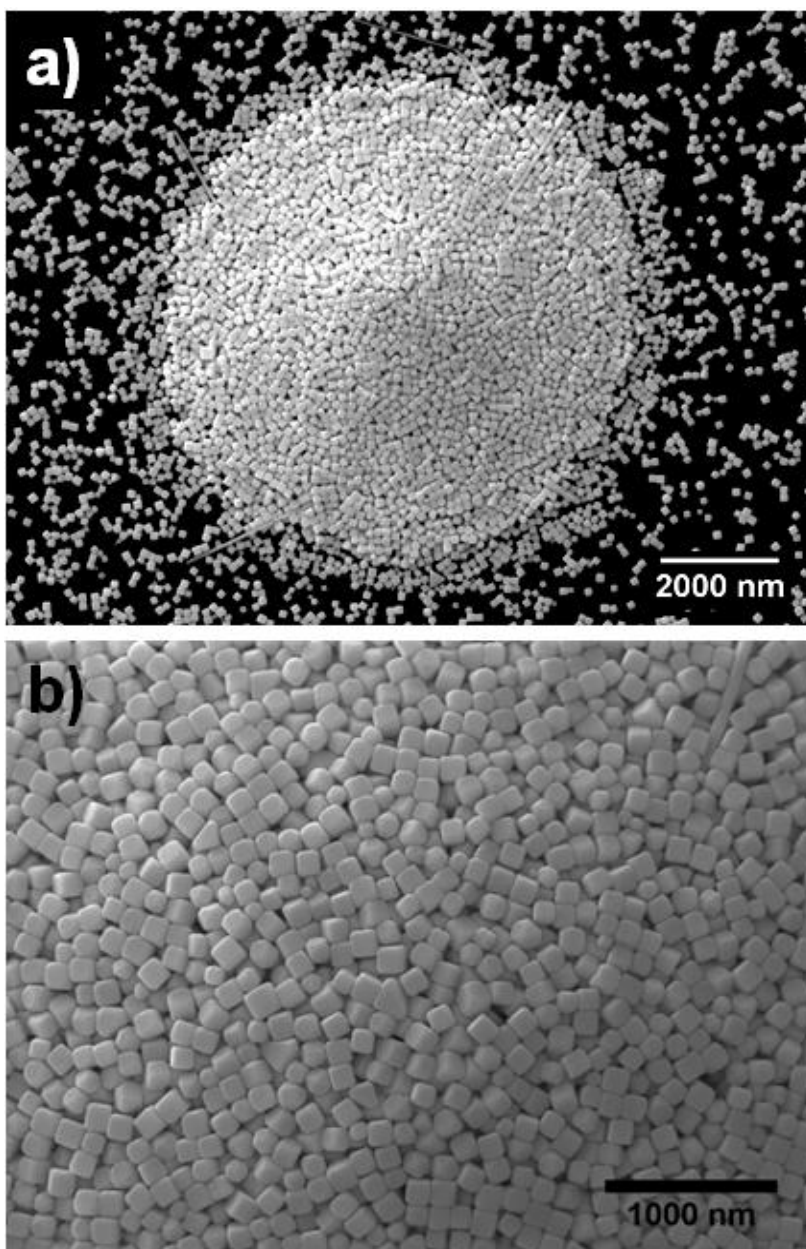


Figura 3.7. Nanocubos de plata obtenidos por el método de síntesis del poliol usando la metodología de la ruta 1 (HCl). a) Agregado de nanocubos y b) detalle, nanocubos a mayor amplificación.

### 3.1.2 Propiedades estructurales.

En la Figura 3.8 se muestra el patrón de difracción de polvos de nanocubos de plata de un tamaño de 100 nm, muestra M2. En la figura se indican los picos de difracción de los planos de la plata cúbica centrada en las caras (AMCSD 0013118).

La constante de red obtenida por refinamiento Rietveld fue de  $4.08697 \pm 0.00006$  Å, comparable con el valor reportado en literatura, también para nanocubos de plata, de 4.088 Å [78]. El tamaño de cristal fue de  $106 \pm 2$  nm. Se observó un pequeño efecto de orientación preferencial; la razón de intensidades de los picos de difracción de los planos (200) y (111) es mayor al convencional ( $\sim 0.53$  vs 0.4), lo que indica una ligera tendencia de los planos {100} a orientarse preferencialmente paralelos al portamuestra en el que se colocaron los nanocubos, en polvo, para la medición del patrón de difracción.

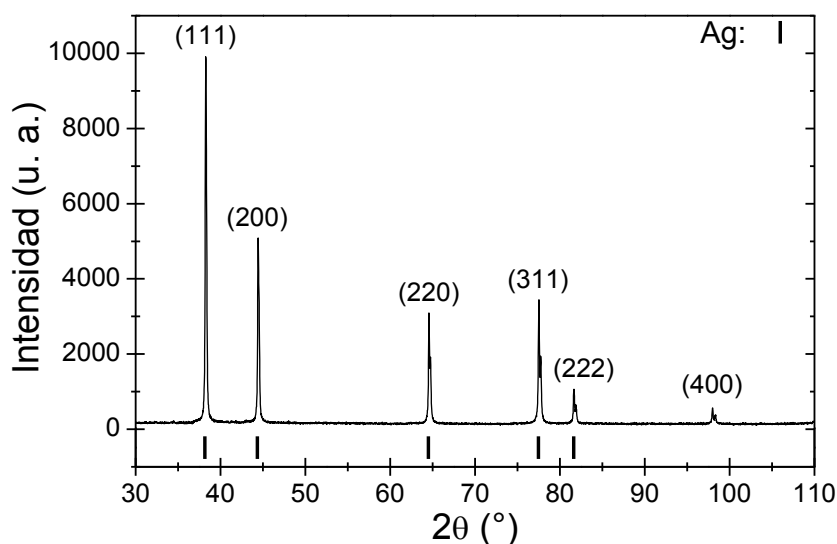


Figura 3.8. Patrón de difracción de nanocubos de plata (tamaño de 100 nm) en polvo.

También se obtuvo el patrón de difracción típico de un nanocubo que nos permitió observar su naturaleza monocristalina, Figura 3.9. Se muestra en 3.9a una imagen obtenida por TEM de una serie de nanocubos con algunas pequeñas partículas que no fueron eliminadas con los lavados. El nanocubo en el centro, del cual se obtuvo el patrón de difracción mostrado en 3.9b fue girado un cierto ángulo para facilitar su estudio. En 3.9c se indican algunos ángulos y la razón entre la distancia de los segmentos L y M (1.4), los cuales se acercan mucho a los valores ideales característicos del plano recíproco (100) de la celda cúbica centrada en las caras.



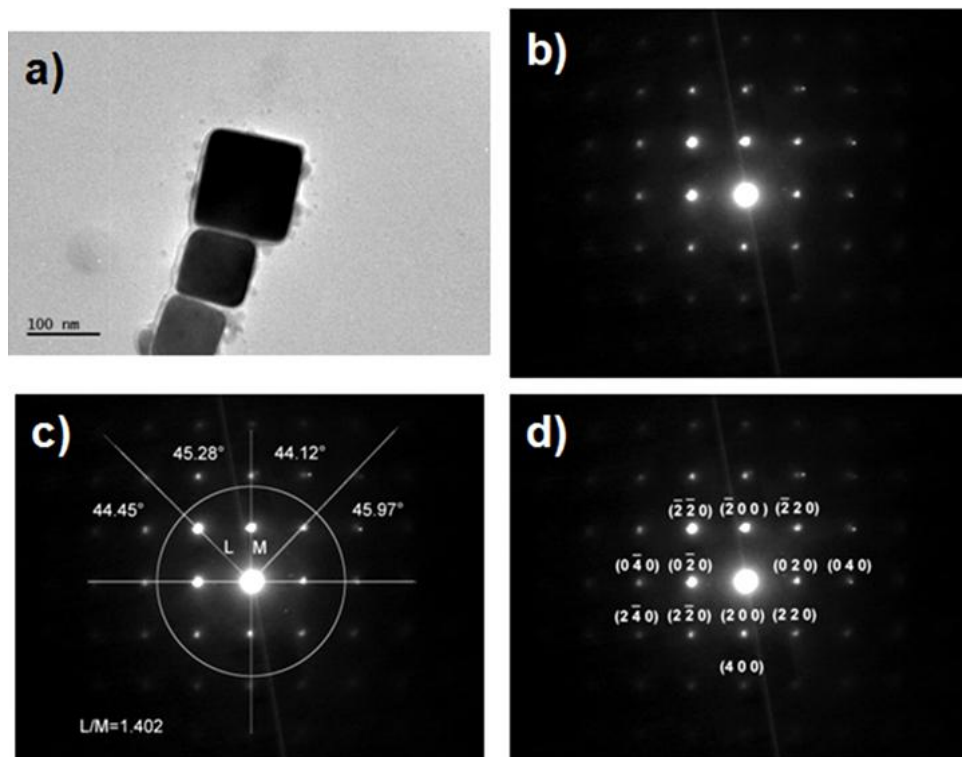


Figura 3.9. Análisis cristalográfico de un nanocubo de plata. El patrón de difracción corresponde al cubo del centro mostrado en a).

Los valores ideales de los ángulos son  $45^\circ$  y la razón de segmentos L/M ideal es  $\sqrt{2} = 1.4142$  [95]. Las variaciones respecto de los valores ideales se debieron a que el cubo no se encontraba en una posición horizontal ideal. El eje de zona aproximando es  $[100]$  y en 3.9d se muestra el indexado de patrón de difracción. La distancia interplanar  $d_{(200)}$  fue calculada dando  $0.2047$  nm que está en acuerdo con la literatura [78].

La morfología de tres muestras, preparadas por la ruta 1 fue estudiada por microscopía electrónica de barrido. Las imágenes se muestran en la Figura 3.10a-c. Las micrografías fueron usadas para determinar el tamaño de nanocubo de cada muestra haciendo un análisis estadístico de al menos 150 nanocubos. Se usaron dos medidas de cada nanocubo para determinar el tamaño promedio, las dos medidas pasan aproximadamente por el centro del cubo y son perpendiculares entre sí y a las aristas del cubo. En la Figura 3.10d-f se muestran los histogramas de frecuencia vs el tamaño de nanocubo. Los datos del histograma fueron ajustados a una función Gaussiana. El tamaño promedio encontrado fue de 56, 100 y 216 nm para las muestras etiquetadas como M1, M2 y M3. Las concentraciones de plata fueron de 0.378, 0.831 y 0.715 mg/mL para M1, M2 y M3, respectivamente.

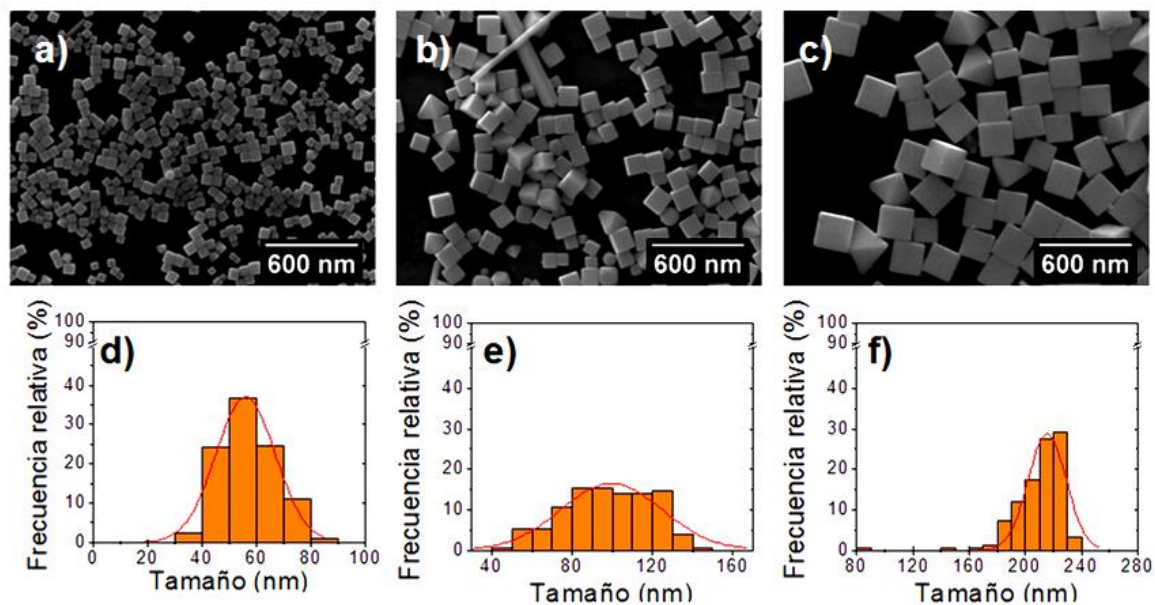


Figura 3.10 En a), b) y c) se muestran las imágenes de SEM de las muestras M1, M2 y M3 con sus respectivos histogramas de frecuencia vs tamaño en d), e) y f).

Otro parámetro determinado fue el índice de polidispersidad, que provee información acerca de la dispersión de tamaños de la muestra. Cuando el índice posee valores cercanos a cero indica que se trata de una muestra monodispersa mientras que, muestras con valores más grandes indican una distribución de tamaño ancha. El índice fue calculado con los parámetros obtenidos del ajuste de la función Gaussiana; se dividió la desviación estándar entre la posición del máximo de la función de distribución. En otras palabras, es el coeficiente de variación. Los índices de polidispersidad y otras características de las muestras M1, M2 y M3, se presentan en la Tabla 3.4, respectivamente. Observamos que la muestra más uniforme en tamaño es la muestra M3. El rendimiento de los cubos fue estimado como el número de cubos entre el número total de partículas. Expresado en porcentaje, se encontraron los siguientes valores 90.06, 93.48 y 85.46% para las muestras M1, M2 y M3, respectivamente. El porcentaje de partículas restante está conformado principalmente por bipirámides, ver Figura 3.10.

Los nanocubos de plata no son perfectos ya que presentaron un ligero truncamiento en aristas y vértices, que fue mayor en los nanocubos más pequeños. Para analizar esta característica, se midió la agudeza del nanocubo (sharpness) “s” con ayuda de la Figura 3.11. Las mediciones pueden realizarse de dos maneras: se utiliza un par de elipses, debido a que se trata de un cuadrado, se aproximan a una esfera de la cual se obtienen dos radios promedios  $r_1$  y  $r_2$ , Figura 3.11a, o se utilizan dos líneas

rectas de las cuales también se obtienen los radios, 3.11b. Definimos a “s” como la razón del área del nanocubo (área del círculo de radio mayor  $r_2$ , menos cuatro secciones circulares, una indicada en color rojo) y el área del nanocubo ideal  $(2r_1)^2$ , similar a [77]. Un valor de 1 denota una agudeza perfecta. En la Figura 3.11c) se muestra un cubo con las aristas y vértices truncados por planos (110) y (111), respectivamente.

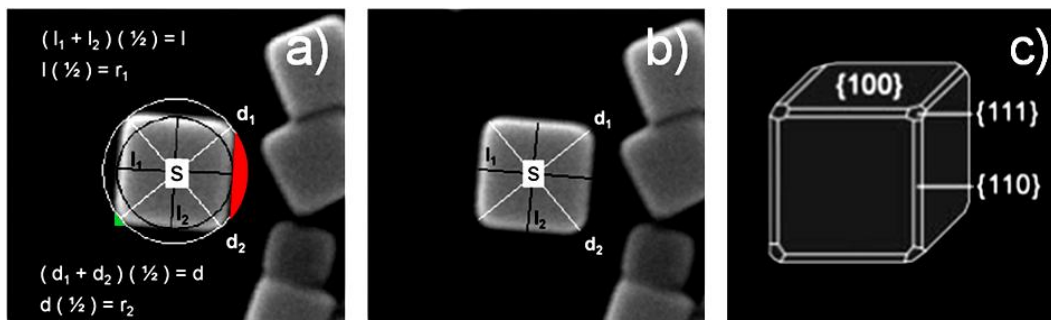


Figura 3.11. Longitudes utilizadas para calcular la agudeza del cubo, “s”.

Escribimos la agudeza del nanocubo como la razón del área real de un cubo respecto al área promedio ideal del mismo:

$$s = \frac{A_{\text{Nanocubo}}}{A_{\text{Nanocubo ideal}}}$$

y que puede escribirse como:

$$s = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^2 \frac{[2 \sin \theta + (\pi - 2\theta)]}{4}; \text{ con } \theta = [\text{rad}] \text{ y } \theta = 2 \text{ ArcCos}\left(\frac{r_1}{r_2}\right)$$

Por lo tanto, la agudeza promedio “S”, es el resultado de promediar s de cada cubo. En la Tabla 3.4 se muestran las características de las muestras M1, M2 y M3. Se observó que las partículas que presentan un mayor grado de truncamiento son las más pequeñas. El parámetro S es importante, pues la respuesta óptica de los materiales está fuertemente relacionada con las propiedades estructurales de los nanocubos de plata.

Tabla 3.4. Características de las muestras M1, M2 y M3. La agudeza promedio fue obtenida de 150 nanocubos medidos.

Muestra	Tamaño (nm)	Concentración (mg/mL)	Concentración de partículas* (partículas/mL)	Fracción en volumen de Ag	Índice de polidispersidad	Agudeza promedio (S)
M1	56	0.378	$20.05 \times 10^{10}$	$3.60 \times 10^{-5}$	0.195	0.9631
M2	100	0.831	$7.92 \times 10^{10}$	$7.92 \times 10^{-5}$	0.253	0.9811
M3	216	0.715	$0.67 \times 10^{10}$	$6.81 \times 10^{-5}$	0.063	0.9941

\* Fue calculado considerando únicamente partículas con forma de cubo.

### 3.1.3 Propiedades ópticas.

En esta sección se hablará de la caracterización óptica de las muestras de nanocubos de plata M1, M2 y M3. Se discutirá la influencia de la forma, el tamaño, la importancia de las aristas y vértices.

#### a. Forma y tamaño.

El tamaño de las nanopartículas determina características ópticas como la relación entre la absorción y la dispersión de luz (o esparcimiento), el número de modos de plasmones de superficie, la posición de los picos del modo plasmónico, entre otras. De ahí que el tamaño sea una variable importante a considerar en múltiples procesos ópticos.

Anteriormente se mencionó que las partículas grandes preferentemente dispersan la luz mientras que las pequeñas preferentemente la absorben. Esto tiene varias implicaciones, una de ellas por ejemplo, en la detección de plasmones de superficie usando microscopía de campo oscuro. La absorción de luz en partículas pequeñas (< 30 nm) es dominante sobre la dispersión, lo que dificulta su estudio a diferencia de partículas con tamaños mayores a 50 nm [96].

