



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Síntesis y caracterización de nanopartículas de Ag dispersables en medio acuoso

Trabajo Final realizado por Robledo Candia, Leonardo Daniel para obtener el
Título de Licenciado en Química en la Universidad Nacional de La Plata

Director:

Prof.Dr. Mariano Fonticelli

Co-Director:

Prof.Dr. Aldo Rubert

*Dedicado a
mi familia*

Agradecimientos

Aquí espero poder expresar la felicidad y satisfacción que sentí durante el tiempo compartido con las personas que voy a mencionar.

Primeramente les quiero agradecer a Mariano Fonticelli y Aldo Rubert, por las disposición, paciencia y cariño que han dado durante el transcurso de este trabajo; como así también por el apoyo brindado en la última etapa para que terminara de rendir las materias faltantes. Gracias por la confianza brindada, en lo personal y académico. Esto ha permitido que me sienta muy cómodo en el instituto, haciendo que asista al laboratorio contento, con muchos deseos de aprender y compartir el espacio con ustedes.

A Gabriel Lavorato, por la ayuda en Microscopia Electrónica de Transmisión, la explicación de la técnica, como sembrar las grillas y por estar siempre dispuesto para atender cualquier inquietud. Espero que en estos años que nos tocan compartir grupo de investigación podamos hacer mucha ciencia y actividades no académicas.

Al INIFTA, por brindarme el espacio y los equipamientos para que pueda realizar este trabajo final.

A la Facultad de Ciencias Exactas, por brindarme el espacio para que pueda estudiar esta carrera que tanto me apasiona. Ya sea con el apoyo de unos pocos docentes o solo leyendo libros.

A Nati y Ana, las bibliotecarias de física, por tratarme con profundo cariño y respeto durante las largas horas que he estado estudiando en esa biblioteca.

A la Dra. Volzone Cristina y al CETMIC, por permitirme ser parte como pasante durante 3 años. Esto me ha ayudado a conocer que es lo que me gusta hacer y hacia donde me quiero dirigir.

A Roberto Moreno, Nadir Jori, Eugenia Orosco, Julia Marchetti y Santiago Singolani por el apoyo y la formación que me aportaron los años que participé de las Olimpiadas Argentinas de Química.

A amigos y compañeros de la facultad, por las horas que hemos estudiado juntos, por escucharme y aconsejarme cuando lo necesité. Los aprecio mucho y espero tenerlos cerca siempre.

A mis amigos por fuera de la facultad. Les pido mil disculpas por las veces que cancele una salida, juntada, comida, etc. Saben que los aprecio un montón y espero poner al día mis deudas con ustedes pronto.

A mis hermanos, los cuales siempre me han apoyado y cuidado. Les agradezco por cada instante que pasamos juntos, en los momentos felices y tristes. Han sido, muchas veces, la fuerza impulsora para seguir adelante con mis objetivos.

Por último le quiero agradecer a mi madre. Gracias por todo el esfuerzo que has hecho durante estos años. Me has enseñado valores que me van a acompañar a lo largo de mi vida adulta. Gracias por inculcarme la importancia de la educación pública y por permitirme asistir a una Universidad de estas características. Sin tu apoyo me hubiese sido imposible alcanzar este título universitario. Espero que de alguna manera, el mismo te demuestre mi gratificación por tu gran sacrificio.

Resumen

Este trabajo final, perteneciente al plan de la Licenciatura en Química (plan 2011) de la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), se desarrolló en el Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies del INIFTA bajo la dirección del Dr. M.H.Fonticelli y del Dr. A.A Rubert. En él se abordó la síntesis en medio acuoso. La caracterización se realizó a través de la espectroscopia Ultravioleta-Visible (Uv-Vis), electroquímica, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y microscopia electrónica de transmisión. De esta forma, se realizó un estudio sobre el tamaño, la posible influencia del O_2 disuelto en la síntesis, la caracterización en superficie (cualitativa y cuantitativa) y el mecanismo de crecimiento de las nanopartículas; agregando, además, la simulación teórica de los espectros Uv-Vis con la premisa de realizar una mejor interpretación. Se emplearon para la producción de este trabajo los siguientes programas: Latex (Texmaker) para la confección de la escritura, Inskape para la confección de las imágenes, Origin (versión 9) útil para la presentación de la mayoría de los gráficos que se exponen en este trabajo, Mieplot para la simulación teórica de los espectros; mientras que para los espectros fotoelectrónicos se utilizó el CasaXPS (versión 2.2) y el XPSPeak (versión 4.1).

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	III
Lista de figuras	VI
1. Introducción	1
Introducción	1
2. Fundamentos Teóricos	3
2.1. Síntesis y Mecanismo de Crecimiento para las NPs de Ag.	3
2.1.1. Síntesis de las Semillas	3
2.1.2. Mecanismo de crecimiento para las NPs	3
2.2. Espectroscopía UV-Visible	4
2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión	7
2.4. Conceptos Generales de la Electroquímica	7
2.4.1. Potencial Electroquímico	7
2.4.2. Condiciones de Equilibrio	8
2.4.3. Diagramas de Pourbaix	9
2.4.4. Teoría de Potenciales Mixtos	10
2.5. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X	13
2.5.1. Principios Básicos	14
2.5.2. Notaciones para los picos Fotoelectrónicos	15
2.5.3. Análisis Espectral	15
3. Materiales y Métodos	17
3.1. Limpieza	17
3.1.1. Agua Ultra Pura	17
3.1.2. Solución Piraña	17
3.2. Reactivos	18
3.3. Uso Adecuado de los Equipos	18
3.3.1. Micropipetas	18
3.3.2. Funcionamiento del electrodo de referencia	18
3.3.3. Uso del Espectrofotómetro UV-Visible	18
3.4. Método Experimental	19
3.4.1. Síntesis de Nanopartículas de Plata	19
3.4.2. Estudios de Cinética de Crecimiento	19
3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión	20
3.6. Estudio de potenciales a Circuito Abierto	20
3.7. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X	21