En la Figura 3.12 se muestran los espectros de extinción normalizados de los nanocubos estudiados anteriormente, M1 (56 nm), M2 (100 nm), y M3 (216 nm). La región menor a 320 nm corresponde a transiciones intra-banda de plata y se observó en todas las muestras. La posición del máximo de los espectros se desplazó hacia mayores longitudes de onda: 462 nm para M1, 510 nm para M2 y 702 nm para la muestra M3. La muestra M3 presenta un pico de intensidad similar al pico máximo a 485 nm. Además, se observa una relación más o menos lineal entre los máximos ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) y el tamaño de los nanocubos ( $l$ ),  $\lambda_{\text{máx}}[\text{nm}] = 337.9859 \text{ nm} + 1.9356 \times l[\text{nm}]$  con un coeficiente de determinación de  $R^2 = 0.9857$ . Se han reportado relaciones lineales entre la posición del máximo del espectro de extinción versus el tamaño de nanocubo en intervalos de tamaño menores, de 18 a 32 nm [63] y entre 30 y 70 nm [74].

En el caso de la muestra M1, el pico a 462 nm se asigna al modo dipolar, mientras que los picos pequeños que se encuentran a longitudes de onda menores se deben a excitaciones multi-polares. Respecto a los espectros de las muestras M2 y M3, en el intervalo de 320 a 500 se presenten las resonancias debidas a la geometría cúbica mientras que para longitudes de onda mayores se presentan excitaciones debidas a efectos de tamaño.

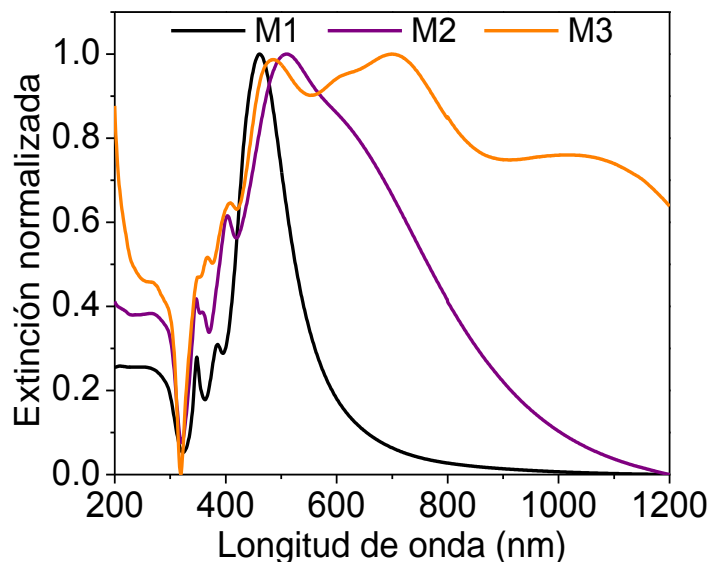


Figura 3.12. Espectros de extinción de las muestras M1, M2 y M3 con un tamaño promedio de nanocubo de 56, 100 y 216 nm. Los espectros se midieron utilizando una celda de cuarzo de 1 mm de espesor.

#### b. Aristas y vértices

Como se mencionó en la sección de antecedentes, la agudeza de las esquinas y/o de las aristas de una nanoestructura puede tener grandes efectos en las propiedades ópticas. Para estudiar dicho efecto, se llevó a cabo el truncamiento de una muestra de cubos preparados por la ruta 3 y se midió su espectro de extinción antes y después. Los nanocubos de plata fueron envejecidos por una semana en disolución al 5% de PVP. El mecanismo por el cual ocurre el redondeo de los vértices aún no está claro. También existen otras metodologías para el truncamiento de los nanocubos [13], [97]. Los resultados se muestran en la Figura 3.13

En la Figura 3.13a se observa la muestra inicial de nanocubos de plata y después del envejecimiento en 3.13b, donde las esquinas se ven menos definidas. También se obtuvo la distribución de tamaño a partir del conteo de 150 cubitos. Inicialmente se encontró un tamaño de 64.5 nm con una desviación estándar de 7.4 nm y después del envejecimiento se encontró un tamaño de 69.7 nm con una desviación estándar de 7.3 nm. Se observó un pequeño incremento en el tamaño promedio de los cubos, Figura 3.13c. Para observar más claramente si hubo un truncamiento de las esquinas del cubo o no, se construyó un histograma de frecuencias vs la agudeza (s) del cubo, Figura 3.13d. Claramente se observa que no se trata de una distribución normal, lo que implica que la media y la moda

son diferentes. Por ello, los datos del histograma fueron ajustados a la función de distribución beta. La función es:

$$\text{Beta}(s; \alpha, \beta) = \left( \frac{\Gamma(\alpha + \beta)}{\Gamma(\alpha) \Gamma(\beta)} \right) s^{(\alpha-1)} (1 - s)^{(\beta-1)}$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son parámetros y  $s$  es la agudeza del cubo. Se obtuvo inicialmente una agudeza promedio de 0.9707 y una moda (el máximo de la distribución) de 0.9788 con una desviación estándar de 0.0155. Para la muestra envejecida se observó que la distribución se hizo más ancha (desviación estándar 0.0222), la media (0.9370) y la moda (0.9446) de la distribución disminuyeron, 3.13d. Se concluye que la agudeza de los cubos disminuyó un 3.5%. Si suponemos que el volumen de los nanocubos no cambió, puede suponerse que hubo una migración de los átomos en las esquinas hacia las caras del cubo, lo que implicaría un ligero ensanchamiento y explicaría el pequeño aumento de tamaño.

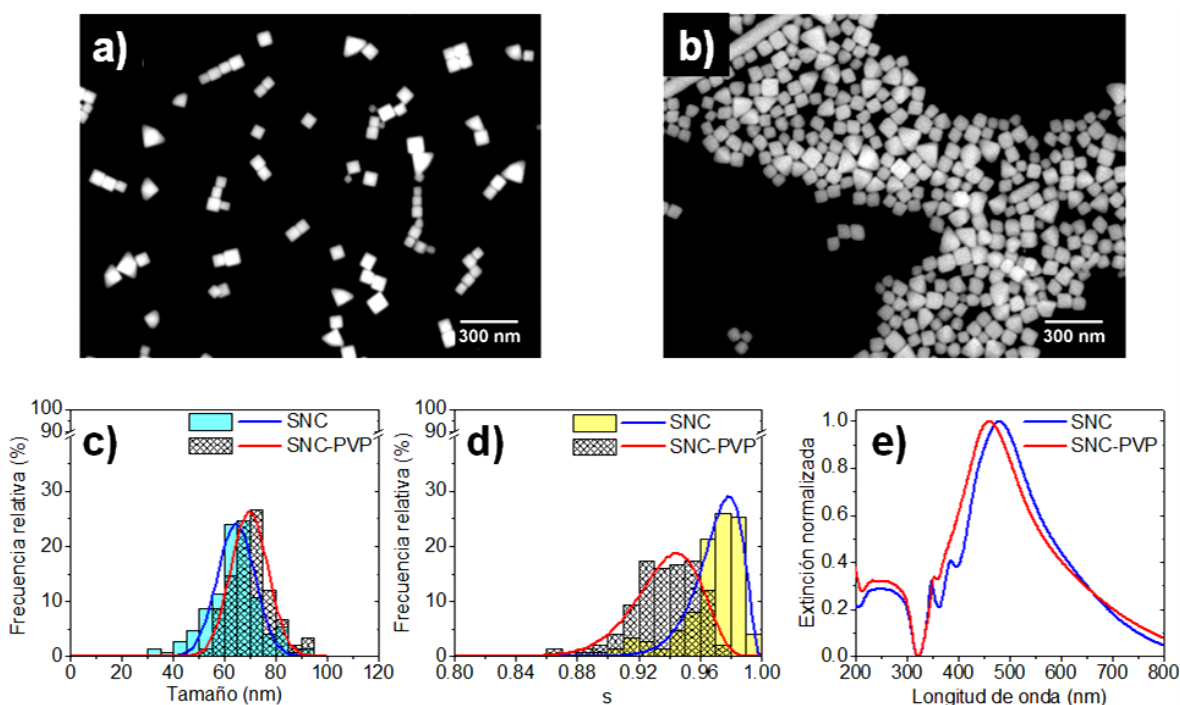


Figura 3.13. Efecto del envejecimiento de nanocubos de plata en una disolución al 5% de PVP por 1 semana. a) Muestra inicial de nanocubos de plata y b) nanocubos después del envejecimiento. c) Distribución de tamaño, d) distribución de de la agudeza y e) espectros de extinción normalizados, para ambas muestras: antes (SNC) y después del envejecimiento (SNC-PVP).

Al comparar los espectros de extinción normalizados de ambas muestras, se observaron cambios importantes. Debido al aumento de la

simetría de los cubos, el número de picos disminuyó y hubo un corrimiento del espectro hacia menores longitudes de onda. Ambos cambios concuerdan con lo reportado en la literatura [17]. Cabe resaltar que un cambio del 3.5% en la agudeza del cubo implica cambios importantes en las propiedades ópticas. Los espectros de extinción fueron normalizados debido a que la concentración de las partículas suspendidas en agua no es la misma, Figura 3.13e.

El truncamiento no sólo afecta los espectros de campo lejano sino también de los campos cercanos a la superficie de la nanopartícula. Estos campos electromagnéticos son el resultado directo de la polarización asociada con la oscilación colectiva de electrones en las partículas metálicas. El campo local sobre o cerca de las nanopartículas será la suma del campo incidente y el campo inducido por los electrones oscilantes. Por ejemplo, el campo eléctrico local es usualmente más alto que el campo original. El factor de mejora del campo eléctrico se define como el cociente entre el campo eléctrico local dividido por el campo eléctrico incidente. Se ha demostrado que la mejora en el campo local depende de la excentricidad de la partícula [98]. Este fenómeno puede ser aprovechado para concentrar la luz en volúmenes de tamaño nanométrico e incrementar de forma dramática la intensidad del campo cercano en estas regiones, hasta 2000 veces. El fenómeno es conocido como “lighting rod effect” y está relacionado con la curvatura de la nanoestructura. Por esta razón, nanoestructuras de plata con esquinas agudas son ideales para aplicaciones que tomen ventaja de la mejora de los campos cercanos como en SERS y SEF (del inglés, surface-enhanced fluorescence). El efecto de las esquinas agudas en SERS ha sido cuantificado experimentalmente, comparando los factores de mejora de nanocubos de plata agudos y truncados para la detección de las moléculas adsorbidas sobre las superficies de las nanopartículas [12].

La cristalinidad de la nanoestructura tiene un impacto importante en las propiedades plasmónicas. Por ejemplo, una frontera de grano puede servir como centro de dispersión para los electrones de conducción en un metal, lo que implicaría un ensanchamiento de la banda del plasmón en el espectro de extinción. En nuestro caso, los nanocubos de plata son monocristalinos (Figura 3.9).

Es importante señalar que la interpretación de los espectros de extinción de nanocubos de plata no ha sido consistente en la literatura debido a falta de control del tamaño de las muestras y la sensibilidad espectral a la agudeza de las esquinas y aristas de los cubos en modelos teóricos [20].

### 3.1.4 Respuesta óptica no lineal.

Para estimar la posible aplicación de los nanocubos de plata en dispositivos ópticos, se evaluaron dos propiedades no lineales, el coeficiente de absorción y el índice de refracción no lineales para las muestras M1, M2 y M3 anteriormente mencionadas. Las cuales contienen nanocubos de diferentes tamaños: 56, 100 y 216 nm, respectivamente. Los datos se usaron para calcular las cifras de mérito de Stegeman, que indican si los materiales pueden ser usados en dispositivos ópticos. Es importante señalar que en esta sección del trabajo las mediciones obtenidas por Z-scan fueron realizadas por la Doctora Emma Vianey García Ramírez, y la discusión es resultado de un trabajo en colaboración con el Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda, relacionados con esta tesis.

Los coeficientes de extinción lineales de las muestras M1, M2 y M3 fueron obtenidos a las longitudes de onda de 355, 532 y 1064 nm, ya que fueron necesarios para los estudios posteriores. En la Figura 3.14 se muestran los espectros de extinción y las longitudes de onda utilizadas.

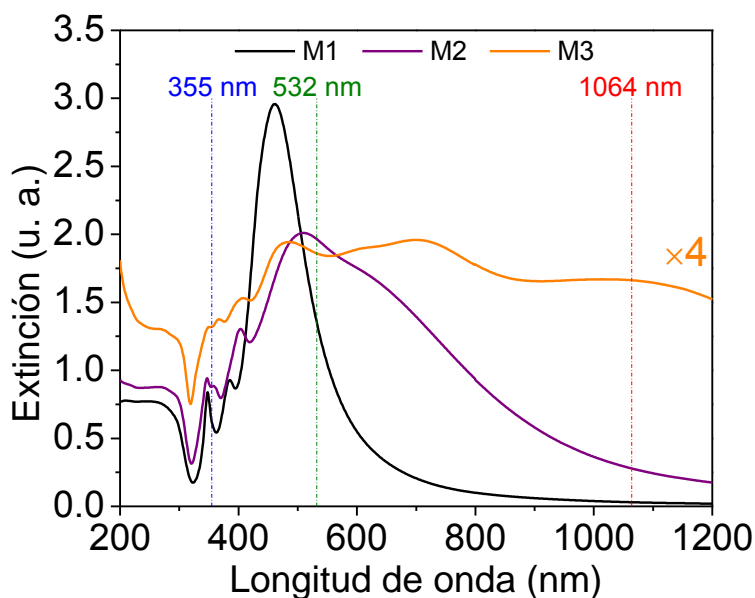


Figura 3.14. Espectros de extinción de las muestras M1, M2 y M3, cuyas características se encuentran en la Tabla 3.4. El espectro de la muestra M3 fue multiplicado por cuatro por cuestiones de escala.

Los coeficientes de absorción mostrados en la Tabla 3.5 se calcularon con base en los espectros y la siguiente ecuación  $\text{Absorbancia} = \alpha_0 L \log_{10}(e)$ , donde  $\alpha_0$  es el coeficiente de absorción lineal y  $L$  es el espesor de la muestra (1 mm).



Tabla 3.5. Coeficientes de absorción lineal.

$\lambda$ (nm)	$\alpha_0$ (cm <sup>-1</sup> )		
	M1	M2	M3
	Concentración (mg/mL)		
	0.378	0.831	0.715
<b>355</b>	14.231	20.287	7.576
<b>532</b>	31.203	45.250	10.708
<b>1064</b>	0.690	6.401	9.556

**a) Respuesta óptica no lineal para las longitudes de onda de 355 y 532 nm.**

La Figura 3.15 muestra las curvas características de la técnica de Z-scan en apertura abierta (AA) para las excitaciones a 355 y 532 nm. La respuesta de la refracción no lineal fue despreciable a estas longitudes de onda. Para dos de las muestras, durante el barrido en z se observa que conforme la muestra se acerca al punto focal del láser, es decir, conforme la irradiancia se acerca al máximo en ese punto, la transmisión se incrementa. Lo que denota la saturación de la absorción de las muestras. Este comportamiento usualmente es llamado saturación de la absorción. Para ambas longitudes de onda se observa en las Figuras 3.15a para 532 nm y 3.15b para 355 nm. La saturación de la absorción se atribuyó al agotamiento de la población en los estados base del plasmón, debido a la excitación electrónica intra-banda a intensidades moderadas [99]. Esta clase de respuesta depende de la proximidad de la longitud de onda usada a la de la resonancia del plasmón. Debido a esto, para las irradiancias a 532 nm, la respuesta más intensa se observa para la muestra M2, mientras que M3 no muestra respuesta. Para M1, la respuesta obtenida a esta irradiancia fue la más alta para el conjunto de irradiancias usadas en esta muestra a esta longitud de onda. Para 355 nm, los resultados obtenidos son similares para todas las irradiancias usadas, sólo M2 muestra saturación de la absorción para esta longitud de onda. De la Figura 3.14, esta longitud de onda está cerca de la resonancia octupolar de M1 y M2, pero el coeficiente de absorción lineal de M1 es menor que el de M2. Respecto a M3 el coeficiente de absorción lineal es pequeño como para mostrar una respuesta apreciable a esta longitud de onda.

El ruido de la señal en la Figura 3.15 puede atribuirse a la inestabilidad del láser o a la presencia de dispersión. Especialmente para 355 nm y la muestra M3, en la cual el tamaño del nanocubo es comparable con la longitud de onda incidente. Además, imágenes de microscopía electrónica de barrido realizadas después de las mediciones

no lineales no muestran modificaciones estructurales o daño sobre las muestras.

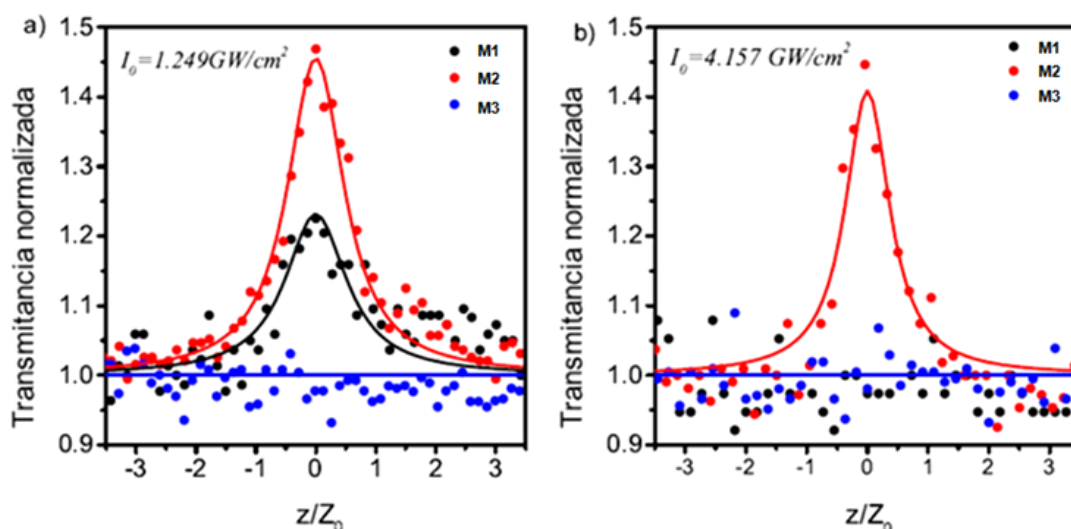


Figura 3.15. Curvas Z-scan en configuración de AA para los nanocubos: Absorción óptica no lineal para a)  $\lambda = 532$  nm, con  $I_0 = 1.249$  GW/cm<sup>2</sup> y b)  $\lambda = 355$  nm, con  $I_0 = 4.157$  GW/cm<sup>2</sup>.

En la Figura 3.16 se muestra la dependencia de la saturación de absorción medida con respecto a las irradiancias de 532 y 555 nm para la muestra M2. En ambos casos, la respuesta óptica no lineal se incrementa con la irradiancia, independientemente de la resonancia excitada, dipolar u octopolar. Para estas longitudes de onda, los coeficientes de absorción no lineal  $\beta$  fueron obtenidos por ajuste de los datos obtenidos usando la expresión 2.7. Estos coeficientes se muestran en la Tabla 3.6.

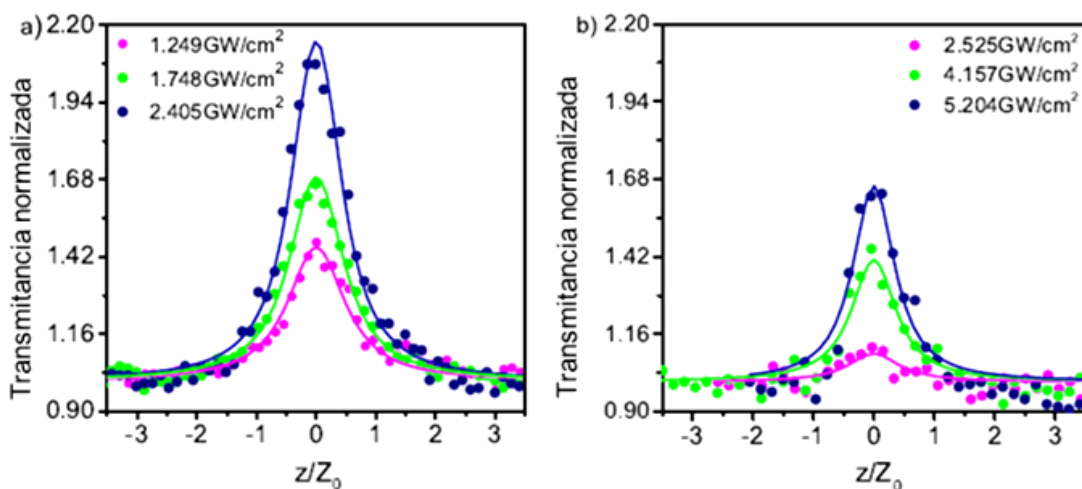


Figura 3.16. Curvas Z-scan en la configuración de AA para la muestra M2 a diferentes irradiancias para a) 532 nm y b) 355 nm.

Tabla 3.6. Coeficientes  $\beta$  para las muestras M1 y M2.

$\beta \times 10^9$ (cm/W)					
$\lambda = 355 \text{ nm}$			$\lambda = 532 \text{ nm}$		
$I_0$ (GW/cm <sup>2</sup> )	M1	M2	$I_0$ (GW/cm <sup>2</sup> )	M1	M2
<b>2.525</b>	-	-2.159	<b>1.249</b>	-0.126	-0.285
<b>4.157</b>	-	-4.122	<b>1.748</b>	-	-0.265
<b>5.204</b>	-	-4.451	<b>2.405</b>	-	-0.255

### b) Respuesta óptica no lineal para la longitud de onda de 1064 nm

Sólo las muestras M2 y M3 presentaron alguna respuesta no lineal, debido a que presentaron una absorción lineal significativa a esta longitud de onda (Figura 3.14), siendo M3 el caso más relevante. En ambos casos se presentó saturación de la absorción, mientras que sólo M3 presentó refracción no lineal positiva. Estas respuestas ópticas fueron obtenidas usando picos de irradiancia entre 15 y 27 GW/cm<sup>2</sup>. Cuando la respuesta óptica no lineal presenta un comportamiento tal que la curva medida es más angosta que la del perfil de intensidad incidente, indica que la respuesta óptica no lineal inducida en un punto dado es no local, es decir, que ésta depende de la intensidad incidente en cierta región alrededor de este punto. Este comportamiento se ilustra en la Figura 3.17, donde se muestra el resultado correspondiente al experimento en AA para la muestra M3 a una  $I_0 = 23.33 \text{ GW/cm}^2$ . Cuando ajustamos los datos experimentales obtenidos bajo las mismas condiciones, las ecuaciones 2.7 y 2.8,  $\Delta\Psi_0 = -0.35$  con  $m = 2$  para la ecuación 2.8 (la cual corresponde al caso local), se observa que la curva experimental es mucho más angosta que ambas curvas ajustadas.

Estos ajustes consideran que el ancho del perfil de intensidad incidente es el mismo que el de la respuesta no lineal. La única manera de obtener un ajuste adecuado para los datos experimentales es asumir una respuesta no local. Ajustando otra vez los datos y usando la ecuación 2.8, con valores para  $m$  diferentes a 2, se obtuvo un mejor ajuste, como muestra la Figura 3.18. Un comportamiento similar fue obtenido para medidas en la configuración de apertura cerrada (AC). El análisis para experimentos en configuración de apertura cerrada pueden ser vistos en [91].

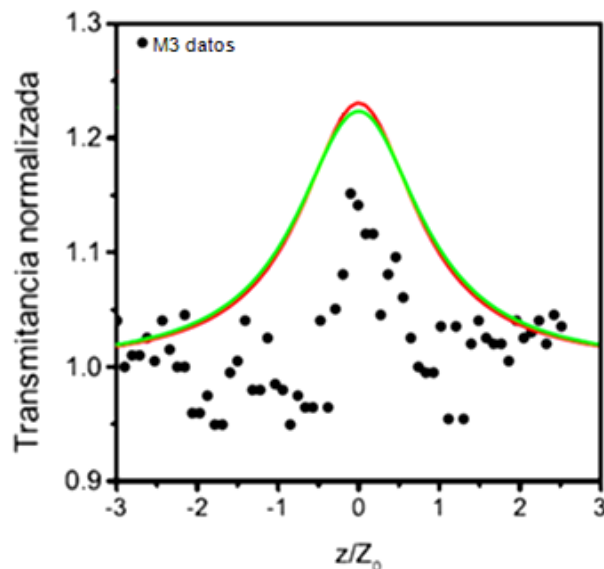


Figura 3.17. Comparación entre los ajustes obtenidos por la ecuación 2.7 (en verde) y 2.8 (en rojo) bajo las mismas condiciones:  $\Delta\Psi_0 = -0.35$ , usando  $m = 2$ , el cual corresponde al caso local. Los resultados obtenidos para la muestra M3 a  $I_0 = 23.33 \text{ GW/cm}^2$  (puntos negros).

La Figura 3.18a muestra los resultados experimentales mencionados arriba, pero ajustados usando el modelo no local para varios valores de  $m$ . Es claro que incrementando los valores de  $m$  se mejora el ajuste de datos, lo que conduce a una disminución del ancho de la respuesta no lineal calculada. El mejor ajuste fue obtenido para  $m = 5$  y  $\Delta\Psi_0 = -0.35$ . Esto permite obtener un coeficiente óptico no lineal con un valor de  $\beta = -2.329 \times 10^{-10} \text{ cm/W}$ . La Figura 3.18b muestra los resultados de la configuración en AC para M3, el mejor ajuste es también obtenido para  $m = 5$ , como en el caso de AA. En este caso, el cambio en la fase no lineal calculada como  $\Delta\Phi_0 = 0.81$ , permite obtener  $\gamma = 9.129 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}$ . Cuando se incrementó el pico de irradiancia de  $23.33$  a  $26.67 \text{ GW/cm}^2$ , se observó un comportamiento similar. Las Figuras 3.18c y 3.18d muestran los resultados de las configuraciones de AA y AC, respectivamente, a  $I_0 = 26.67 \text{ GW/cm}^2$ . El mejor ajuste fue el obtenido usando un modelo no local con un valor de  $m = 5$ .

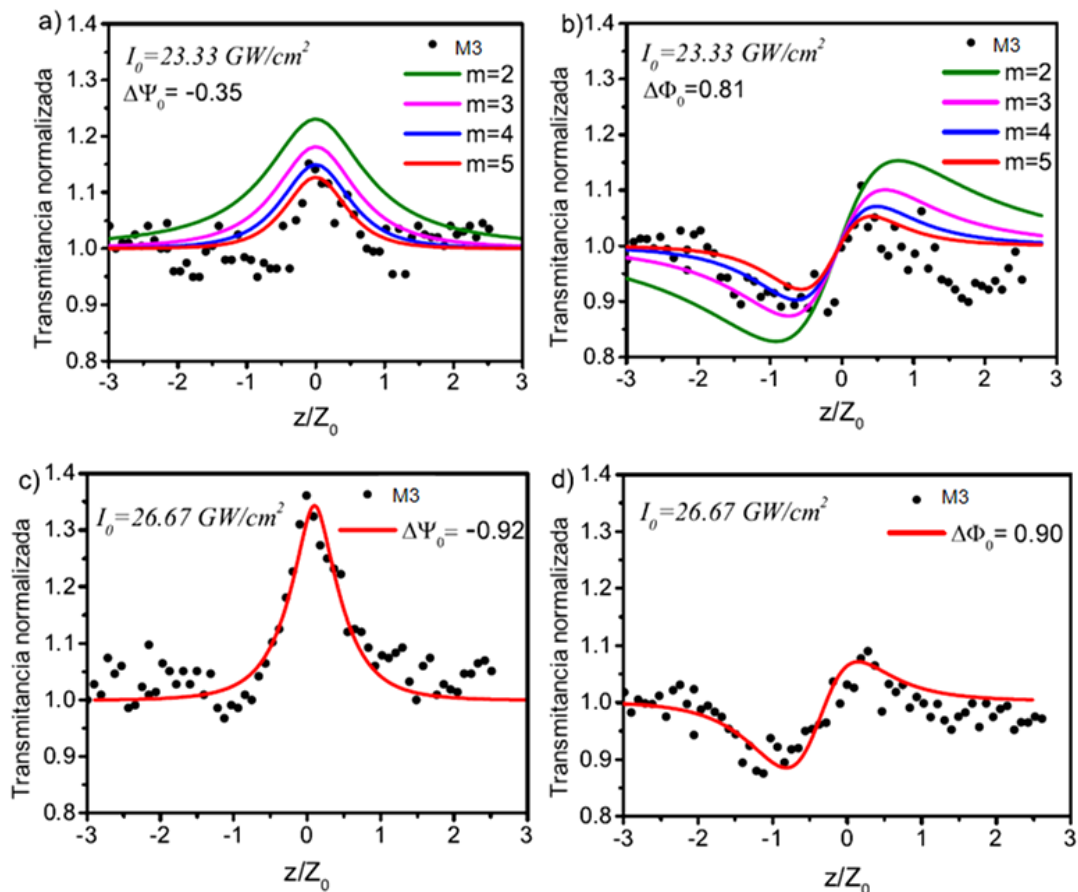


Figura 3.18. Respuesta óptica no lineal para M3 (puntos negros). a) Saturación de la absorción y b) refracción no lineal positiva para  $I_0 = 23.33 \text{ GW/cm}^2$ . c) Saturación de la absorción y d) refracción no lineal positiva para  $I_0 = 26.67 \text{ GW/cm}^2$ , con su correspondiente ajuste utilizando el modelo no local.

Las cifras de mérito de Stegeman (para todas las aplicaciones de conmutación enteramente ópticas) útiles para su aplicación en dispositivos ópticos se definen como  $W = (|\gamma| I_S) / (\lambda \alpha_0)$  y  $T = \lambda |\beta/\gamma|$ , donde  $I_S = -\alpha_0 / \beta$  es la intensidad de saturación. Para un material que va a ser usado para este objetivo, se debe satisfacer que  $W > 1$  y  $T < 1$ . Aunque la muestra M3 no satisface estas condiciones, es importante mencionar que presentó una significativa refracción no lineal positiva, lo cual es atípico para sistemas coloidales, donde es común observar no linealidades térmicas. El valor de  $m = 5$  representa una disminución de aproximadamente 43.8% para el ancho de la respuesta no lineal con respecto del perfil de intensidad incidente. De ahí que la presencia de los efectos no locales en esta clase de sistemas pueden ser explotadas para futuras aplicaciones. Los coeficientes no lineales  $\beta$ ,  $\gamma$ , y las cifras de mérito de Stegeman,  $W$  (un fotón) y  $T$  (dos fotones), para la muestra M3 se reportan en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Coeficientes ópticos no lineales y las cifras de mérito de Stegeman para la muestra M3 usando una longitud de onda de 1064 nm.

$I_0$ (GW/cm <sup>2</sup> )	$\beta \times 10^{10}$ (cm/W)	$\gamma \times 10^{13}$ (cm <sup>2</sup> /W)	<b>W</b>	<b>T</b>
<b>20.36</b>	-2.291	8.925	0.366	2.731
<b>23.33</b>	-2.329	9.129	0.368	2.714
<b>26.67</b>	-5.353	8.874	0.155	6.418

Por otra parte, la muestra M2 mostró absorción óptica no lineal sólo para el pico de irradiancia menor que 23 GW/cm<sup>2</sup>. Para irradiancias mayores, la muestra presentó daño óptico (no fue observada refracción óptica no lineal). Por ello, la muestra fue estudiada a irradiancias de 15.56, 18.76 y 20.01 GW/cm<sup>2</sup>. La Figura 3.19 muestra saturación de la absorción para las dos primeras. El ajuste de los datos experimentales fue realizado usando un modelo no local, lo que permitió obtener los coeficientes no lineales con valores de  $\beta = -2.696 \times 10^{-10}$ ,  $-3.246 \times 10^{-10}$ , y  $-3.449 \times 10^{-10}$  cm/W, para 15.56, 18.76 y 20.01 GW/cm<sup>2</sup>, respectivamente.

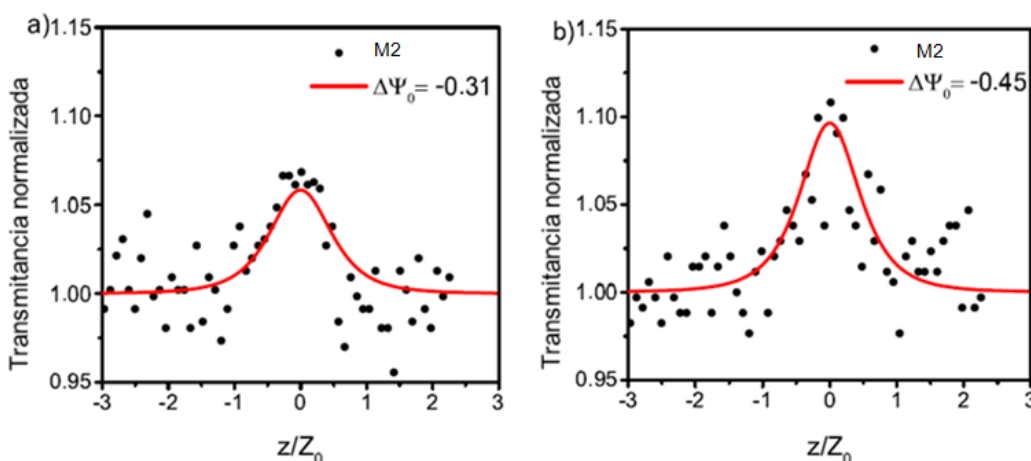


Figura 3.19. Respuesta óptica no lineal para M2 (puntos negros): Saturación de la absorción para a)  $I_0 = 15.56$  GW/cm<sup>2</sup> y b)  $I_0 = 18.76$  GW/cm<sup>2</sup>. Los ajustes fueron obtenidos usando  $m=5$  en ambos casos, con  $\Delta\Psi_0 = -0.35$  para a) y  $\Delta\Psi_0 = -0.45$  para b).

Es importante mencionar que aunque bajo estas condiciones de medición el valor de las figuras de mérito mostraron que los nanocubos no son candidatos a usarse en dispositivos de conmutación enteramente óptica, puede ser que bajo condiciones de medición diferentes (longitud de onda, irradiancias, etc.) si lo sean. Anteriormente se reportado que nanocubos de plata de 60 nm de tamaño irradiados con longitudes de onda en el intervalo 720 a 920 nm presentaron valores de  $W > 1$  y  $T < 1$ , que implican que son candidatos a usarse en dispositivos ópticos [100].

## 3.2 Nanopartículas de Ag soportadas en SiO<sub>2</sub>.

En esta sección, se presentan los resultados de caracterización sistemas de nanopartículas de plata soportadas en sílica (Ag/SiO<sub>2</sub>) que fueron usadas como catalizadores en la reacción CO-PROX (oxidación preferencial de CO en presencia de exceso de hidrógeno) en condiciones de oscuridad (RT) e iluminación (RFT) del catalizador.

Como se mencionó en el capítulo de metodologías, se prepararon dos series de catalizadores, muestras A y B, a dos contenidos nominales de plata de 5 y 10% en peso. La caracterización de las muestras que fueron sometidas a un segundo tratamiento de reducción se presenta a continuación.

### 3.2.1 Propiedades estructurales.

En la Tabla 3.8 se incluye el código de identificación de la muestra que se refiere al medio de impregnación, el contenido de plata determinado por EDS, así como diferentes características estructurales de la plata obtenidas por refinamiento Rietveld de los patrones de difracción mostrados en la Figura 3.20. El refinamiento fue llevado a cabo para analizar cuantitativamente el parámetro de red, tamaño de cristal y microtensiones. Para modelar el SiO<sub>2</sub> amorfo se usó como referencia la ficha AMCSD 0018342, correspondiente a sílice tetragonal. Para la fase FCC de la plata, se usó la ficha AMCSD 0013118.

Puede observarse, con respecto a la concentración de plata, que las muestras A y B preparadas con un contenido nominal de 5% en peso presentan el mismo contenido de plata, 4.6% en peso para los dos medios de impregnación. Para las muestras preparadas con un contenido nominal de plata de 10% en peso, el valor varía en función del medio de impregnación, 7.3% para A10 y 8.6% para B10. Para tratar de explicar la diferencia entre el valor nominal y el valor determinado experimentalmente las condiciones de la impregnación pueden aportar información útil. El pH del medio durante la impregnación altera las características superficiales del soporte modificando las propiedades de adsorción del precursor. Los medios de impregnación utilizados fueron dos soluciones acuosas, una a pH ~5.1 del agua desionizada y otra a pH básico (NH<sub>4</sub>OH, 0.15 M, pH ~11.3) a las cuales se les adicionó el AgNO<sub>3</sub>.

Tabla 3.8. Catalizadores Ag/SiO<sub>2</sub>: Medio de impregnación, contenido de Ag determinado por EDS y parámetros estructurales obtenidos por refinamiento Rietveld.

Código del Catalizador*	Medio	Contenido de Ag (wt.%)	Parámetros de celda (nm)	Tamaño promedio de cristal (nm)	Tensión promedio
A5	Ácido	4.6 (3)	0.40893 (1)	19.8 (3)	1.02x10 <sup>-3</sup>
B5	Básico	4.6 (5)	0.40856 (1)	14.7 (3)	1.66x10 <sup>-3</sup>
A10	Ácido	7.3 (5)	0.40837 (1)	28.0 (4)	0.97x10 <sup>-3</sup>
B10	Básico	8.6 (2)	0.40867 (1)	23.6 (3)	0.65x10 <sup>-3</sup>

\* Muestras sometidas a una segunda reducción. Entre paréntesis se indica la incertidumbre en el último dígito de la cifra.