4. Resultados y Discusiones	22
4.1. Espectroscopia UV-Visible	22
4.2. Microscopia Electrónica de transmisión	26
4.3. Potenciales a Circuito Abierto	27
4.4. Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X	30
5. Conclusiones	34
A. Simulaciones Teóricas.	36
Bibliografía	38

Índice de figuras

2.1. Espectro UV-Vis de NPs de Ag con baja resolución, tomado con una separación de 5 nm en la longitud de onda.	5
2.2. Representación esquemática de la distribución de carga para una NPs con tamaños mucho menores a la longitud de onda incidente.	6
2.3. Diagrama de Pourbaix en el que se representan equilibrios en los que intervienen especies de Ag (trazo rojo) y BH_4^- (trazo negro). En líneas discontinuas se representan los límites de estabilidad del H_2O . Está construido a 25°C, 1 atm como presión parcial para cada gas y las concentraciones del método de Murphy.	9
2.4. Diagrama de Evans ilustrativo para la Ag metálica y el O_2	12
2.5. Diagrama de Evans para un sistema hipotético controlado difusionalmente.	12
2.6. Relación entre E_k y E_b a través de un modelo atómico simplificado, extraída de la referencia 31.	14
2.7. Procesos de interacción de la radiación con la materia. a) representa la fotoemisión de un fotoelectrón y en b) se muestra la emisión Auger tomada de la referencia 31.	14
2.8. Diagrama de Wagner para el Cu tomado de la referencia 11.	16
3.1. Espectros obtenidos con a) tapa cerrada y b) tapa abierta.	18
3.2. La imagen muestra una dispersión de NPs de Ag.	20
4.1. Estudios de cinética de crecimiento. En a) se presentan los resultados para las cantidades acordes al método de Murphy y b) corresponde a un estudio con la mitad de la $[Ag^+]$ utilizada en el método de Murphy.	23
4.2. Se presenta la absorbancia del máximo en función del tiempo correspondientes a los estudios cinéticos. En a) para las cantidades de acuerdo al método de Murphy y en b) con la mitad de la $[Ag^+]$ utilizada en el método de Murphy.	24
4.3. Comparación entre los espectros de las NPs correspondientes a los estudios cinéticos (color negro) después de 40 min del primer agregado de reductor; y luego de un sobreagregado de $NaBH_4$ (color rojo). En a) se muestra el estudio con las cantidades de acuerdo al método de Murphy y en b) para el estudio cinético con la mitad de la $[Ag^+]$ utilizada en el método de Murphy.	25
4.4. Estudio de estabilidad a 4 °C en soluciones oxigenadas para una dispersión de NPs preparadas con la mitad de la concentración de iones Ag^+ establecido en el método de Murphy.	25
4.5. a) imagen de NPs de Ag por el método de Murphy y b) Imagen de NPs de Ag de acuerdo a la variante realizada por Zamborini. Las circunferencias en trazo discontinuo encierran NPs de 4-8 nm (color rojo) y aproximadamente 15 nm (color amarillo).	26
4.6. Medidas del potencial a circuito abierto para, a) electrodo de Ag y b) electrodo de Pt en atmósfera de N_2	28
4.7. Medidas del potencial a circuito abierto para, a) electrodo de Ag y b) electrodo de Pt en atmósfera de aire.	29

4.8. OCP en función del tiempo para la síntesis de NPs utilizando Ag como electrodo de trabajo.	29
4.9. Espectro fotoelectrónico de las NPs de Ag.	30
4.10. Espectro para la Ag 3d tomado con una energía de paso de 20eV.	31
4.11. Espectros fotoelectrónicos para el C 1s y el O 1s con una energía de paso de 10 eV.	32
4.12. Espectro Auger con las transiciones mayoritarias.	33
4.13. Diagrama de Wagner para Ag.	33
A.1. Coeficientes de extinción para NPs de Ag esféricas con radios (R) de 2, 5 y 10 nm.	36
A.2. Coeficientes de extinción para NPs de Ag esféricas con radios (R) de 20,40 y 50 nm.	37

Capítulo 1

Introducción

Las nanopartículas metálicas (NPs) se utilizan con frecuencia creciente en la preparación de productos de consumo cotidiano: cosméticos, ropa, dispositivos médicos y eléctricos. Por lo tanto, es inevitable que nuestra exposición a estos nanomateriales aumente progresivamente. Las NPs pueden estar presentes en el aire, agua, suelo y en organismos debido al aumento su producción. El principal interés de las NPs de Ag surge de su efecto antimicrobiano. Sin embargo, se ha propuesto que pueden ser perjudiciales para muchos órganos de mamíferos. Por lo tanto, se presentan desafíos para la comunidad científica relacionados con la preparación, almacenamiento y efectos negativos de las NPs [15]. La nanotoxicidad *in vitro* e *in vivo* de las NPs está influenciada por una serie de factores como su tamaño, forma, propiedades redox, su comportamiento químico superficial, estabilidad química o propensión a disolverse bajo ciertas condiciones ambientales. En relación a esto último, es necesario realizar estudios básicos sobre la estabilidad de las NPs en medios acuosos, dado que no ha sido estudiada adecuadamente hasta el presente. Más grave aún, es la falta de modelos que expliquen el comportamiento en medios en los que las NPs se pueden oxidar. Por ello, fenómenos como la contaminación de los ambientes en que las NPs están dispersas no pueden evaluarse dentro de un marco congruente [17].