Con respecto al soporte, el punto de carga cero (pzc en inglés) de un óxido es el valor de pH del medio en el cual la superficie del óxido tiene una carga neta de cero. La sílica contiene grupos hidroxilo, los cuales pueden ganar o perder un H<sup>+</sup>. En un medio cuyo pH < pH<sub>pzc</sub>, los grupos hidroxilo se encontrarán protonados y la superficie se encontrará cargada positivamente, por lo que atraerá electrostáticamente a aniones. Cuando el pH > pH<sub>pzc</sub>, los grupos hidroxilo se encontrarán desprotonados y como resultado la superficie se encontrará cargada negativamente, por lo que atraerá cationes [101], por ejemplo, Ag<sup>+</sup> solvatado.

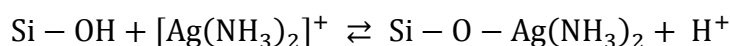
El pH<sub>pzc</sub> del SiO<sub>2</sub> es bastante bajo y se reporta en el intervalo 2-4 [101]. Así, durante la impregnación y dado el pH del medio, 5.1 y 11.2, en ambos casos la superficie del óxido estaba cargada negativamente. En el medio básico de impregnación (pH ~11.2) el soporte tiene la capacidad de adsorber más cationes pues los sitios de adsorción con carga negativa aumentan. Es importante señalar que se reporta que a valores de pH mayores a 12 la sílica comienza a disolverse [101] lo cual debe evitarse. Además, la impregnación en solución amoniacal tiene un efecto sobre las propiedades de la superficie del óxido soporte y del precursor metálico. Se ha reportado que un medio básico con un exceso de amonio comparado con la cantidad de ion Ag<sup>+</sup>, conduce a la formación de un compuesto de coordinación lineal [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>, nitrato de diaminplata(I) [102]. La relación molar entre el NH<sub>4</sub>OH y el AgNO<sub>3</sub> en las disoluciones precursoras de plata fueron: n<sub>NH<sub>4</sub>OH</sub>/n<sub>AgNO<sub>3</sub></sub> ~5.8 para la carga nominal 5% y ~3.0 para la carga nominal de 10%. Es decir, se tenía un exceso de ión amonio en ambos casos favoreciendo la formación del compuesto de coordinación mencionado. Cabe señalar, que es probable la existencia de otros iones de plata pero a una concentración mucho menor. La adsorción del catión



diaminplata(I)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  se ve favorecida sobre el soporte por las condiciones del medio.

Al incrementar el pH se aumentan los sitios de adsorción, por ello el precursor de plata se distribuyó mejor sobre el soporte cuando la impregnación se realizó en medio básico. Es importante señalar que en todos los casos se observó la presencia de  $\text{AgCl}$  al momento de lavar el material identificado por una suspensión de color blanco turbia.

Se ha sugerido [103] que la adsorción del precursor metálico ocurre vía intercambio iónico durante la impregnación, el cual puede facilitarse por la desprotonación de los grupos hidroxilo debida a la presencia de  $\text{OH}^-$  en el medio. La reacción de intercambio iónico es la siguiente:



Esta reacción de intercambio también tendría lugar durante la impregnación en medio ácido; sin embargo, la desprotonación de los grupos hidroxilo no sería tan favorable.

En la Figura 3.20, se muestran los patrones de difracción de rayos X de los catalizadores. En la parte superior de la gráfica se indican con barras (|) los picos de difracción pertenecientes a la plata fase FCC. Con el símbolo (+) se indica una reflexión ancha a  $21.76^\circ$  debida a la presencia del  $\text{SiO}_2$  amorfo. Por otro lado es de notar que no se observaron señales de difracción correspondientes a alguna fase oxidada de la plata aún después de exposición de la muestra al aire.

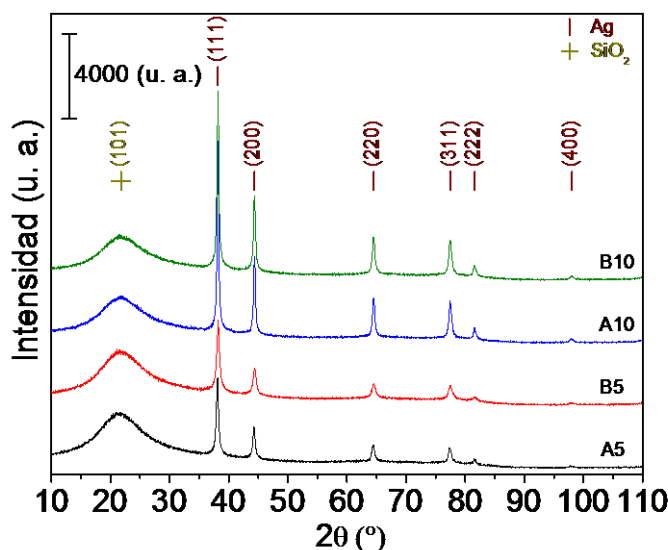


Figura 3.20. Patrones DRX de los catalizadores  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  después de la segunda reducción con  $\text{H}_2$  a  $200^\circ\text{C}$  preparados en medios ácido (A5 y A10) y básico (B5 y B10).

En la Tabla 3.8 se tabula el valor de las tensiones presentes en las partículas de plata de las tres muestras, que pueden ser el resultado de defectos. Dada la metodología de síntesis, es posible que las partículas tengan defectos originados durante los tratamientos térmicos, una alta temperatura de calcinación 500 °C (2 horas) y una baja temperatura de reducción 200 °C (2 horas en total). Estos defectos pueden ser fallas de apilamiento y maclas. Otra posibilidad podría ser la presencia de especies de oxígeno en la plata que pueden generar defectos, produciendo microtensiones e incluso un parámetro de red más grande [39], [104].

A continuación se analizan los efectos estructurales generados en los materiales después de 24h de reacción CO-PROX, en condiciones de oscuridad (RT) y de iluminación del catalizador (RFT). En la Figura 3.21 se muestran los patrones de difracción de los catalizadores antes de reacción y después de reacción.

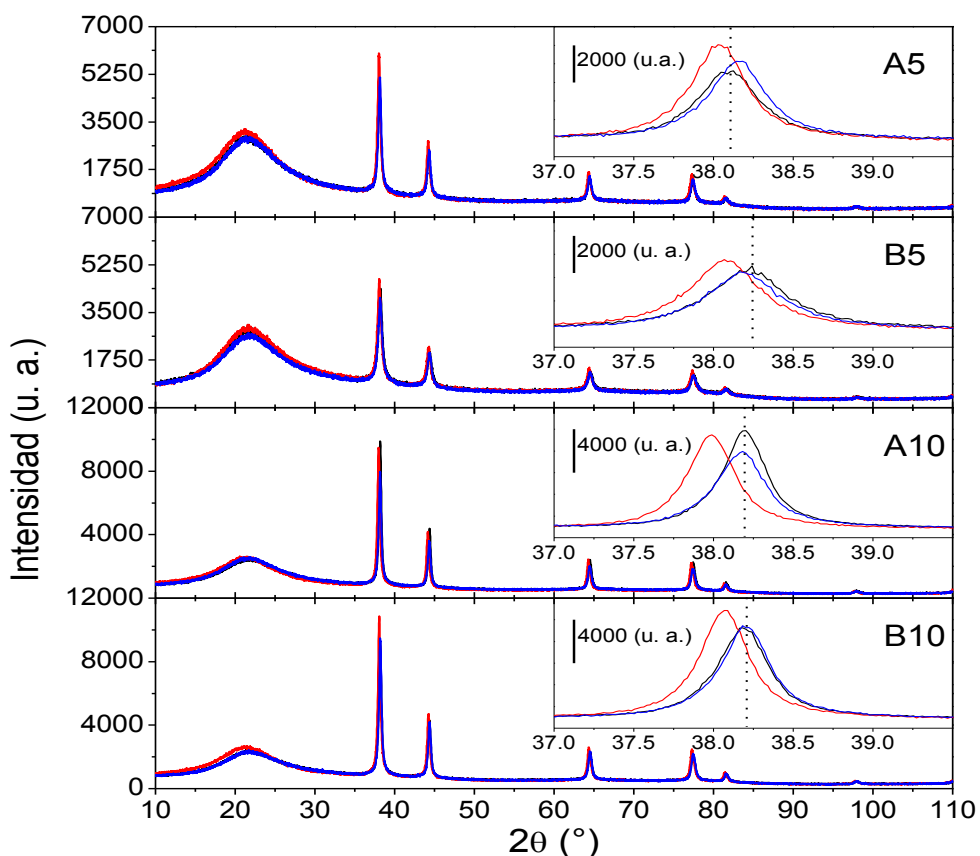


Figura 3.21. Patrones DRX de los catalizadores reducidos (negro), después de 24 h de reacción en ausencia (rojo) y presencia de iluminación del catalizador (azul). La línea punteada indica la posición del pico más intenso de los catalizadores antes de reacción.

Se hace evidente que después de la reacción en oscuridad (RT), los picos de difracción se desplazan a ángulos menores lo que significa un aumento del parámetro de red. Después de la reacción con iluminación (RFT) contrariamente a lo anterior, la posición de los picos de difracción prácticamente no se modifica. Solo la muestra A5 presenta un ligero desplazamiento a mayores ángulos. Para hacer un mejor análisis estructural se realizó el refinamiento Rietveld y los resultados se muestran en la Figura 3.22 que contiene información estructural de la plata.

Se observó que después de la reacción en oscuridad el parámetro de red aumenta en todos los materiales. Este comportamiento también se observa después de la reacción con iluminación en las muestras B5 y A10, la muestras B10 se mantiene sin cambio y A5 ligeramente aumenta.

Con respecto al tamaño de cristal, después de la reacción en oscuridad ocurren pequeños cambios en función de la carga metálica. En el caso de los materiales con menor carga nominal de plata (A5 y B5) hay un pequeño aumento en el tamaño de cristal. Para las muestras con mayor carga nominal de plata, la tendencia es la inversa, siendo el cambio pequeño para B10, y el pronunciado para A10. Después de la reacción en presencia de iluminación, en los materiales impregnados en medio básico prácticamente este parámetro no se modifica con excepción de A10 que nuevamente sufre una disminución importante.

Las reacciones llevadas a cabo en ausencia o presencia de iluminación, también generaron cambios en las tensiones. Para las muestras B5, A10 y B10 se observó una disminución pronunciada de este parámetro sobre todo después de la reacción sin iluminación.

Estos resultados apuntan a que inicialmente las nanopartículas de plata en los catalizadores presentan defectos y que después de la reacción estos disminuyen.

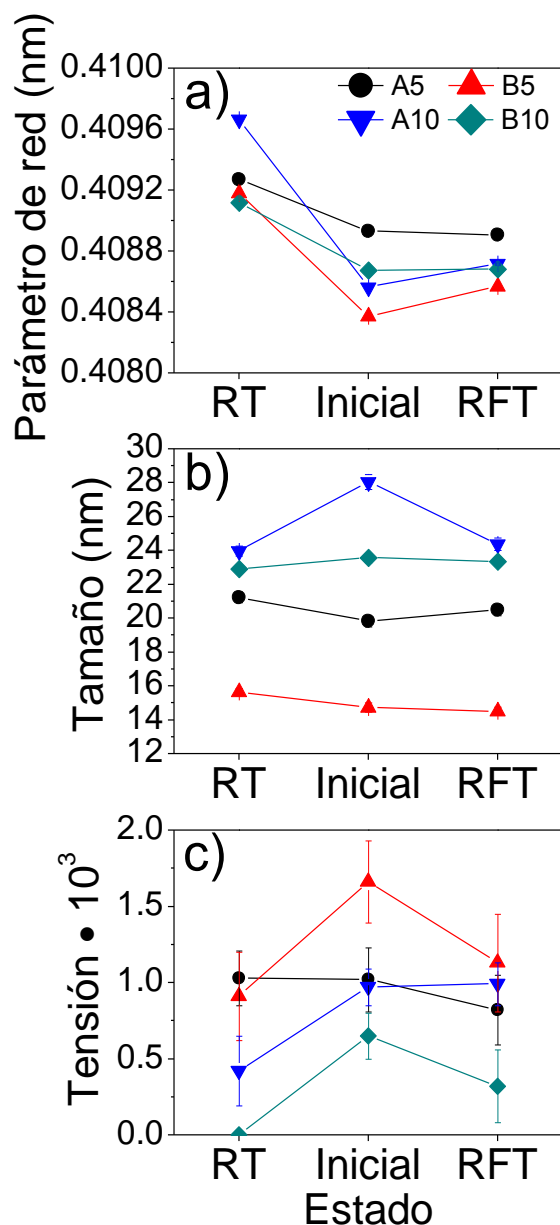


Figura 3.22. Información estructural obtenida por refinamiento Rietveld: a) parámetros de red, b) tamaños de cristal y c) micro-tensiones. En el eje de las abscisas se indica el estado del catalizador, antes (inicial) y después de 24 h de reacción en ausencia (RT) o con presencia de luz sobre el catalizador (RFT).

Usando la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) puede obtenerse información estructural adicional. En la Figura 3.23 se presentan imágenes típicas de la muestra A5 mostrando la variedad de tamaños de las partículas de plata sobre la sílica. En a) se observan partículas de tamaños de alrededor de 50 nm y de menor tamaño. En b) Se pueden observar partículas de un tamaño menor a 10 nm. Se encuentran partículas mono y policristalinas en c) y d). La imagen e)

es una amplificación de la zona señalada en un recuadro de la imagen d), se puede observar la presencia de partículas coalescidas y se indica la distancia interplanar de una de ellas, la cual corresponde al plano (111) de la plata.

Esta diversidad de características es común a todas las muestras estudiadas. En general se puede decir que todas las muestras se caracterizan por la presencia de partículas de diferentes tamaños que van de alrededor de 50 nm hasta algunas pequeñas del orden de un nanómetro de diámetro. Se observaron partículas monocristalinas y más comúnmente, policristalinas. Las partículas policristalinas presentan gran cantidad de defectos; por ejemplo, fronteras de grano que pueden influir en la actividad catalítica. La presencia de agregados es evidente en todas las muestras.

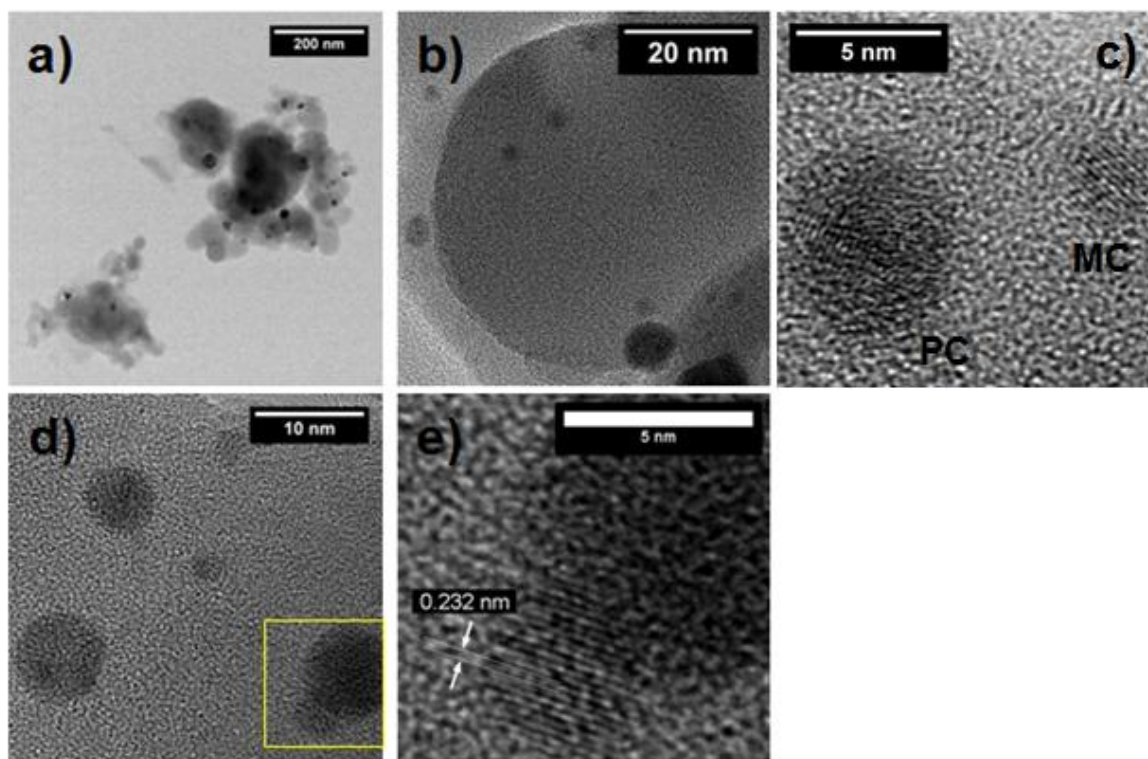


Figura 3.23. Imágenes de HRTEM de la muestra A5 mostrando la diversidad de tamaños y tipos de partículas presentes, poli- (PC) y mono-cristalinas (MC).

Cabe señalar que las partículas pequeñas de alrededor de 5 nm o menos no son estables al haz de electrones, y éste algunas veces pudo modificarlas o hacerlas coalescer como se observó en el microscopio durante los análisis.

Empleando microscopía electrónica de transmisión con la técnica de campo oscuro y detector anular a gran ángulo

(HAADF-TEM, por sus siglas en inglés) se puede observar con mayor detalle la heterogeneidad en el tamaño de partícula en las muestras, especialmente en aquellas con mayor carga de plata. En la Figura 3.24 se presentan imágenes de la muestra reducida A5 donde se observan partículas de tamaños menores a 3 nm y algunas de tamaño mayor así como agregados.

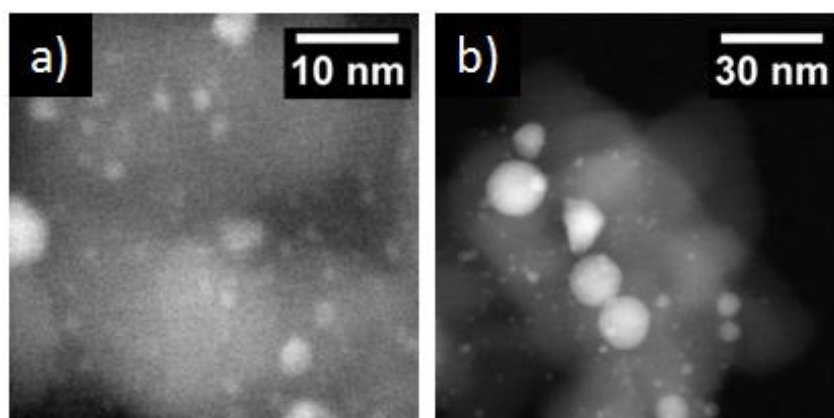


Figura 3.24. Imágenes de TEM por contraste z (HAADF) de la muestra A5.

En la Figura 3.25 se observa a la muestra B5 que tiene la misma concentración de plata que su similar preparada en medio ácido (A5). La presencia de aglomerados es evidente. En general, se observó que el tamaño de partículas es menor en B5 que en A5. Además, las partículas metálicas se encuentran mejor distribuidas sobre el soporte. Lo anterior implica que la preparación en medio básico contribuyó a obtener una mejor distribución de la plata sobre la sílica.

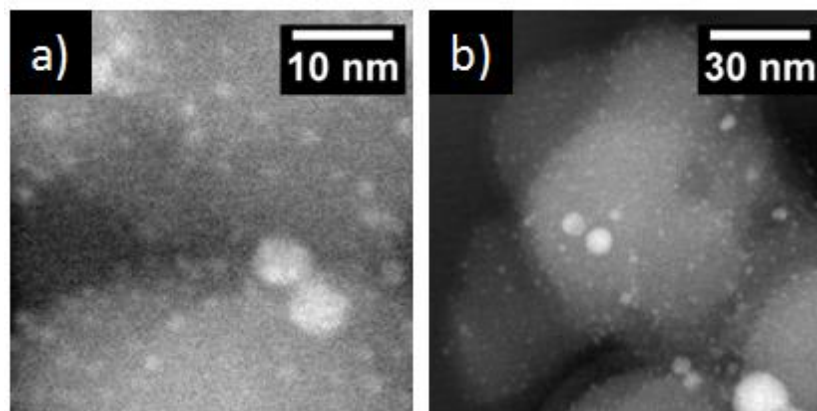


Figura 3.25. Imágenes HAADF de la muestra B5. En a) se observan partículas de tamaños alrededor de 2 nm; en b) se observan aglomerados de partículas con tamaños mayores a 10 nm. En ambas imágenes se observa que la distribución de plata sobre la superficie de sílica es uniforme.

Las muestras con mayor carga nominal de plata presentaron características similares a las muestras con menor carga nominal pero la presencia de partículas grandes es característica de las muestras A10 y B10. Es importante señalar que la muestra B10 tiene partículas con el mayor tamaño.

A manera de resumen, la caracterización por microscopía electrónica permitió establecer la presencia de partículas pequeñas ( $< 2$  nm) principalmente en los catalizadores preparados con la menor carga nominal de plata. El catalizador B5 muestra una mejor distribución de la plata sobre la superficie de la sílica, indicando como se mencionó en lo relativo a la preparación, que en este medio de impregnación dado el valor del pH se esperaría una mejor distribución de la plata sobre el soporte. Los catalizadores con mayor carga de plata muestran partículas de mayor tamaño en comparación con los de menor carga, y aglomerados de mayor tamaño se presentan principalmente en la muestra B10.

A partir de las imágenes por contraste Z fue posible la obtención de histogramas de distribución de tamaño de las muestras antes y después de la reacción en ausencia y presencia de iluminación. Las distribuciones de tamaño se muestran en la Figura 3.26 donde en el inserto se presenta una amplificación de la región de tamaños  $> 5$  nm. Se observa la presencia de partículas pequeñas menores a 2 nanómetros y también partículas grandes de entre 5 y 50 nm en todas las muestras y el tamaño de partícula más frecuente en las muestras antes de reacción se encuentra principalmente entre 1 y 2 nanómetros. De las muestras con menor carga de plata, la que presenta una distribución más angosta es la B5. Respecto a aquellas con mayor carga de plata, la muestra A10 es la que tiene una distribución más angosta.

Después de ambas reacciones, en oscuridad o con iluminación, se modifican los valores indicando sinterizado. En condiciones de iluminación del catalizador durante la reacción, este efecto es menos importante para partículas con tamaños  $< 5$  nm pero en la región de tamaños  $> 5$  nm se observan modificaciones sobre todo en las muestras con alta carga de plata (A10 y B10). El comportamiento antes descrito se encuentra en buen acuerdo con los resultados obtenidos por DRX. En la Tabla 3.9 se muestran los datos de tamaño promedio de partícula antes y después de reacción.

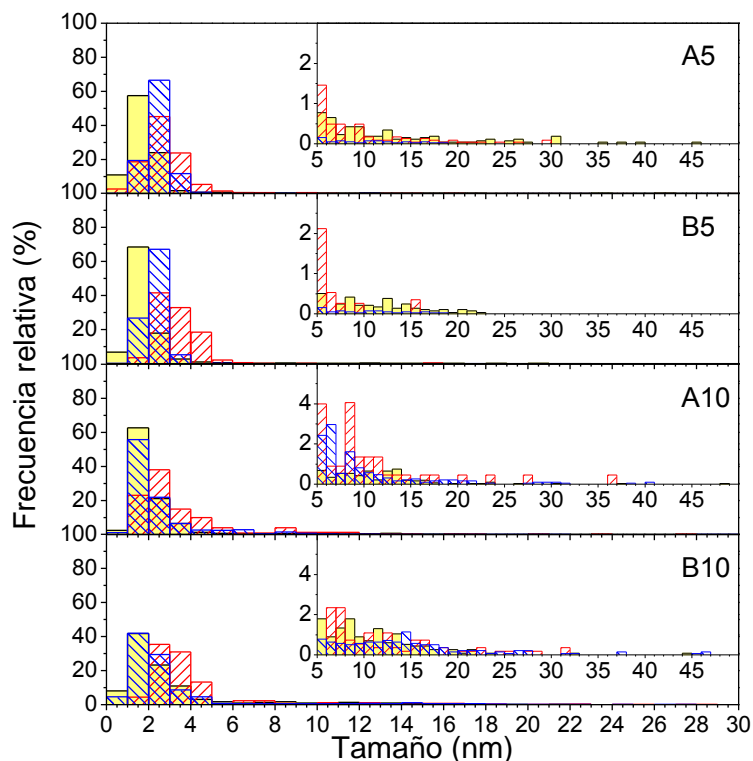


Figura 3.26. Histogramas de distribución de tamaño antes de reacción (barras color amarillo), después de la reacción en oscuridad (barras con patrón de diagonales rojas) y después de la reacción con iluminación (barras con patrón de diagonales azules).

Tabla 3.9. Tamaño promedio de partícula y la desviación estándar (distribución log-normal).

	$d_g = \prod_i^p d_i^{\frac{n_i}{\sum_{i=1}^p n_i}}$		$S_g = \exp \left[ \left( \frac{\sum_{i=1}^p n_i (\ln d_i - \ln d_g)^2}{\sum_i^p n_i} \right)^{1/2} \right]$			
Catalizador	Inicial		RT		RFT	
	$d_g$ (nm)	$S_g$ (nm)	$d_g$ (nm)	$S_g$ (nm)	$d_g$ (nm)	$S_g$ (nm)
<b>A5</b>	1.70	1.90	2.56	1.62	2.40	1.36
<b>B5</b>	168	1.69	3.17	1.35	2.23	1.34
<b>A10</b>	1.95	1.73	3.16	1.94	2.25	1.89
<b>B10</b>	2.24	2.17	3.58	1.70	2.37	2.13

Desde un punto de vista de síntesis de materiales, con base en los resultados anteriores es posible la obtención de nanopartículas soportadas de plata de un tamaño menor a 3 nanómetros con un método sencillo de impregnación en condiciones básicas, disminuyendo la carga nominal de plata, que es una metodología más simple que el método previamente reportado por Yu [41].



Es importante mencionar, que la distribución de tamaño de partículas es relevante en el comportamiento óptico y catalítico de las nanopartículas de plata.

### 3.2.2 Propiedades ópticas.

Con el fin de conocer las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata soportadas se llevó a cabo su caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa en la región ultravioleta-visible (DRS-UV-VIS) antes y después de reacción.

En la Figura 3.27 se presentan los espectros de las muestras. Todas comparten características similares (Figura 3.27a-d), un pequeño máximo por debajo de los 300 nm, seguido por una banda ancha de alta intensidad y, finalmente, un máximo ancho centrado alrededor de los 550 nm. Las bandas observadas se adscriben a la presencia de diferentes especies de Ag. Para mayor claridad, se llevó a cabo la deconvolución de los espectros (Figura 3.27e) para así poder analizar las diferencias entre las muestras.

La banda que presenta un máximo a 280 nm, en la literatura es atribuida a pequeños cúmulos de plata  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  ( $n=2-7$ ) [105], [106]. La descomposición de la segunda banda dio lugar a tres contribuciones dos de ellas con máximos aproximadamente a 358 y 397 nm. Estas fueron asignadas a la resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR, por sus siglas en inglés) de partículas metálicas, es decir, a  $\text{Ag}^0$ . La resonancia de plasmón de superficie depende del tamaño, forma y estructura de las nanopartículas. Ha sido propuesto que la aparición de estas bandas en esta región del espectro puede atribuirse a: i) la existencia de diferentes tamaños de partícula, donde las de mayor tamaño presentan bandas a mayor longitud de onda [107] y ii) la presencia de partículas anisotrópicas [108] indicadas por la presencia de alguna de esas tres bandas y otra banda de absorción a longitudes de onda mayores, por ejemplo, cercanas a 550 nm (modos transversal y longitudinal del plasmón, respectivamente). Ambos casos son posibles en los materiales estudiados, los cuales se caracterizan por una amplia distribución de tamaños de partícula de plata, además de la presencia de partículas elongadas resultado de la coalescencia de partículas, tal como fue evidenciado por el análisis TEM con la técnica de contraste z.

El tercer componente de la banda de gran intensidad se sitúa aproximadamente a 435 nm. Por la posición, esta banda puede deberse, sea a partículas metálicas de plata de gran tamaño, y/o a la presencia de

partículas de plata cuya superficie está cubierta por una película de óxido de plata amorfo como ha sido reportado en la literatura [30] [109]. Cabe recordar que las mediciones de los espectros se hicieron en condiciones ambiente de laboratorio y que ha sido reportado [113] que nanopartículas de plata soportadas pueden generar una cubierta delgada de óxido, incluso a temperatura ambiente [109]. Esencialmente, las tres componentes de la banda de gran intensidad se deben a la presencia de partículas metálicas de plata.

Finalmente, la absorción correspondiente al intervalo de 475 a 936 nm fue atribuida a la presencia de agregados y partículas coalescidas de plata [108], como las encontradas por HAADF-TEM, ver las Figuras 3.23-3.25.

Adicionalmente, en la Figura 3.27f se comparan los espectros DRS-UV-Vis de todos los catalizadores antes de reacción con el espectro de emisión normalizado de la lámpara utilizada en las reacciones con iluminación. Notamos que la iluminación de los catalizadores puede excitar diferentes especies de plata, especialmente aquellas que forman los agregados.

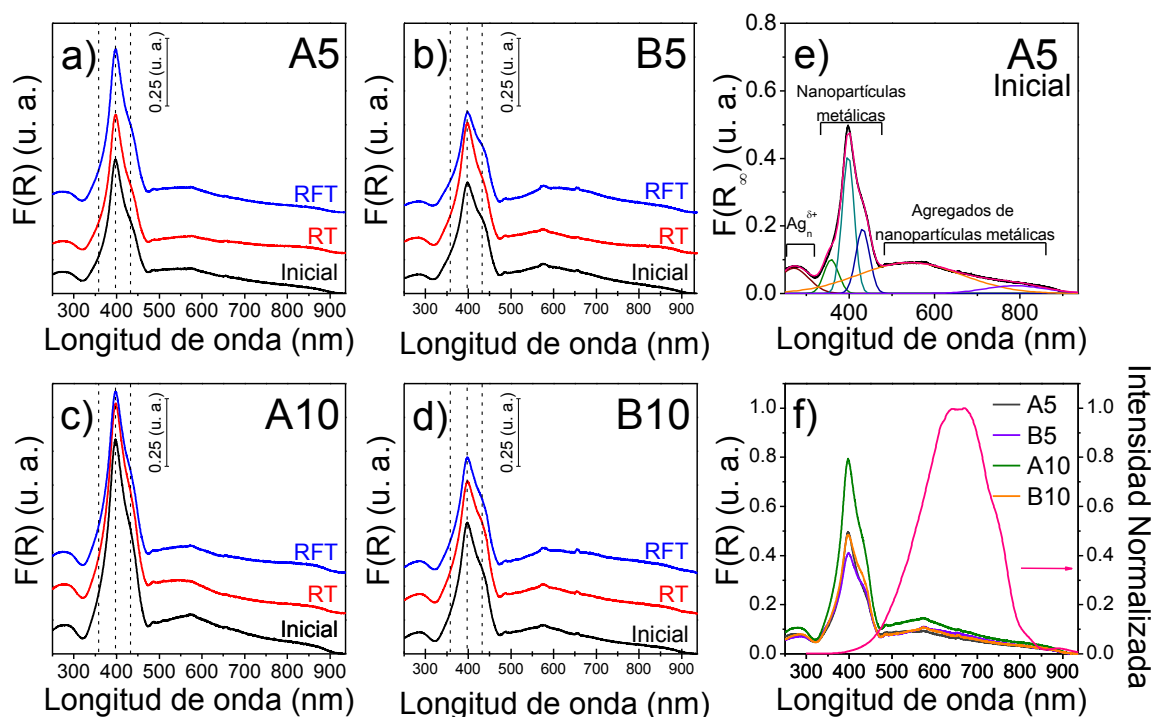


Figura 3.27. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de  $Ag/SiO_2$ : Muestras iniciales (reducidas *in situ*) y después de reacción en condiciones de oscuridad (RT) e iluminación del catalizador (RFT). Impregnado en A= medio ácido, B= medio básico.

Con base en lo anterior, es posible comparar los cambios que sufrieron las diferentes especies de plata después de las reacciones en condiciones RT o RFT. Para ello se realizó lo siguiente: a partir de la descomposición de los espectros se obtuvieron los porcentajes en área de cada banda para cada espectro considerando tres especies de plata: los cúmulos  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  (banda a 280 nm), nanopartículas de plata metálica (la suma de los porcentajes de cada una de los componentes con máximos a ~358, 397 y 435 nm) y la zona de agregados (la suma de las bandas a ~539 y 786 nm). Los resultados se presentan en la Figura 3.28.

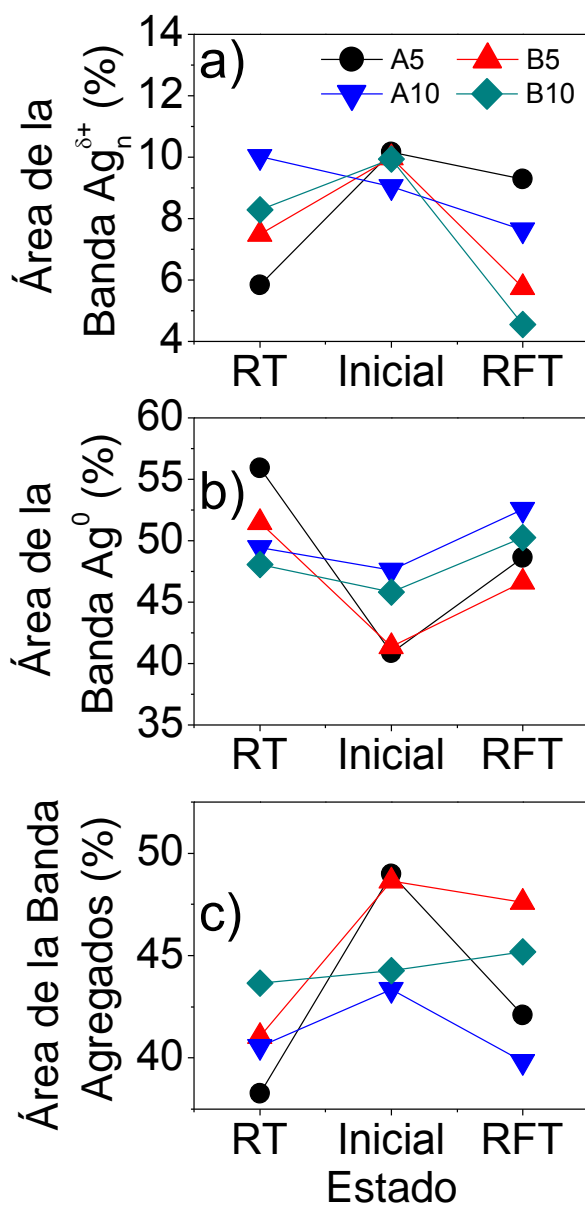


Figura 3.28. Evolución de las especies de plata (cúmulos  $\text{Ag}_n^{\delta+}$ , nanopartículas  $\text{Ag}^0$ , y agregados) presentes en los materiales estudiados antes y después de la reacción en oscuridad (RT) o con iluminación del catalizador (RFT).

Lo efectos causados por la reacción en ausencia o presencia de iluminación se hicieron evidentes en la mayoría de las muestras: el área correspondiente a cúmulos  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  disminuye, Figura 3.28a, al igual que la de agregados, Figura 3.28c, mientras la correspondiente a las nanopartículas de plata se incrementa, Figura 3.28b. El catalizador A10 no sigue este comportamiento, en lo que respecta a los cúmulos  $\text{Ag}_n^{\delta+}$  después de la reacción en ausencia de iluminación, ni el catalizador B10 en lo que respecta a los agregados, después de la reacción con iluminación. En suma, se observa una redistribución de la contribución relativa de las especies de plata en los catalizadores después de haber sido sometidos a la reacción PROX.

Del comportamiento de los histogramas de distribución de tamaño Figura 3.26, se observa el incremento de tamaño de las partículas después de reacción indica que ha ocurrido coalescencia. Es importante notar que la temperatura a la que ocurre la reacción catalítica es baja  $\sim 308$  K ( $35$  °C), y que el fenómeno se observa a pesar de estar por debajo de las temperaturas de Hütting y Tamman (empíricamente  $T_{\text{Hütting}} = (1/3)T_{\text{Fusión}}$  y  $T_{\text{Tamman}} = (1/2)T_{\text{Fusión}}$ ). A la temperatura de Hütting los defectos y átomos de superficie del metal presentan movilidad mientras que a la temperatura de Tamman los átomos en el seno del sólido también presentan cierta movilidad. En el caso de la plata su temperatura de fusión es de  $1,234$  K ( $\sim 961$  °C); por lo tanto, la temperatura de Hütting es de  $411$  K ( $\sim 138$  °C) y la de Tamman es  $617$  K ( $\sim 344$  °C) [110]. Hay que recordar que la reacción de oxidación del CO es una reacción exotérmica y que la posibilidad de puntos calientes locales no puede ser excluida. Por otra parte, el cambio en la distribución de tamaño de partícula también puede ser atribuida al ambiente químico en el que se encuentran las partículas; en este caso, el flujo de gases de alimentación ( $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ ).