En relación con la degradación de las NPs metálicas dispersas, en primer lugar, se menciona que las NPs pueden aglomerarse para formar dominios metálicos policristalinos [29]. En general, la aglomeración puede controlarse modificando la naturaleza de los agentes estabilizantes, o controlando la fuerza iónica. Además, las NPs pueden oxidarse para dar óxidos metálicos insolubles, sulfuros, halogenuros o iones metálicos solubles. Por todo lo antes mencionado, es que en este trabajo nos interesamos en el mecanismo de crecimiento, las especies químicas en superficie, la influencia del O_2 disuelto y la distribución de tamaños. Factores que son relevantes para una síntesis reproducible, y con ello, una aplicación tecnológica más factible y apropiada. Estos estudios se realizaron en los tiempos estipulados para realizar el trabajo final de grado.

Objetivo General

El objetivo esencial de este trabajo es contribuir a la formación y consolidación de un trabajo académico, haciendo énfasis en aspectos teóricos y experimentales que serán útiles en el desarrollo futuro del plan de tesis doctoral en el ámbito de la UNLP.

Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas (NPs) de Ag mediante métodos químicos.
- Estudiar el crecimiento de las NPs por espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis).
- Introducir al alumno en el análisis estadístico de las imágenes adquiridas con microscopia electrónica de transmisión.
- Estudiar la influencia del O_2 disuelto a través de técnicas electroquímicas.
- Realizar un ajuste apropiado de los espectros fotoelectrónicos acorde con las especies químicas presentes en el sistema.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

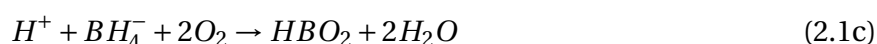
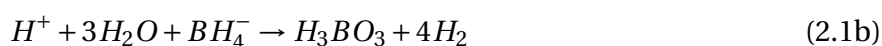
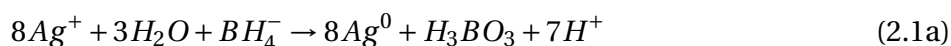
2.1. Síntesis y Mecanismo de Crecimiento para las NPs de Ag.

Aquí se hará hincapié en el método empleado para obtener las NPs, como así también se realizará una breve descripción del posible mecanismo de crecimiento. Para más información véanse las citas [11, 18, 19, 24, 36]

2.1.1. Síntesis de las Semillas

Para sintetizar las NPs se siguió el método de Murphy [19], que consiste en la reducción de Ag^+ con BH_4^- en presencia de aniones citrato, y una variante realizada por Zamborini [18]. En el **Capítulo 3**, en la sección 3.4.1, se exponen los métodos. Aquí, se realiza una breve discusión respecto de las reacciones.

La primera reacción corresponde a la formación de nanopartículas (NPs) de Ag, mientras que las últimas dos son reacciones no deseadas:



La ecuación 2.1 “b” es la reacción de hidrólisis del agente reductor con el solvente, mientras que la 2.1 “c” corresponde a la reacción que tiene curso con el O_2 disuelto [11, 24]. Estas últimas dos, son muchos más lentas que la 2.1 “a”.

El método de Murphy, como así también la alternativa propuesta por Zamborini, tienen ciertas dificultades que posiblemente atenten contra la reproducibilidad de la síntesis. Por mencionar algunas, la higroscopía del $NaBH_4$ y su rápido cambio de composición química al disolverse en agua impiden un ajuste exacto de la concentración. Además, es muy difícil conseguir condiciones de agregado y mezclado de reactivos de manera reproducible. Otro factor es la agitación, es difícil lograr condiciones idénticas de mezclado para los reactivos, lo que podría afectar el mecanismo de crecimiento. Finalmente, la concentración del O_2 disuelto y el posible efecto catalítico de las NPs [36] durante la síntesis, son variables difíciles de manejar. En efecto, en este trabajo se demostrará que el O_2 disuelto puede tener un papel importante en la síntesis de NPs de Ag.

2.1.2. Mecanismo de crecimiento para las NPs

Antes de entrar de lleno al mecanismo, es necesario hacer algunas aclaraciones sobre la terminología utilizada. Los términos aglomeración y agregación caracterizan una acumulación de objetos que comprenden diferentes tipos de unión entre estos. En el caso de las nanopartículas,

ambos términos describen un proceso que conserva la masa pero reduce el número y desplaza la distribución de las partículas hacia tamaños más grandes.

La aglomeración se define como la formación de una colección de partículas o agregados débilmente unidos o una mezcla de los dos, donde el área superficial externa resultante es similar a la suma de las áreas superficiales de los componentes individuales. Las fuerzas que mantienen unido un aglomerado son fuerzas débiles, por ejemplo, fuerzas de van der Waals. El término agregación comprende partículas fuertemente unidas o fusionadas donde el área superficial externa resultante puede ser significativamente menor que la suma de las áreas superficiales de los componentes individuales. Las fuerzas que mantienen unido un agregado son fuertes, por ejemplo, enlaces covalentes, o las que resultan de la sinterización. La coalescencia, en la terminología química de la IUPAC, implica un proceso en el que los dominios de dos fases de composición esencialmente idéntica, en contacto entre sí, forman un dominio de fase más grande (norma ISO/TS 27687:2008(E)). La coalescencia reduce el área interfacial total, por lo tanto, puede entenderse como una fusión de los agregados formados. En consecuencia, la coalescencia exige un proceso de agregación.