### 3.2.3 Caracterización superficial por XPS.

Con el objetivo de identificar el estado de oxidación de los átomos superficiales de plata en las nanopartículas soportadas, se utilizó la técnica XPS. El perfil del espectro XPS de  $\text{Ag}^0$  es bien conocido y se caracteriza por los componentes  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  del acoplamiento espín-órbita en forma de picos estrechos separados  $6\text{eV}$  además de pérdidas de energía a los lados de éstos a  $4$  eV en la región de energías de enlace elevadas [111]. En la Figura 3.29a-b se presentan

los espectros XPS de la región 3d de la plata correspondiente a las muestras A5 y B5 antes de reacción. Para ambas muestras se observan bandas anchas situadas a energías de enlace de 368.2 eV y 374.3 eV correspondientes a los componentes  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  de la plata, anteriormente mencionados. La anchura y la ausencia de pérdidas de energía a altas energías de enlace en los espectros son indicativas de la presencia, además de  $Ag^0$ , de especies de plata oxidadas, hombro a 367.1 eV [112]. La presencia de especies oxidadas (probablemente  $Ag^+$ ) en la superficie puede ser explicada como resultado de los tratamientos térmicos a los que fueron sometidas las muestras: calcinación a 500 °C y reducción a 200 °C pero también por la exposición al aire de las muestras. La identificación de especies oxidadas en la superficie de la nanopartículas por esta técnica y no por DRX puede ser explicada ya sea por una baja concentración y una alta dispersión de ellas o por un carácter amorfo intrínseco.

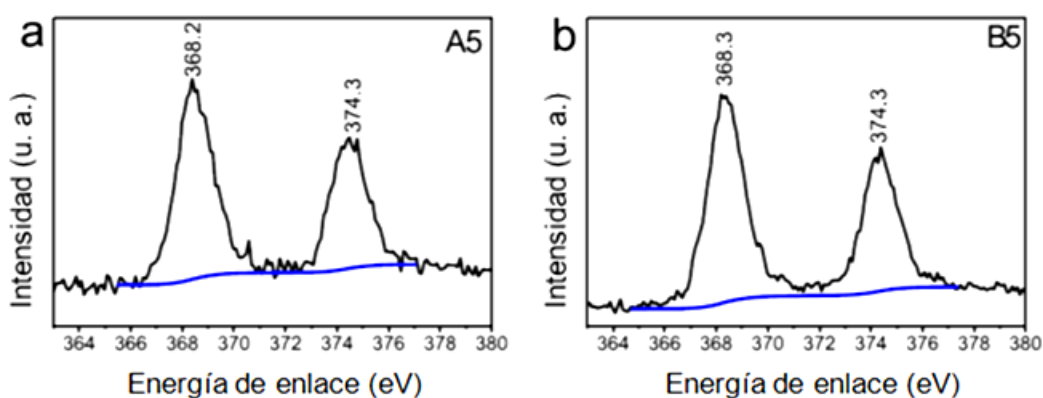


Figura 3.29. Espectros XPS de las muestras A5 y B5, antes de reacción. En a) y b) muestra la región de energía de enlace de los estados Ag  $3d_{3/2}$  y  $3d_{5/2}$ .

### 3.2.4 Desempeño catalítico en la reacción CO-PROX.

El comportamiento catalítico y fotocatalítico de las nanopartículas de plata soportadas será discutido en esta sección. La reacción en presencia de iluminación del catalizador se llevó a cabo provocando la excitación del plasmón de superficie utilizando luz de longitud de onda visible durante la reacción catalítica heterogénea. El uso de la sílica como soporte eliminó una posible contribución de éste en los experimentos fotocatalíticos.

### 3.2.5 Comportamiento catalítico en función del tiempo.

El desempeño catalítico en función del tiempo de reacción presentado por las nanopartículas soportadas se muestra en las Figuras 3.30 y 3.31. Las reacciones se realizaron a 35 °C usando dos condiciones experimentales: en ausencia de iluminación (RT) y con iluminación del catalizador (RFT). Se presenta la actividad como la conversión de CO y O<sub>2</sub>, y la selectividad hacia CO<sub>2</sub>.

El comportamiento de los materiales con menor carga nominal de plata, se presenta en la Figura 3.30. Se aprecia para la reacción en oscuridad (RT), que el catalizador B5 mostró una mayor conversión de O<sub>2</sub> y CO comparado con el A5. Este comportamiento es consistente con la mayor presencia de partículas con tamaños menores a 3 nm en la muestra B5. Las partículas pequeñas proveen un número mayor de sitios activos para la reacción convencional (condiciones RT). Por otra parte, se observó que la conversión disminuye progresivamente con el tiempo de reacción. Por otro lado, al inicio del experimento, ambos catalizadores, A5 y B5, mostraron la misma selectividad hacia CO<sub>2</sub> (80%). Sin embargo, siguiendo la disminución progresiva de la conversión, se observa un decremento de la selectividad a CO<sub>2</sub> llegando después de 24 horas de reacción a valores alrededor del 60-70% en dichas muestras, Figuras 3.30c y 3.30f.

Los experimentos en condiciones de iluminación (RFT) mostraron la contribución del efecto plasmónico de las nanopartículas de plata. Los experimentos se indican con la serie de cuadros azules en la Figura 3.30. En estas condiciones se observó un comportamiento diferente al de los experimentos catalíticos convencionales. Cuando excitamos con luz, se observa un incremento en la conversión de O<sub>2</sub> y de CO siendo éste más notable en el catalizador A5. Es interesante notar que la conversión de CO en la muestra B5 se mantuvo prácticamente igual a la del experimento convencional (en oscuridad, Figura 3.30e). Comparando la selectividad a CO<sub>2</sub> en ausencia y en presencia de iluminación, se observa que esta es menor en condiciones de oscuridad. Además, en el caso de A5 (50%) se observó una mayor estabilidad del valor en función del tiempo, mientras que para la muestra B5 la selectividad prácticamente no se modifica estabilizándose a 70% durante todo el experimento, Figura 3.30f.

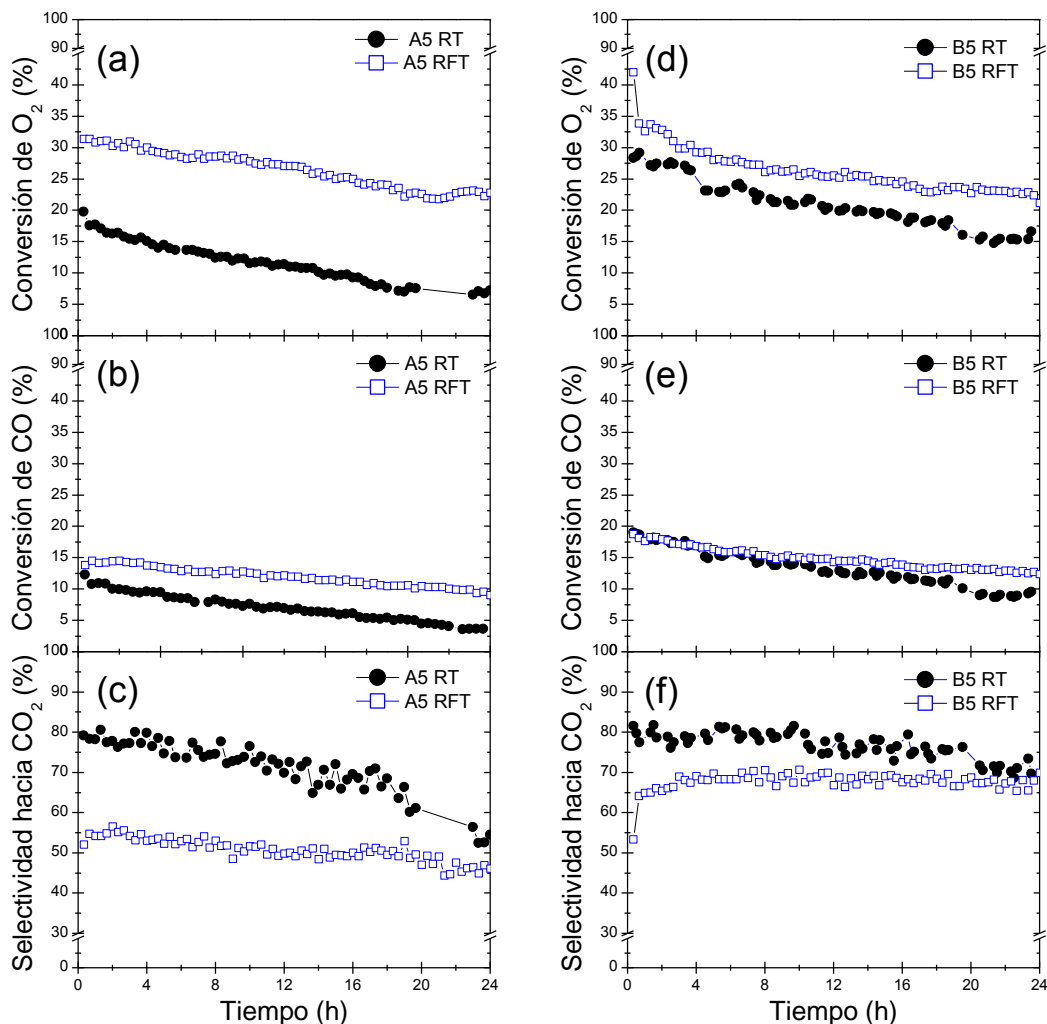


Figura 3.30. Desempeño catalítico de los catalizadores (a-c) A5 y (d-f) B5 en condiciones de oscuridad (círculos negros, RT) y con iluminación (cuadrados azules, RFT). De arriba hacia abajo: La conversión de  $O_2$ , CO y la selectividad hacia  $CO_2$ .

En la Figura 3.31 se muestra el comportamiento catalítico convencional (RT) y con iluminación (RFT) de los catalizadores con mayor carga nominal de plata. Una diferencia con respecto a las muestras anteriores es la mayor estabilidad que muestran las conversiones de  $O_2$  y de CO en función del tiempo y prácticamente no hay diferencia en función del medio de preparación (ácido A10 o básico B10) cuando el experimento se llevó a cabo en oscuridad. La conversión de oxígeno se situó alrededor de 15-20% y la del CO en el intervalo 15-10%, dependiendo del catalizador. La selectividad a  $CO_2$  fue ligeramente mayor en el catalizador A10 (74%) comparada con el

B10 (63%) y en ambos catalizadores muestra un ligero decaimiento con el tiempo de reacción.

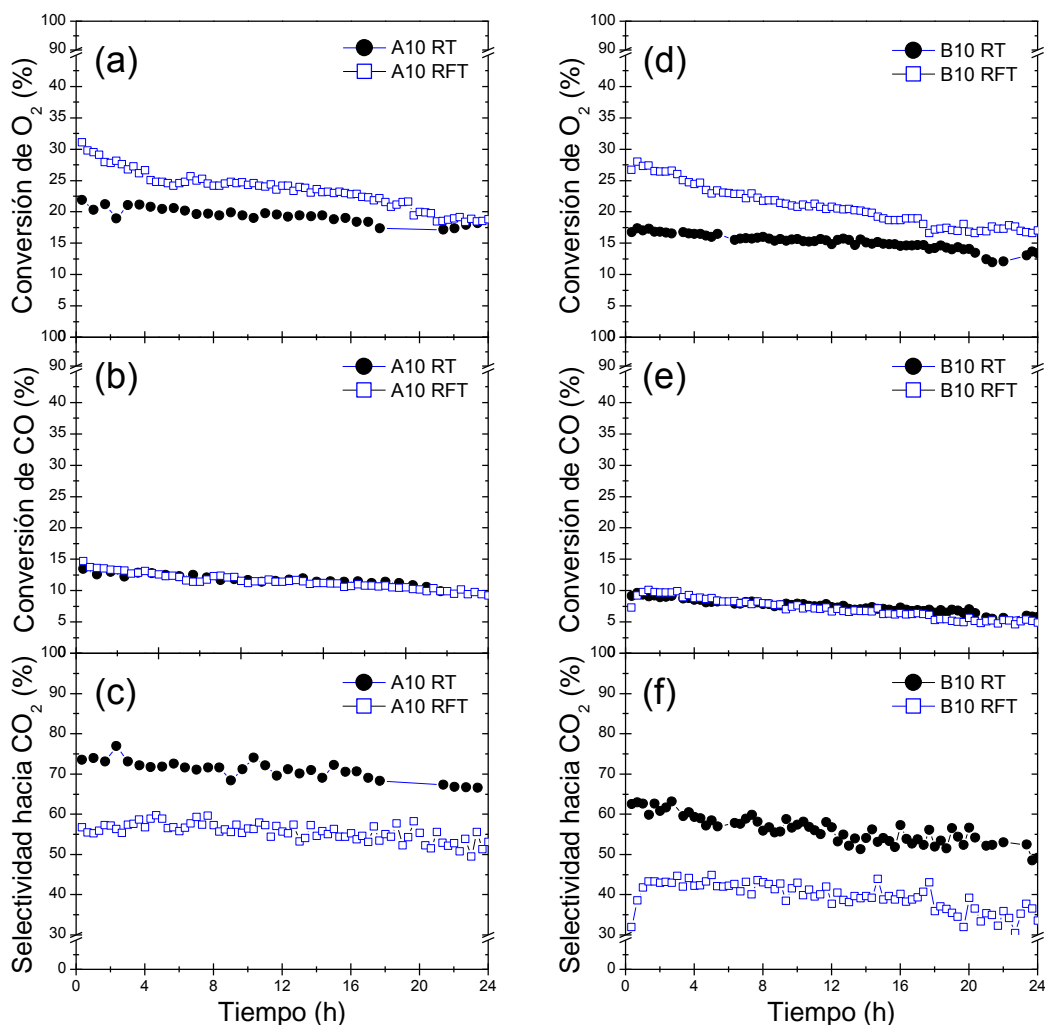


Figura 3.31. Desempeño catalítico de los catalizadores (a-c) A10 y (d-f) B10 en condiciones experimentales convencionales (círculos negros, RT) y con iluminación del catalizador (cuadrados azules, RFT). De arriba hacia abajo: La conversión de  $O_2$ , CO y la selectividad hacia  $CO_2$ .

El efecto de la iluminación, como en el caso de los catalizadores con baja carga de plata, se aprecia en la conversión de oxígeno la cual se incrementa y, en ambos catalizadores, ésta disminuye en función del tiempo; inicia con un valor alrededor de 30% llegando a 20% después de 24 horas. Por su parte, la conversión de CO no se incrementa en condiciones de iluminación; los valores de conversión se mantienen constantes a lo largo del experimento. Este comportamiento coincide con el del catalizador B5. El incremento en



la conversión de oxígeno coincide con la disminución de la selectividad a  $\text{CO}_2$  en ambos materiales, A10 y B10. Como se observó previamente, la selectividad a  $\text{CO}_2$  es menor en condiciones de iluminación en comparación al experimento en condiciones de oscuridad y decrece ligeramente con el tiempo de reacción, Figura 3.31c y 3.31f. La disminución de la selectividad coincide con la aparición de agua como producto de reacción indicando que la oxidación del hidrógeno se está produciendo.

En términos generales, los catalizadores con menor carga de plata son más activos que los catalizadores con alta carga; resultado que puede explicarse porque los primeros tienen un mayor número de partículas pequeñas comparados con los segundos.

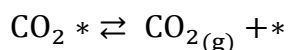
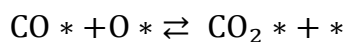
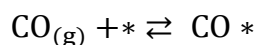
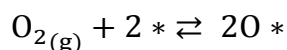
Para explicar los resultados anteriores debemos tener en cuenta los siguientes factores que afectarán el desempeño catalítico en condiciones de oscuridad o con iluminación del catalizador: i) la distribución de tamaño de partícula en las muestras y su naturaleza, ii) el efecto de la iluminación considerando lo anterior, y iii) el efecto de ambos en términos del mecanismo de reacción.

La distribución de tamaño de partícula indica que la mayoría de las partículas en las muestras tienen tamaños menores a 4 nm y que el número de partículas con tamaño mayor difiere en función de la muestra, siendo la B10 la que contiene el mayor número de partículas en el intervalo 5-25 nm, Figura 3.26. Desde el punto de vista de la reacción convencional, las partículas pequeñas proveen un mayor número de sitios activos para la reacción catalítica. Desde un punto de vista óptico, son las partículas de mayor tamaño las que contribuyen con un efecto plasmónico.

En la literatura se reporta que diversas especies de oxígeno en el interior o en la superficie pueden existir en partículas de plata en función del tratamiento térmico, y/o la temperatura: oxígeno molecular adsorbido, oxígeno atómico quimisorbido débilmente ( $\text{O}_\alpha$ ), oxígeno atómico quimisorbido fuertemente ( $\text{O}_\gamma$ ), y oxígeno atómico de sub-superficie ( $\text{O}_\beta$ ) [113]. La presencia de  $\text{O}_\beta$  es crítica para la actividad hacia la oxidación selectiva de CO (CO-PROX); según lo reportado, tiene un efecto en la estructura de la superficie de la partícula, mejora la adsorción CO sobre la plata y/o en ausencia de oxígeno puede segregarse del volumen de la partícula y reaccionar con CO [36], [40]. El CO adsorbido sobre la plata reacciona con especies de oxígeno débilmente adsorbidas y con oxígeno de sub-superficie ( $\text{O}_\beta$ ) [36], [40]. El oxígeno atómico quimisorbido

fuertemente ( $O_v$ ) podría ser responsable de la conversión de  $H_2$  a  $H_2O$ . La especie  $O_v$  reacciona con  $H_2$ , formando  $H_2O$  mientras la especie de oxígeno atómico débilmente adsorbida ( $O_a$ ) se mantiene inerte hacia el  $H_2$ , alrededor del intervalo 300-400 °C [107], [113]. Es importante señalar que el  $O_v$  se forma principalmente de la quimisorción disociativa de  $O_2$  adsorbido en nanopartículas de Ag, aunque, también puede ser segregado del volumen, de la especie  $O_\beta$  [107].

A baja temperatura en un soporte inerte el paso limitante de la reacción es la disociación de oxígeno [114]. La adsorción y disociación de las moléculas de  $O_2$  ocurre en la superficie de la plata o en la interfase entre la plata y el soporte inerte [34]. Se ha sugerido que la oxidación de CO en catalizadores de plata sigue un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood [115], [116] cuyos pasos elementales se presentan a continuación:



donde \* representa un sitio de adsorción en la superficie del metal.