Para la formación de NPs de Ag Polte y sus colaboradores [30,38], proponen un esquema compuesto por 4 pasos: (1) reducción rápida de los iones Ag^+ a átomos de plata, que forman inmediatamente dímeros, trímeros, etc. (proceso de nucleación); (2) agregación de estos grupos formados, donde se fusionan hasta que las partículas tienen una cierta estabilidad, lo que detiene el proceso de coalescencia. Como resultado se obtienen partículas de 4-6 nm, acompañado de la disminución en la concentración; (3) una fase intermedia de estabilidad, durante la cual el radio medio permanece constante (denominado estado metaestable); y (4) una segunda coalescencia, donde en cierto punto de la síntesis (el punto de cambio), la estabilidad coloidal disminuye abruptamente. Este cambio induce el crecimiento de las NPs, alcanzándose tamaños entre los 4 y 10 nm. El segundo proceso de coalescencia implica el agregado y reorganización de las partículas.

Yan [39], mediante una serie de técnicas equivalentes llega a la conclusión de que los procesos de nucleación y crecimiento no pueden dividirse en dos etapas distinguibles, lo que de alguna manera, plantea un debate sobre las etapas de crecimiento.

2.2. Espectroscopía UV-Visible

En este trabajo se utilizó la espectroscopia UV-Visible como una técnica útil para monitorear la formación y cambios de las NPs. El tratamiento para la interpretación del tamaño por esta técnica se encuentra en la bibliografía citada [3, 15, 21, 22, 27, 35, 36]. Brevemente, se abordarán conceptos teóricos, de manera fenomenológica y clásica, lo que permite hacer una interpretación adecuada de los resultados. Los plasmones superficiales (SPs) corresponden a una interacción entre la materia y el campo electromagnético de la luz. Para ser más específicos, representan las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción excitados por el campo electromagnético de la luz. Por lo tanto, el análisis exacto de los SPs para NPs metálicas requiere resolver las ecuaciones de Maxwell con las condiciones de contorno apropiadas [15, 21]. Existen soluciones analíticas solo para sistemas esféricos que no son sencillas de interpretar [22, 35]. A una nanopartícula metálica la podemos describir como una red de núcleos iónicos con electrones de conducción que se mueven casi libremente dentro de la NP (el gas de Fermi). Cuando la partícula es irradiada con fotones, el campo electromagnético de la luz ejerce una fuerza sobre estos electrones de conducción, moviéndolos hacia la superficie de la misma. Como estos electrones están confinados dentro de la NP, la carga negativa se acumulará en un lado y la carga positiva en el opuesto, creando un dipolo eléctrico [15, 21, 27]. Este dipolo genera un campo eléctrico dentro de la NP opuesto al de la luz, el que obligará a los electrones a regresar a la posición de equilibrio. Cuanto más importante sea el desplazamiento de electrones, mayor será el dipolo eléctrico y, en consecuencia, la fuerza de restauración. Para este tipo de sistemas, donde los electrones están confinados en las tres dimen-

siones, las oscilaciones electrónicas inducen un campo eléctrico alrededor de la NP que puede ser mucho más grande que el de la luz incidente. Si los electrones se desplazan de la posición de equilibrio y el campo se elimina más tarde, oscilarán con una cierta frecuencia que se llama frecuencia resonante; en el caso de los plasmones superficiales se denomina frecuencia plasmónica. En realidad, el movimiento de electrones dentro de la NP exhibe cierto grado de amortiguación, ya que los núcleos iónicos y la superficie de la NP amortiguan parcialmente las oscilaciones de electrones. Si la frecuencia del campo eléctrico incidente es la misma que la frecuencia plasmónica de la NP, será fácil hacer que los electrones oscilen, pero a medida que nos alejamos de esta frecuencia, el movimiento de los electrones será más difícil, es decir, con amplitud reducida.

No podemos observar directamente el movimiento de los electrones para determinar su amplitud oscilante. Sin embargo, es posible establecer de manera indirecta y cualitativa, cuándo los movimientos tienen mayor magnitud. La oscilación electrónica implica un aumento en las energías cinéticas y electrostáticas asociadas con los campos eléctricos del dipolo. Como la energía debe conservarse, este aumento de energía debe ser proporcionado por la luz incidente. Por lo tanto, la luz se extingue parcialmente cuando se excitan los SP dentro de la NP. Cuanto mayores son las amplitudes de las oscilaciones de electrones, mayor es la extinción de la luz, por lo que el espectro de absorción óptico permite detectar la excitación de los plasmones superficiales. La frecuencia de resonancia para estas oscilaciones en las NPs metálicas corresponde típicamente a la luz UV-Vis. El coeficiente de extinción contiene los fenómenos de interacción existentes entre la radiación y la materia. Es resultado de la contribución aditiva entre la absorción y la dispersión de la radiación. El primero correlaciona los fenómenos cuánticos de absorción, es decir, cuando al absorber luz los electrones se promueven hacia estados de mayor energía. El segundo, correlaciona los procesos dispersivos posibles en el sistema. Es pertinente señalar que la pérdida de radiación tiene una dependencia exponencial con el coeficiente de extinción. Sin embargo, si se toma logaritmo, se llega a una ecuación más práctica (ley de Lambert-Beer),

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I_d} \right) = NC_{ext}d/2,303 \quad (2.2)$$

donde I_0 es la intensidad inicial, I_d es la intensidad luego de recorrer una distancia d (camino óptico) en el medio dispersor, N es el número de partículas por unidad de volumen y C_{ext} es el coeficiente de extinción. Además de los plasmones superficiales, existen otras posibles excitaciones electrónicas en las NP metálicas [15].

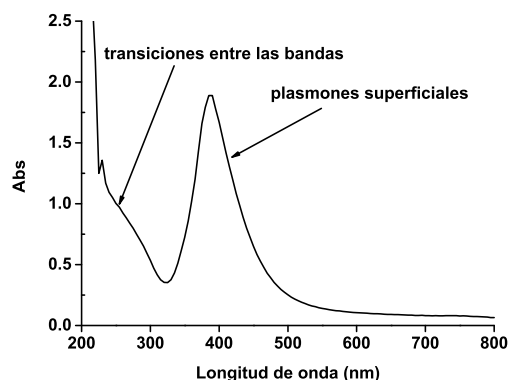


Figura 2.1: Espectro UV-Vis de NPs de Ag con baja resolución, tomado con una separación de 5 nm en la longitud de onda.

Esto es visible en la figura 2.1, donde se presenta un espectro que contiene un pico asociado al plasmón y una zona con elevada absorbancia asociada a transiciones entre las bandas de valencia

y las bandas de conducción [15]. En un material metálico, estas bandas se superponen formando un espectro continuo de estados disponibles. Sin embargo, en cúmulos de material de menor tamaño algunos niveles internos no se dividen lo suficiente como para superponer estas bandas. Por lo que el sistema puede exhibir transiciones entre bandas similares a las de los semiconductores [15]. Las transiciones entre estos niveles internos y la banda de conducción inducen un borde de absorción similar al caso de los semiconductores.

Las soluciones analíticas no son accesibles para la mayoría de los sistemas. Por este motivo tenemos que recurrir a las aproximaciones, que dentro de cierto rango, nos permiten interpretar los resultados experimentales. El Modelo de Mie-Drude (aproximación dipolar) ofrece ecuaciones simples para calcular la absorción de luz de las NP metálicas, siempre que el tamaño de la NP sea menor que la longitud de onda de la luz, donde puede considerarse que el campo eléctrico dentro de las NPs es uniforme y la partícula pueda describirse como un dipolo eléctrico (véase figura 2.2).

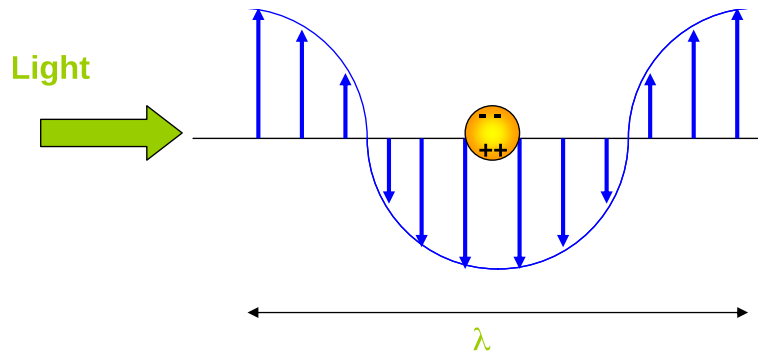


Figura 2.2: Representación esquemática de la distribución de carga para una NPs con tamaños mucho menores a la longitud de onda incidente.

Si la banda de resonancia de los SP cae en la parte visible del espectro (360–720 nm), la condición de NPs pequeñas generalmente se logra para un diámetro por debajo de 50 nm. En estas condiciones es posible despreciar los términos superiores de la expansión multipolar, reduciendo el coeficiente de extinción a

$$c_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad (2.3)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz incidente, ϵ_m es la parte real de la función dieléctrica del medio, R es el radio de la NP y $\epsilon_1 + i\epsilon_2$ es la función dieléctrica del metal. Esta última es función de la concentración de los electrones, \mathbf{n} . Cambios en la carga de la partícula que modifiquen el valor de \mathbf{n} pueden inducir un corrimiento de la posición en la banda de absorción de los SPs [36]. Por otra parte, el entorno que rodea a las nanopartículas tiene dos efectos claros en el proceso de excitación. La función dieléctrica del medio determina la longitud de onda de la luz en las proximidades de las NPs, alterando así la geometría del campo eléctrico en la superficie. Pero el efecto más importante está relacionado con la polarización del medio. Durante la excitación de los plasmones superficiales, la acumulación de carga crea un campo eléctrico en las proximidades de las NPs (además del de la luz incidente). Este campo induce la polarización del medio dieléctrico, lo que resulta en una acumulación de carga en la interfase que compensará parcialmente la carga de la NP. Esta reducción de carga dependerá de la función dieléctrica de ambos medios; cuanto mayor es ϵ_m , mayor es la carga de polarización y, por lo tanto, mayor es el efecto sobre los plasmones superficiales. La reducción de la carga neta en la superficie de la NP implica una reducción en la fuerza de restauración. Por lo tanto, aumentar la constante dieléctrica del medio desplazará hacia mayores longitudes de onda los picos asociados a la resonancia plasmónica y generará un aumento en la absorbancia, mientras que tendrá poco efecto en el ancho de la banda.

Los últimos dos efectos que se considera propicio mencionar están relacionados con el efecto que tiene el agente protector y la interacción entre las partículas. Como ya se ha mencionado,

la excitación de los plasmones induce un campo eléctrico en la vecindad de las NPs. Si éstas están lo suficientemente cerca entre sí, el campo neto aplicado para una NP determinada será el de la luz incidente, más el campo creado por el resto de las NPs. Por lo tanto, las condiciones necesarias para la resonancia plasmónica se verán modificadas. En general, la interacción entre las partículas desplaza hacia el rojo la posición de la banda de resonancia; aumentando, también, el ancho a media altura del pico (FWHM). Por otra parte, en las síntesis de las NPs siempre se usa un agente protector que tiene por objetivo evitar la agregación de las mismas. Estos tienen un efecto significativo en la resonancia de los plasmones, ya que modifican el entorno de oscilación de los mismos.