La caracterización post-reacción de las muestras reveló cambios en la estructura de las partículas de plata y en la distribución de tamaño de las mismas. Del análisis de los patrones de difracción de rayos X se observó un aumento en los parámetros de red y una disminución de las tensiones de la celda cristalina, ver Figura 3.22 consistente con el comportamiento de la distribución de tamaños, Figura 3.26. Después de la reacción en condiciones térmicas, la distribución de tamaño de partícula se desplaza a valores mayores. Este resultado muestra que ocurre coalescencia de las partículas de plata durante la reacción. En el caso de los materiales con menor carga nominal de plata, fue evidente que existía un mayor número de partículas con un tamaño  $\leq 2$  nm. Este resultado parece ser consistente con la menor estabilidad observada, Figura 3.30. Por su parte, la distribución de las partículas con

tamaños  $> 5$  nm se ve afectada mayormente en las muestras con mayor carga de plata, Figura 3.26.

Por otra parte, del análisis de los espectros UV-Vis de muestras antes y después de la reacción en condición de oscuridad o con iluminación puede estimarse la evolución de las especies de Ag (cúmulos, partículas y agregados), Figura 3.28. Se observó que la contribución de cúmulos de plata y de agregados disminuyó en general, incrementándose aquella correspondiente a las partículas de plata metálica. El efecto fue más notable para la reacción en condiciones de oscuridad en el caso de los materiales con menor carga de plata, ver la Figura 3.28. Estos resultados apuntan nuevamente en la dirección de una redistribución de tamaños, las nanopartículas crecieron a expensas de los cúmulos y los agregados de plata sobre el soporte.

El comportamiento catalítico durante la reacción depende de diferentes características, entre ellas la naturaleza de la partícula catalítica. Como se indicó anteriormente acerca de las especies activas para la oxidación selectiva de CO en presencia de exceso de  $H_2$  a baja temperatura, se ha mencionado ampliamente en la literatura que la presencia de oxígeno de sub-superficie es crítica ( $O_\beta$ ) especialmente en caso de partículas grandes,  $> 4$  nm [39], [117]. También ha sido señalado que la presencia de especies  $O_\beta$  en la plata provoca distorsiones en la red y genera un aumento de volumen en la celda unitaria [39], [104]. Sin embargo, la caracterización post-reacción mostró en ambas reacciones (convencional y con iluminación) un aumento en el parámetro de red de la plata, que conlleva a un aumento del volumen de la celda unitaria debido a una disminución en la cantidad de defectos (disminución de la tensión), al menos en partículas que son detectadas por DRX.

Esto sugiere que en ausencia de iluminación del catalizador, la actividad de las nanopartículas puede no solo estar relacionada con la presencia de oxígeno de sub-superficie para la oxidación de CO en exceso de  $H_2$  a baja temperatura, como se mencionó en diversos artículos [39], [117], sino con la presencia de otras especies de oxígeno y plata. En este trabajo fueron identificadas varias especies de plata, cúmulos  $Ag_n^+$  y nanopartículas de  $Ag \leq 3$  nm, la actividad y la selectividad hacia la oxidación de CO en exceso de  $H_2$  pudiera deberse a estas especies de plata; además de los defectos presentes en las nanopartículas que pueden contribuir a la actividad, lo que concuerda con la literatura [118]–[121].

En el caso de las reacciones con iluminación, la selectividad a  $\text{CO}_2$  disminuyó, aumentó la conversión  $\text{O}_2$  y la conversión de  $\text{CO}$  puede considerarse que no se modificó (únicamente en un caso aumentó). La excitación de los plasmones de superficie en las nanopartículas de plata puede facilitar la transferencia de densidad electrónica del metal al adsorbato y generar un estado de ion-negativo transitorio, el cual asiste en el paso limitante de la reacción, es decir, la disociación de  $\text{O}_2$  [122], [123]. Con base en ello, al llevar a cabo la reacción en condiciones de iluminación el catalizador, se logra la transferencia de densidad electrónica al oxígeno adsorbido, lo que explicaría el aumento en la conversión de éste en todos los catalizadores. Sin embargo, lo anterior no explica la disminución en la selectividad a  $\text{CO}_2$ . Si la iluminación conduce a la formación de especies  $\text{O}_\gamma$  adsorbidas, la disminución de la selectividad sugiere que éstas reaccionan con el hidrógeno a baja temperatura.

La naturaleza y la habilidad de las especies de oxígeno adsorbidas para reaccionar sobre la superficie de  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  en función del tamaño y la estructura de la partícula de plata no han sido investigadas [121] y la naturaleza de los sitios activos está sujeta aún a discusión [118], [120], [121].

Es sabido que las partículas grandes y pequeñas de plata interaccionan con el oxígeno. Tomando en cuenta el espectro de emisión de la fuente y los espectros de absorción de los catalizadores  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ , al iluminar con luz visible, se favorece la excitación de plasmones de superficie en partículas de mayor tamaño ( $\geq 3$  nm). De esta manera, el efecto plasmónico en este tipo de partículas permite una eficiente disociación del oxígeno adsorbido pero no la activación del  $\text{CO}$  en estas partículas grandes. Esto explicaría por qué la conversión de  $\text{CO}$  durante la reacción con iluminación cambió poco mientras que el oxígeno activado reaccionó con  $\text{H}_2$  formando agua, Figuras 3.30 y 3.31.

A pesar de las conversiones relativamente bajas presentadas por los catalizadores  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$ , se observa que existe una alta selectividad comparada con otros materiales similares probados en condiciones convencionales (sin iluminación) y reportadas en la literatura. En la Tabla 3.10, se comparan los catalizadores con la menor carga nominal de plata.

Con estas observaciones se muestra que el uso de  $\text{Ag}$  soportada para la reacción  $\text{CO-PROX}$  a baja temperatura es prometedor incluso

cuando en nuestro caso, el efecto de la luz en el desempeño catalítico disminuyó la selectividad. Con el objetivo de obtener sistemas más eficientes, es necesario realizar estudios adicionales de la influencia del tamaño de partícula y la longitud de onda de la radiación en la reacción CO-PROX.

Tabla 3.10. Comparación de catalizadores a base de Ag para la reacción CO-PROX en condiciones térmicas a 35 °C.

Método de Preparación	Tratamiento térmico	Ag (wt.%)	Composición CO/O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Flujo total (mL/min)	Masa (g)	C <sub>CO</sub> (%)*	S <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)§	GHSV (h <sup>-1</sup> )†	Ref.
Mezcla mecánica	30% O <sub>2</sub> /He, 700 °C (1 h)	~16	1.0/0.5/98.5	-	-	13	42.5	5,000	[45]
Impregnación por humedad incipiente	He, 500 °C (2 h)	16	1.0/0.5/98.5	50	0.25	37.5	42.5	-	[42]
Impregnación húmeda Al-SBA-15	O <sub>2</sub> , 500 °C (2 h)	8	1.0/0.5/98.5	30	0.20	32.5	67.5	-	[37]
Impregnación húmeda Catalizador: <b>A5</b>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , 500 °C (2 h) + H <sub>2</sub> , 200 °C (1 h)	4.6	0.8/0.4/72.0 Balance He	40	0.05	RT: 10 RFT: 14	RT: 79 RFT: 54	15,370	Este Trabajo
Impregnación húmeda Catalizador: <b>B5</b>	+ <i>In situ</i> : H <sub>2</sub> , 200 °C (1 h)					RT: 18 RFT: 18	RT: 80 RFT: 65		

\* C<sub>CO</sub> Porcentaje de conversión de CO.

§ S<sub>CO</sub>, Porcentaje de selectividad hacia CO.

† GHSV, Velocidad espacial de gas por hora (del inglés, gas hourly space velocity).

## Conclusiones generales

El objetivo del trabajo de tesis se cumplió. Se prepararon nanocubos de plata de diferentes tamaños por medio de tres rutas o variantes del método del poliol. La reacción de síntesis que usó HCl, llamada ruta 1, fue la más robusta de las tres. Se discutieron detalladamente los diferentes parámetros de síntesis de la reacción del poliol. Se mostró la naturaleza mono-cristalina de los nanocubos de plata. Fue posible modificar ligeramente la morfología de los nanocubos, disminuyendo su agudeza, a través de un método sencillo con polivinilpirrolidona. Los espectros de extinción de los nanocubos obtenidos presentaron una estructura con varios máximos, indicando la presencia de excitaciones multi-polares, y que son muy sensibles a la forma (agudeza) de los nanocubos. Se mostró que el máximo del espectro de extinción se desplaza hacia el rojo conforme aumenta el tamaño de los nanocubos.

Adicionalmente, se estudiaron las propiedades ópticas no lineales de tres muestras coloidales de nanocubos con un tamaño de 56, 100 y 216 nm para tres diferentes longitudes de onda de excitación, 355, 532 y 1064 nm con diferentes irradiancias. Las muestras con tamaños de 56 y 100 nm mostraron saturación de la absorción a 355 y 532 nm debido a la cercanía de estas longitudes de onda con el plasmón de superficie. Sólo las muestras con tamaños de 100 y 216 nm mostraron saturación de la absorción para 1064 nm pero la de 216 nm también presentó refracción no lineal positiva. Los datos experimentales para las excitaciones usando longitudes de onda de 355 y 532 nm fueron ajustados mediante la expresión de Sheik-Bahae para la transmisión. Para la excitación con 1064 nm se usó un modelo no local, debido a una disminución del ancho de la respuesta respecto del perfil de intensidad incidente. De acuerdo a las Figuras de mérito de Stegeman obtenidas, estos sistemas no son aceptables como candidatos para dispositivos de conmutación óptica. Sin embargo, el comportamiento no local puede ser investigado para posibles aplicaciones. Además, el efecto de auto-enfocamiento observado, no asociado a efectos térmicos y opuesto al efecto de auto-desenfocamiento observado normalmente en sistemas coloidales, adiciona una característica interesante para esta clase de sistemas.

Se prepararon nanopartículas soportadas sobre SiO<sub>2</sub> (Ag/SiO<sub>2</sub>) usando dos medios de impregnación (ácido y básico) que dieron como

resultado diferencias en la dispersión de las partículas de plata sobre el soporte. La impregnación del precursor de plata en medio básico mejora la distribución de plata sobre el soporte de sílica. En ambos casos se obtuvo una amplia distribución de tamaño siendo las partículas pequeñas de un tamaño menor a 3 nm las más abundantes. Dada la amplia distribución de tamaño de las nanopartículas de plata, los materiales absorbieron luz en la región visible del espectro. Se encontró que los sistemas Ag/SiO<sub>2</sub> son activos a baja temperatura y presentaron una alta selectividad hacia la oxidación de CO en un flujo con alto contenido de H<sub>2</sub>, reacción CO-PROX. La excitación del plasmón de superficie con iluminación visible en las partículas de plata durante la reacción disminuyó la selectividad hacia el CO<sub>2</sub>. El aumento de la conversión de oxígeno en condiciones de iluminación sugiere que la disociación de éste se realiza de manera más eficiente. Después de las reacciones en oscuridad e iluminación se encontró sinterizado de las nanopartículas a pesar de la baja temperatura de reacción, 35 °C.

## Perspectivas

Dado que las propiedades ópticas dependen de la morfología y la composición, es de interés la preparación de otras nanoestructuras de plata, por ejemplo, estructuras unidimensionales como nanobarras, nanoalambres o nanoestructuras de composición variable utilizando el método del poliol. Adicionalmente, nanoestructuras de plata, por ejemplo, los nanocubos de plata sirven como plantilla, para sintetizar nanocajas bimetálicas de oro-plata o nanojaulas de oro empleando la reacción de reemplazo galvánico. Estos materiales abren muchas líneas de investigación para el estudio de propiedades ópticas y diversas aplicaciones.

Respecto a la reacción CO-PROX, es necesario estudiar el efecto de la iluminación con diferentes longitudes de onda e intensidades sobre sistemas Ag/SiO<sub>2</sub>. Con especies de plata bien definidas para realizar un estudio adecuado, por ejemplo, Ag<sup>+</sup>, Ag<sub>n</sub><sup>δ+</sup>, y nanopartículas con una distribución de tamaño unimodal y angosta. Lo que permitiría llevar a cabo la reacción CO-PROX a baja temperatura con una actividad y selectividad altas y mejoradas utilizando la excitación del plasmón.



## Bibliografía

- [1] J. R. H. Ross, *Heterogeneous Catalysis. Fundamentals and applications*. Elsevier, 2012.
- [2] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials*. Oxford University Press, 2004.
- [3] P. Serp and K. Philippot, Eds., *Nanomaterials in catalysis*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [4] R. L. Augustine, *Heterogeneous catalysis for the synthetic chemist*. 1996.
- [5] R. Van Hardeveld and F. Hartog, "The statistics of surface atoms and surface sites on metal crystals," *Surf. Sci.*, vol. 15, no. 2, pp. 189–230, 1969.
- [6] C. R. Henry, C. Chapon, S. Giorgio, and C. Goyhenex, "Size effects in heterogeneous catalysis: A surface Science approach," in *Chemisorption and reactivity on supported clusters and thin films: Towards an Understanding of Microscopic Processes in Catalysis*, 1st ed., R. M. Lambert and G. Pacchioni, Eds. Springer, Dordrecht, 1997, pp. 117–152.
- [7] J. M. Montejano-Carrizales and J. L. Morán-López, "Geometrical characteristics of compact nanoclusters," *Nanostructured Mater.*, vol. 1, no. 5, pp. 397–409, 1992.
- [8] J. M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, and J. L. Morán-López, "Direct enumeration of the geometrical characteristics of clusters," *Nanostructured Mater.*, vol. 8, no. 3, pp. 269–287, 1997.
- [9] S. E. Droguett, *Elementos de catálisis heterogénea*. Washington, D. C.: Editorial de OEA, 1983.
- [10] M. A. Garcia, "Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, p. 283001, 2011.
- [11] R. C. Fernández-Hernández, "Espectroscopia No Lineal en Nanocompositos Isotrópicos y Anisotrópicos de Au y Ag," Posgrado en Ciencias Físicas, UNAM, 2010.
- [12] M. Rycenga *et al.*, "Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 6, pp. 3669–712, Jun. 2011.
- [13] J. Wiley, Benjamin, S. H. Im, Z.-Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, and Y. Xia, "Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 15666–15675, 2006.
- [14] I. O. Sosa, C. Noguez, and R. G. Barrera, "Optical properties of metal nanoparticles with arbitrary shapes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 26, pp. 6269–6275, Jul. 2003.
- [15] C. Noguez, I. O. Sosa, and R. G. Barrera, "Light scattering by isolated nanoparticles with arbitrary shapes," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 704. pp. 275–280, 2002.
- [16] A. Wei, "Enhanced optical properties from metal nanoparticles and their ensembles," in *Nanoparticles building blocks for nanotechnology*, R. Vincent, Ed. New York, USA: Springer Verlag, 2004, pp. 173–200.
- [17] C. Noguez, "Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 10, pp. 3806–3819, Mar. 2007.
- [18] R. Fuchs, "Theory of the optical properties of small cubes," *Phys. Lett. A*, vol. 48, no. 5, pp. 353–354, 1974.
- [19] R. Fuchs, "Theory of the optical properties of ionic crystal cubes," *Phys. Rev. B*, vol. 11, no. 4, pp. 1732–1740, 1975.
- [20] L. Hung, S. Y. Lee, O. McGovern, O. Rabin, and I. Mayergoyz, "Calculation and measurement of radiation corrections for plasmon resonances in nanoparticles," *Phys. Rev. B*, vol. 88, no. 7, p. 75424, Aug. 2013.
- [21] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, 2nd ed. New York, NY. U. S. A.: Oxford University Press, 2010.

- [22] E. V. García-Ramírez, S. A. Sabinas-Hernández, G. Díaz, and J. A. Reyes-Esqueda, "Third order nonlinear optics in Ag nanocubes: local and nonlocal optical responses as a function of excitation wavelength and particle size," *Opt. Express*, vol. 25, no. 25, pp. 31064–31076, 2017.
- [23] G. F. Aguila Avilés, "Estudio y caracterización de catalizadores de Cu soportados y su aplicación en las reacciones de oxidación de CH<sub>4</sub> y CO," Universidad de Chile, 2010.
- [24] A. López Cámara, "Desarrollo de catalizadores inversos CeO<sub>2</sub>/CuO para procesos de producción/purificación de hidrógeno," Universidad Autónoma de Madrid, 2013.
- [25] J. Sá, *Fuel Production with Heterogeneous Catalysis*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2015.
- [26] E. D. Park, D. Lee, and H. C. Lee, "Recent progress in selective CO removal in a H<sub>2</sub>-rich stream," *Catal. Today*, vol. 139, no. 4, pp. 280–290, 2009.
- [27] M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, and R. J. Behm, "Kinetics of the selective CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich gas on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Catal.*, vol. 171, no. 1, pp. 93–105, 1997.
- [28] L. Gang, B. G. Anderson, J. Van Grondelle, and R. a. Van Santen, "Low temperature selective oxidation of ammonia to nitrogen on silver-based catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 40, no. 2, pp. 101–110, 2003.
- [29] D. Chen *et al.*, "Comparative studies of silver based catalysts supported on different supports for the oxidation of formaldehyde," *Catal. Today*, vol. 175, no. 1, pp. 338–345, 2011.
- [30] C. Shi, M. Cheng, Z. Qu, and X. Bao, "On the correlation between microstructural changes of Ag-H-ZSM-5 catalysts and their catalytic performances in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by methane," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 235, no. 1–2, pp. 35–43, 2005.
- [31] R. A. van Santen and C. P. M. Groot, de, "The mechanism of ethylene epoxidation," *J. Catal.*, vol. 98, no. 2, pp. 530–539, 1986.
- [32] R. A. van Santen and H. P. C. E. Kuipers, "The mechanism of ethylene epoxidation," *Advances in Catalysis*, vol. 35, pp. 265–321, 1987.
- [33] A. J. Nagy, G. Mestl, and R. Schlögl, "The role of subsurface oxygen in the silver-catalyzed, oxidative coupling of methane," *J. Catal.*, vol. 188, no. 1, pp. 58–68, 1999.
- [34] X. Zhang, Z. Qu, F. Yu, and Y. Wang, "Progress in carbon monoxide oxidation over nanosized Ag catalysts," *Chinese J. Catal.*, vol. 34, no. 7, pp. 1277–1290, 2013.
- [35] Y. Kotolevich *et al.*, "Identification of subnanometric Ag species, their interaction with supports and role in catalytic CO oxidation," *Molecules*, vol. 21, no. 4, pp. 1–18, 2016.
- [36] Z. Qu, M. Cheng, and C. Shi, "Influence of pretreatment on the interaction of oxygen with silver and the catalytic activity of Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts for CO selective oxidation in H<sub>2</sub>," *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 14, pp. 4–12, 2005.
- [37] X. Zhang, H. Dong, Y. Wang, N. Liu, Y. Zuo, and L. Cui, "Study of catalytic activity at the Ag/Al-SBA-15 catalysts for CO oxidation and selective CO oxidation," *Chem. Eng. J.*, vol. 283, pp. 1097–1107, 2016.
- [38] Z. Qu, Cheng Mojie, Shi Chuan, and Bao Xinhe, "Effects of silver loading and pretreatment with reaction gas on CO selective oxidation in H<sub>2</sub> over silver catalyst," *Chinese J. Catal.*, vol. 23, p. 460, 2002.
- [39] Z. Qu, W. Huang, M. Cheng, and X. Bao, "Restructuring and redispersion of silver on SiO<sub>2</sub> under oxidizing/reducing atmospheres and its activity toward CO oxidation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 33, pp. 15842–15848, 2005.
- [40] Z. Qu, M. Cheng, W. Huang, and X. Bao, "Formation of subsurface oxygen species and its high activity toward CO oxidation over silver catalysts," *J. Catal.*, vol. 229, no. 2, pp. 446–458, 2005.