2.3. Microscopia Electrónica de Transmisión

Aquí se realizará una breve mención acerca de los fundamentos de la técnica. Para más información véanse las referencias [10, 13]. En el modo de operación de Campo Claro, la técnica consiste en la iluminación de la muestra con un haz de electrones de alta energía -típicamente del orden de 80 a 200 keV- y el análisis de los electrones transmitidos. Usualmente, las muestras se colocan sobre películas de carbono o poliméricas -que tienen poca interacción con los electrones- soportadas por grillas de material metálico. La trayectoria e intensidad de los electrones luego de atravesar la muestra forman una imagen en una pantalla, gracias a un complejo sistema de lentes. Además de esta descripción extremadamente simple, debe considerarse que, como consecuencia de la interacción del haz de electrones con la materia se producen, por ejemplo, rayos X característicos, electrones dispersados elásticamente (cambian de dirección sin pérdida de energía), electrones dispersados inelásticamente, entre otros. La extensa variedad de fenómenos que se dan en un microscopio TEM se aprovecha en diferentes modos de operación, los que permiten obtener información estructural y espectroscópica. Dado que las imágenes obtenidas en este trabajo son de campo claro, resulta de interés analizar los fenómenos por los que se modifica la intensidad debida a los electrones transmitidos. El contraste observado está relacionado con el ordenamiento cristalino, el espesor de la muestra y el número atómico. De manera general, disminuir el orden, aumentar el espesor y el número atómico, aumentan la dispersión de los electrones y con ello el contraste.

2.4. Conceptos Generales de la Electroquímica

Brevemente se mencionan conceptos necesarios para comprender e interpretar los resultados experimentales. Para un desarrollo más profundo véanse [1, 2, 4, 7, 16, 20, 23, 31].

2.4.1. Potencial Electroquímico

Al estudiar los equilibrios en la superficie de separación electrodo-solución (interfase) cuando están presentes especies cargadas el potencial electroquímico posee una importancia fundamental. Si se tiene un sistema compuesto por una fase α , y agregamos una cantidad dn_j de una especie cargada j , el diferencial de la energía libre de Gibbs es [23]:

$$dG = -SdT + Vdp + (\mu_j + FZ_j\phi^\alpha)dn_j \quad (2.4)$$

Dado que la G es una función de la temperatura, presión y el número de moles, es fácil demostrar que

$$\bar{\mu}_j^\alpha = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{T,p} = \mu_j + FZ_j\phi^\alpha \quad (2.5)$$

donde $\bar{\mu}$ es el potencial electroquímico de la especie j en la fase α , Z_j es la carga del ión y ϕ^α es el potencial eléctrico de la fase α .

2.4.2. Condiciones de Equilibrio

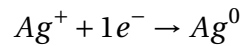
En un sistema electroquímico cerrado, la condición de equilibrio de fases para la j -ésima especie presente en las fases α y β en contacto es:

$$\bar{\mu}_j^\alpha = \bar{\mu}_j^\beta \quad (2.6)$$

Mientras que en un sistema electroquímico cerrado, la condición de equilibrio es

$$\sum_i^n \nu_i \bar{\mu}_i = 0 \quad (2.7)$$

donde ν_i son los coeficientes estequiométricos para la i -ésima especie. A partir de la ecuación 2.7 es posible obtener las ecuaciones Nerst, necesarias para construir los diagramas que se mencionan en la siguiente subsección [7, 31]. A modo de ejemplo, con el sistema $Ag_{(s)}/AgNO_3(ac)$ se realizará la deducción de la ecuación. Si se piensa en este sistema, donde ocurre una reacción rédox y se cumple



La condiciones de equilibrio entonces las podemos expresar como

$$\mu_{Ag}^M = \bar{\mu}_{Ag^+}^{Ac} + \bar{\mu}_{e^-}^M \quad (2.8)$$

dónde $\bar{\mu}_{Ag^+}^{Ac}$ es el potencial electroquímico de la Ag en la fase acuosa, $\bar{\mu}_{e^-}^M$ es el potencial electroquímico del electrón en el metal y μ_{Ag}^M es el potencial químico de la Ag en la fase metálica. Es posible escribir la condición de equilibrio de esta manera, dado que el potencial electroquímico de los iones Ag^+ del metal es igual al potencial electroquímico de los iones Ag^+ en la solución, cuando se alcanza el equilibrio. Si en la ecuación 2.8 se introduce la ecuación 2.5 para cada una de las especies se tiene,

$$\mu_{Ag}^M = \mu_{Ag^+}^{Ac} + F\phi^{Ac} + \mu_{e^-}^M - F\phi^M \quad (2.9)$$

despejando $\phi^M - \phi^{Ac}$ e introduciendo las ecuaciones correspondientes para los potenciales químicos, se obtiene

$$\phi^M - \phi^{Ac} = \frac{\mu_{Ag^+}^{0Ac} + \mu_{e^-}^M - \mu_{Ag}^{0M}}{F} + \frac{RT}{F} \ln[a_{Ag^+}] \quad (2.10)$$

si se llama $\phi^M - \phi^{Ac} = \epsilon$ y $\mu_{Ag^+}^{0Ac} + \mu_{e^-}^M - \mu_{Ag}^{0M} / F = \epsilon^0$, se arriba a la ecuación de Nerst para un electrodo aislado:

$$\epsilon = \epsilon^0 + \frac{RT}{F} \ln[a_{Ag^+}] \quad (2.11)$$

Por desgracia, este potencial no es accesible experimentalmente. En adelante se utilizará la escala normal de H_2 , en la que el potencial de electrodo se representa con E. Por lo que la ecuación de Nerst queda:

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln[a_{Ag^+}] \quad (2.12)$$

La ecuación 2.12 tiene un rango limitado de validez determinado por el pH (<9.90). Puesto que el Ag_2O está en equilibrio con las especies de Ag^+ en solución a pH elevados, el potencial de electrodo se expresa en este caso considerando el equilibrio que involucra la solubilidad ($K_{ps}=4 \times 10^{-11}$). Entonces, el potencial de electrodo se expresa en función de la actividad de los OH^- (pOH).

$$Ag_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Ag + 2OH^-$$

$$E_{Ag_2O/Ag} = E_{Ag_2O/Ag}^0 - \frac{RT}{2F} \ln[(a_{OH^-})^2] \quad (2.13)$$

2.4.3. Diagramas de Pourbaix

Los diagramas potencial-pH indican las regiones en las que una especie química es preponderante frente a otras a partir de criterios termodinámicos. Sin embargo no es posible conocer la velocidad de una reacción a partir de los mismos [7]. Deben utilizarse con cuidado, dado que si tenemos un sólido metálico como electrodo, los valores de pH están referidos a la vecindad de la superficie del mismo. El cual, podría ser distinto al del seno de la solución. La figura 2.3 presenta, de manera breve, los diagramas de Pourbaix obtenidos del Atlas de Pourbaix [31]. Nuevamente se utilizará a la Ag como ejemplo para la construcción de estos diagramas.

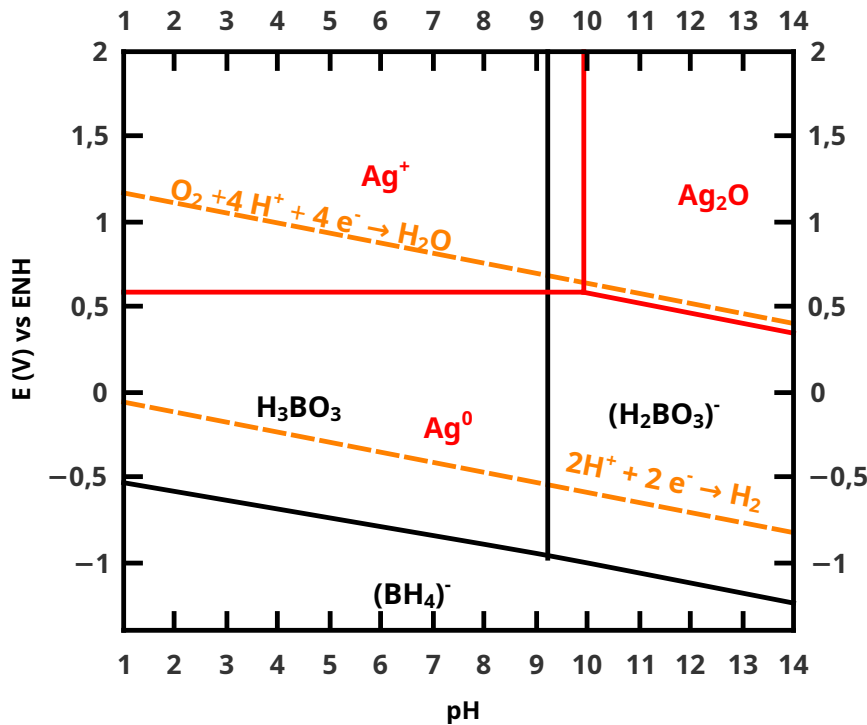
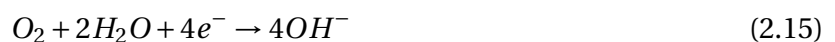
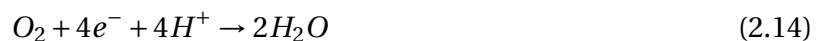


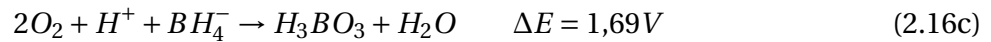
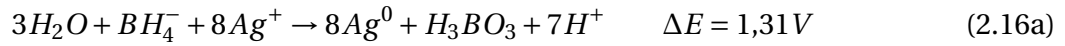
Figura 2.3: Diagrama de Pourbaix en el que se representan equilibrios en los que intervienen especies de Ag (trazo rojo) y BH_4^- (trazo negro). En líneas discontinuas se representan los límites de estabilidad del H_2O . Está construido a 25°C, 1 atm como presión parcial para cada gas y las concentraciones del método de Murphy.