- [41] L. Yu *et al.*, "Ultras-small silver nanoparticles supported on silica and their catalytic performances for carbon monoxide oxidation," *Catal. Commun.*, vol. 12, no. 7, pp. 616–620, 2011.
- [42] Z. Qu, M. Cheng, C. Shi, and X. Bao, "Low-temperature selective oxidation of CO in H<sub>2</sub>-rich gases over Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 239, no. 1–2, pp. 22–31, 2005.
- [43] Z. Qu, F. Yu, X. Zhang, Y. Wang, and J. Gao, "Support effects on the structure and catalytic activity of mesoporous Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts for CO oxidation," *Chem. Eng. J.*, vol. 229, pp. 522–532, 2013.
- [44] F. Wang, "Effect of support carbon materials on Ag catalysts used for CO oxidation in the presence and absence of H<sub>2</sub>," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 4, pp. 4258–4262, 2016.
- [45] Z. Qu, M. Cheng, X. Dong, and X. Bao, "CO selective oxidation in H<sub>2</sub> -rich gas over Ag nanoparticles -effect of oxygen treatment temperature on the activity of silver particles mechanically mixed with SiO<sub>2</sub>," *Catal. Today*, vol. 93–95, pp. 247–255, 2004.
- [46] P. Christopher, H. Xin, and S. Linic, "Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures.," *Nat. Chem.*, vol. 3, no. 6, pp. 467–72, Jun. 2011.
- [47] M. J. Kale, T. Avanesian, H. Xin, J. Yan, and P. Christopher, "Controlling catalytic selectivity on metal nanoparticles by direct photoexcitation of adsorbate-metal bonds," *Nano Lett.*, vol. 14, no. 9, pp. 5405–5412, 2014.
- [48] M. J. Kale, T. Avanesian, and P. Christopher, "Direct photocatalysis by plasmonic nanostructures," *ACS Catal.*, vol. 4, no. 1, pp. 116–128, Jan. 2014.
- [49] C. Boerigter, R. Campana, M. Morabito, and S. Linic, "Evidence and implications of direct charge excitation as the dominant mechanism in plasmon-mediated photocatalysis.," *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 10545, 2016.
- [50] C. J. Murphy *et al.*, "Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications," *J Phys Chem B*, vol. 109, pp. 13857–13870, 2005.
- [51] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S. E. Skrabalak, "Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics?," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 48, no. 1, pp. 60–103, Jan. 2009.
- [52] B. Wiley, Y. Sun, B. Mayers, and Y. Xia, "Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver.," *Chem. - A European J.*, vol. 11, no. 2, pp. 454–63, Jan. 2005.
- [53] B. Wiley, Y. Sun, and Y. Xia, "Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties.," *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, no. 10, pp. 1067–76, Oct. 2007.
- [54] F. Fievet, J. P. Lagier, and M. Figlarz, "Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process," *MRS Bull.*, vol. 14, no. 12, pp. 29–34, 1989.
- [55] B. Wiley *et al.*, "Shape-controlled synthesis of silver and gold nanostructures," *MRS Bull.*, vol. 30, no. 5, pp. 356–361, 2005.
- [56] B. Wiley, Y. Sun, and Y. Xia, "Polyol synthesis of silver nanostructures: control of product morphology with Fe(II) or Fe(III) species.," *Langmuir ACS J. surfaces colloids*, vol. 21, no. 18, pp. 8077–8080, 2005.
- [57] B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun, and Y. Xia, "Polyol synthesis of silver nanoparticles: use of chloride and oxygen to promote the formation of single-crystal, truncated cubes and tetrahedrons," *Nano Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 1733–1739, Sep. 2004.
- [58] M. W. Washabaugh and K. D. Collins, "Purification of aqueous ethylene glycol," *Anal. Biochem.*, vol. 134, no. 1, pp. 144–152, 1983.
- [59] S. E. Skrabalak, L. Au, X. Li, and Y. Xia, "Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages," *Nat. Protoc.*, vol. 2, no. 9, pp. 2182–90, Jan. 2007.

- [60] S. E. Skrabalak *et al.*, "On the polyol synthesis of silver nanostructures: glycolaldehyde as a reducing agent," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 7, pp. 2077–2081, 2008.
- [61] F. Wu, W. Wang, Z. Xu, and F. Li, "Bromide (Br) - Based synthesis of Ag nanocubes with high-yield," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–7, 2015.
- [62] H. J. Han, T. Yu, W. S. Kim, and S. H. Im, "Highly reproducible polyol synthesis for silver nanocubes," *J. Cryst. Growth*, 2016.
- [63] Y. Wang, Y. Zheng, C. Z. Huang, and Y. Xia, "Synthesis of Ag nanocubes 18–32 nm in edge length: the effects of polyol on reduction kinetics, size control, and reproducibility," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 1941–1951, 2013.
- [64] S. H. Im, Y. T. Lee, B. Wiley, and Y. Xia, "Large-scale synthesis of silver nanocubes: the role of HCl in promoting cube perfection and monodispersity.," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 44, no. 14, pp. 2154–7, Mar. 2005.
- [65] S. J. Jeon, J. H. Lee, and E. L. Thomas, "Polyol synthesis of silver nanocubes via moderate control of the reaction atmosphere," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 435, pp. 105–111, 2014.
- [66] Q. Zhang *et al.*, "Production of Ag nanocubes on a scale of 0.1 g per batch by protecting the NaHS-mediated polyol synthesis with argon," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 9, pp. 2044–2048, 2009.
- [67] B. J. Wiley *et al.*, "Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice.," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 4, pp. 1032–6, Apr. 2007.
- [68] X. Xia, J. Zeng, Q. Zhang, C. H. Moran, and Y. Xia, "Recent Developments in Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanocrystals.," *J. Phys. Chem. C. Nanomater. Interfaces*, vol. 116, no. 41, pp. 21647–21656, 2012.
- [69] X. Xia, J. Zeng, L. K. Oetjen, Q. Li, and Y. Xia, "Quantitative analysis of the role played by poly(vinylpyrrolidone) in seed-mediated growth of Ag nanocrystals.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 3, pp. 1793–801, Jan. 2012.
- [70] Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z.-Y. Li, and Y. Xia, "Poly(vinyl pyrrolidone): a dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions," *Langmuir*, vol. 22, no. 20, pp. 8563–70, 2006.
- [71] R. Long, S. Zhou, B. J. Wiley, and Y. Xiong, "Oxidative etching for controlled synthesis of metal : atomic addition and subtraction.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 17, pp. 6288–310, Jun. 2014.
- [72] Y. Sun and Y. Xia, "Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles.," *Science*, vol. 298, no. 5601, pp. 2176–2179, Dec. 2002.
- [73] K. E. Korte, S. E. Skrabalak, and Y. Xia, "Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl- or CuCl<sub>2</sub>-mediated polyol process," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, pp. 437–441, 2008.
- [74] Q. Zhang, W. Li, L.-P. Wen, J. Chen, and Y. Xia, "Facile synthesis of Ag nanocubes of 30 to 70 nm in edge length with CF<sub>3</sub>COOAg as a precursor," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 33, pp. 10234–9, Sep. 2010.
- [75] E. V. Panfilova, B. N. Khlebtsov, A. M. Burov, and N. G. Khlebtsov, "Study of polyol synthesis reaction parameters controlling high yield of silver nanocubes," *Colloid J.*, vol. 74, no. 1, pp. 99–109, Feb. 2012.
- [76] A. R. Siekkinen, J. M. McLellan, J. Chen, and Y. Xia, "Rapid synthesis of small silver nanocubes by mediating polyol reduction with a trace amount of sodium sulfide or sodium hydrosulfide," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 432, no. 4–6, pp. 491–496, Dec. 2006.
- [77] A. Ruditskiy and Y. Xia, "Toward the synthesis of sub-15 nm Ag nanocubes with sharp corners and edges: The roles of heterogeneous nucleation and surface capping," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 9, pp. 3161–3167, 2016.
- [78] Y. Sun and Y. Xia, "Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles.," *Science*, vol. 298, no. 5601, pp. 2176–9, Dec. 2002.

- [79] B. Gupta, W. Rouesnel, and J. J. Gooding, "The Role of Oxygen in Synthesizing Monodisperse Silver Nanocubes," *Aust. J. Chem.*, vol. 64, no. 11, p. 1488, 2011.
- [80] L. Zhang, Y. Wang, L. Tong, and Y. Xia, "Seed-mediated synthesis of silver nanocrystals with controlled sizes and shapes in droplet microreactors separated by air.," *Langmuir*, vol. 29, no. 50, pp. 15719–25, Dec. 2013.
- [81] H. Mehenni, L. Sinatra, R. Mahfouz, K. Katsiev, and O. M. Bakr, "Rapid continuous flow synthesis of high-quality silver nanocubes and nanospheres," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 44, p. 22397, 2013.
- [82] F. Pinna, "Supported metal catalysts preparation," *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 129–137, 1998.
- [83] J. Park and J. R. Regalbuto, "A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness," *Journal of colloid and interface science*, vol. 175, no. 1, pp. 239–252, 1995.
- [84] "The effects of MgO loading on the surface properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the mixed oxides," *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 5, no. 11, pp. 1342–1351, 2011.
- [85] J. Bergmann, *Manual: Rietveld Analysis Program BGMN*, 4th ed. Dresden, 2005.
- [86] J. Torrent and V. Barrón, "Diffuse reflectance spectroscopy," in *Methods of Soil Analysis. Part 5-Mineralogical Methods*, no. 5, A. L. Ulery and L. R. Dress, Eds. Madison, Wisconsin, USA.: Soil Science Society of America, 2008, pp. 367–385.
- [87] R. L. Sutherland, D. G. Mclean, and S. Kirkpatrick, *Handbook of Nonlinear Optics with contributions by*, Second. Marcel Dekker, Inc.
- [88] E. W. van Stryland and M. Sheik-Bahae, "Z-Scan Measurements of Optical Nonlinearities," in *Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical*, Marcel Dekker, Inc., 1998, pp. 655–692.
- [89] J. M. Khosroffian and B. A. Garetz, "Measurement of a Gaussian laser beam diameter through the direct inversion of knife-edge data," *Appl. Opt.*, vol. 22, no. 21, pp. 3406–3410, 1983.
- [90] M. Sheik-Bahae, La. A. Said, T.-H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam," *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 26, no. 4, pp. 760–769, 1990.
- [91] E. V. Garcia Ramirez, M. L. Arrollo Carrasco, M. M. Mendez Otero, E. Reynoso Lara, S. Cavez-Cerda, and M. D. Iturbide Castillo, "Z-scan and spatial self-phase modulation of a Gaussian beam in a thin nonlocal nonlinear media," *J. Opt.*, vol. 13, no. 8, 2011.
- [92] B. A. Martinez Irvias, M. L. Arroyo Carrasco, M. M. mendez Otero, R. Ramos García, and M. D. Iturbide Castillo, "Far-field diffraction patterns by a thin nonlinear absorptive nonlocal media," *Opt. Express*, vol. 23, no. 11, pp. 14036–14043, 2015.
- [93] S. Ahlberg *et al.*, "PVP-coated, negatively charged silver nanoparticles: A multi-center study of their physicochemical characteristics, cell culture and in vivo experiments," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 1944–1965, 2014.
- [94] B. Li *et al.*, "Investigation of size-dependent plasmonic and catalytic properties of metallic nanocrystals enabled by size control with HCl oxidative etching.," *Small*, vol. 8, no. 11, pp. 1710–6, Jun. 2012.
- [95] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Material Science*, 2nd ed. New York, NY. U. S. A.: Springer Verlag, 2009.
- [96] M. Hu *et al.*, "Dark-field microscopy studies of single metal nanoparticles: understanding the factors that influence the linewidth of the localized surface plasmon resonance," *J. Mater. Chem. C*, vol. 18, no. 17, pp. 1949–1960, 2008.
- [97] C. M. Coble, M. Rycenga, F. Zhou, Z.-Y. Y. Li, and Y. Xia, "Controlled Etching as a Route to High Quality Silver Nanospheres for Optical Studies," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 39, pp. 16975–16982, Oct. 2009.

- [98] T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel, T. a Klar, and J. Feldmann, "Properties and applications of colloidal nonspherical noble metal nanoparticles.," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 16, pp. 1805–25, Apr. 2010.
- [99] Y. Gao *et al.*, "Saturable absorption and reverse saturable absorption in platinum nanoparticles," *Opt. Commun.*, vol. 251, pp. 429–433, 2005.
- [100] K. Zhang *et al.*, "Surface plasmon enhanced third-order optical nonlinearity of silver nanocubes," *Opt. Mater. Express*, vol. 5, no. 11, pp. 2648–2654, 2015.
- [101] K. L. Chee, N. A. Mohd Zabidi, and C. Mohan, "Synthesis of cobalt nano particles on silica support using the strong electrostatic adsorption (SEA) method," *Defect Diffus. Forum*, vol. 312–315, pp. 370–375, 2011.
- [102] J.-L. Burgot, *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*. Springer-Verlag New York, 2012.
- [103] Y. Plyuto, J.-M. Berquier, C. Jacquiod, and C. Ricolleau, "Ag nanoparticles synthesised in template-structured mesoporous silica films on a glass substrate," *Chem. Commun.*, no. 17, pp. 1653–1654, 1999.
- [104] A. J. Nagy, G. Mestl, D. Herein, G. Weinberg, E. Kitzelmann, and F. Schlogl, "The correlation of subsurface oxygen diffusion with variations of silver morphology in the silver-oxygen system," *J. Catal.*, vol. 182, no. 2, pp. 417–429, 1999.
- [105] A. N. Pestryakov and A. A. Davydov, "Study of supported silver states by the method of electron spectroscopy of diffuse reflectance," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 74, no. 3, pp. 195–199, 1995.
- [106] L. Zhang, C. Zhang, and H. He, "The role of silver species on Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen," *J. Catal.*, vol. 261, no. 1, pp. 101–109, 2009.
- [107] Z. Zhao and M. A. Carpenter, "Support-free bimodal distribution of plasmonically active Ag/AgO<sub>x</sub> nanoparticle catalysts: Attributes and plasmon enhanced surface chemistry," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 21, pp. 11124–11132, 2013.
- [108] A. Sárkány, I. Sajó, P. Hargittai, Z. Papp, and E. Tombácz, "Styrene oxide transformation on SiO<sub>2</sub>-stabilised Ag nanoparticles prepared by gamma-radiolysis," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 293, no. 1–2, pp. 41–48, 2005.
- [109] D. S. Afanasev, V. F. Anufrienko, S. F. Ruzankin, T. V. Larina, N. I. Kuznetsova, and V. I. Bukhtiyarov, "Effect of oxygen adsorption on the surface plasmon resonance of oxide-supported silver nanoparticles," *Dokl. Phys. Chem.*, vol. 436, no. 2, pp. 23–25, 2011.
- [110] J. Sun *et al.*, "Toward monodispersed silver nanoparticles with unusual thermal stability," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 49, pp. 15756–15764, 2006.
- [111] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Eden Prairie, Minnesota, U. S. A.: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992.
- [112] X. Zhang, Z. Qu, F. Yu, and Y. Wang, "High-temperature diffusion induced high activity of SBA-15 supported Ag particles for low temperature CO oxidation at room temperature," *J. Catal.*, vol. 297, pp. 264–271, 2013.
- [113] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, and J. B. Metson, "Oxygen chemisorption on an electrolytic silver catalyst: A combined TPD and Raman spectroscopic study," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 214, no. 1–4, pp. 36–51, 2003.
- [114] L. Jin, K. Qian, Z. Jiang, and W. Huang, "Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared via  $\gamma$ -ray irradiation and their catalytic activities in CO oxidation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 274, no. 1–2, pp. 95–100, 2007.
- [115] U. Burghaus and H. Conrad, "CO oxidation by atomically adsorbed oxygen on Ag (110) in the temperature range 100–300 K," *Surf. Sci.*, vol. 370, no. 1, pp. 17–31, 1997.

- [116] Z. Qu, S. Zhou, W. Wu, C. Li, and X. Bao, "CO adsorption and correlation between CO surface coverage and activity/selectivity of preferential CO oxidation over supported Ag catalyst: An in situ FTIR study," *Catal. Letters*, vol. 101, no. 1–2, pp. 21–26, 2005.
- [117] X. Zhang *et al.*, "Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 72, no. 3, pp. 395–400, 2010.
- [118] E. Kolobova *et al.*, "Formation of silver active states in Ag/ZSM-5 catalysts for CO oxidation," *Fuel*, vol. 138, no. 15, pp. 65–71, 2014.
- [119] V. V. Dutov, G. V. Mamontov, V. I. Zaikovskii, and O. V. Vodyankina, "The effect of support pretreatment on activity of Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts in low-temperature CO oxidation," *Catal. Today*, vol. 278, pp. 150–156, 2015.
- [120] E. Kolobova *et al.*, "Low-temperature CO oxidation on Ag/ZSM-5 catalysts: Influence of Si/Al ratio and redox pretreatments on formation of silver active sites," *Fuel*, vol. 188, no. 15, pp. 121–131, 2017.
- [121] V. V. Dutov, G. V. Mamontov, V. I. Zaikovskii, L. F. Liotta, and O. V. Vodyankina, "Low-temperature CO oxidation over Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts: Effect of OH/Ag ratio," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 221, pp. 598–609, 2018.
- [122] P. Christopher, H. Xin, A. Marimuthu, and S. Linic, "Singular characteristics and unique chemical bond activation mechanisms of photocatalytic reactions on plasmonic nanostructures.," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 12, pp. 1044–50, Dec. 2012.
- [123] S. Linic, P. Christopher, and D. B. Ingram, "Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy.," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 12, pp. 911–21, Dec. 2011.