La ecuación 2.12 corresponde al equilibrio Ag^+/Ag , el potencial de electrodo sólo depende de la actividad de los iones Ag^+ en la solución. Por ello, este equilibrio se representa como una línea horizontal ($E_{Ag^+/Ag} = 0.58$ V) en la figura 2.3, para una concentración de 0.25 mM de Ag^+ . Sin embargo, a pH mayores que 9.90 debe considerarse la formación del Ag_2O . Es por ello que aparece una línea vertical en el diagrama, calculada para la concentración de Ag^+ mencionada anteriormente. La ecuación 2.13 describe el equilibrio de Ag_2O/Ag , válida para pH superiores al valor correspondiente a la línea vertical. En este caso, el potencial es una función lineal del pH, obteniendo una línea recta en el diagrama. Las zonas encerradas por las líneas, representan los valores de pH vs E para los que una especie química es termodinámicamente estable. Particularmente, dado que la Ag es un metal noble, el dominio de estabilidad de la misma se solapa con una gran parte del dominio de estabilidad del H_2O . Sin embargo, cuando se tiene un electrodo de Ag, el O_2 disuelto puede oxidarla, a través de las siguientes hemirreacciones:



La hemirreacción 2.14 corresponde al proceso de reducción en medio ácido, mientras que la hemirreacción 2.15 corresponde al proceso de reducción en medio alcalino.

Finalmente se presentan, desde la termodinámica, las posibles reacciones químicas que pueden tener curso en el método elegido para la síntesis de las NPs. Los cálculos de potencial están realizados con una concentración de H_3BO_3 de 1×10^{-6} M, mientras que la concentración de $NaBH_4$ y $AgNO_3$ corresponden al método de Murphy. El valor de pH elegido para realizar los cálculos es 5.6, correspondiente al agua ultra pura saturada con CO_2 disuelto.



2.4.4. Teoría de Potenciales Mixtos

Aquí se presentan los elementos esenciales de la teoría, utilizando la corrosión de un alambre de Ag con el O_2 en medio acuoso como ejemplo. Para ello se repiten las reacciones mencionadas en la sección anterior, con el objetivo de hacer más fácil la lectura. Las reacciones que tienen curso sobre la superficie metálica son:



En este punto, al tener un proceso faradaico en curso, no se está en condiciones de equilibrio. Por lo que se tendrá un sobrepotencial originado por la velocidad de las hemirreacciones presentes en la superficie metálica y con ello una corriente no nula. Considerando la ecuación de Butler-Volmer [1], es posible obtener una expresión para la corriente neta para cada hemirreacción como:

$$j_{neta} = j_0 \left\{ \frac{C_{O(0,t)}}{C_o^*} e^{-\frac{\alpha NF}{RT}(E-E_{eq})} - \frac{C_{R(0,t)}}{C_R^*} e^{\frac{(1-\alpha)NF}{RT}(E-E_{eq})} \right\} \quad (2.18)$$

donde N es el número de electrones, F la constante de Faraday y j_0 es la densidad de corriente de intercambio que se puede expresar como [7]:

$$j_0 = Fk_o C_o^* e^{-\frac{\alpha NF}{RT} \Delta\phi_{eq}} = Fk_R C_R^* e^{\frac{(1-\alpha)NF}{RT} \Delta\phi_{eq}} \quad (2.19)$$

Las constantes k_o y k_R son las constantes de velocidad para la hemireacción de reducción y oxidación respectivamente. Físicamente, estas constantes son una medida de la facilidad con la que tienen curso las reacciones desde el punto de vista cinético. Son función de la temperatura (T) y del potencial al que se encuentra el sistema. Por lo que se podría aumentar o disminuir la velocidad de una reacción simplemente modificando el potencial [1]. Es visible además, que la densidad de corriente de intercambio depende de las concentraciones de las especies oxidada (C_o^*) y reducida (C_R^*) en el seno de la solución, y de la diferencia de potencial en la interfase en condiciones de equilibrio ($\Delta\phi_{eq}$). Esta diferencia de potencial no puede medirse experimentalmente, pero es una función de los potenciales externos y superficiales [7], y con ello, de la concentración de los electrolitos presentes en el sistema [7]. De esta manera la densidad de corriente de intercambio es *un parámetro cinético que mide la capacidad de transferencia de carga, cuanto más grande sea, más sencillo será transferir carga. Su valor depende de la concentración de las especies electroactivas en el seno de la solución, de la temperatura, de la concentración de los electrolitos espectadores, del pH y de la superficie.*

Retomando la ecuación 2.18, el primer término describe la componente catódica de la corriente a cualquier sobrepotencial ($\eta = E - E_{eq}$), y el segundo término da cuenta de la contribución

anódica. Para sobrepotenciales muy negativos, la componente anódica es insignificante. En cambio a sobrepotenciales muy positivos, la componente catódica se vuelve despreciable. Así, yendo en cualquier dirección desde el E_{eq} , la magnitud de la densidad de corriente crece rápidamente debido al predominio de los sumandos exponenciales. Si las corrientes son muy grandes se entra en regiones de control mixto que para sobrepotenciales suficientemente grandes conduce a un control por transferencia de materia.

Para el ejemplo propuesto, se tiene una ecuación como la 2.18 para cada hemirreacción, con su correspondiente j_0 y potencial de equilibrio E_{eq} . Es posible quedarse sólo con la rama anódica para la hemirreacción de oxidación, y con la catódica para la hemirreacción de reducción [1, 28], si el potencial durante el proceso se encuentra suficientemente alejado del potencial de equilibrio para cada uno de los procesos:

$$j_{Ag} = j_{0Ag} \frac{C_{Ag(0,t)}}{C_{Ag}^*} e^{\frac{-\alpha_{Ag} N_{Ag} F}{RT} (E - E_{eqAg})} \quad (2.20a)$$

$$j_{O_2} = -j_{0O_2} \frac{C_{O_2(0,t)}}{C_{O_2}^*} e^{\frac{(1-\alpha_{O_2}) N_{O_2} F}{RT} (E - E_{eqO_2})} \quad (2.20b)$$

donde las ecuaciones 2.20 “a” y 2.20 “b” corresponden a los procesos de oxidación y reducción, respectivamente. Las hemirreacciones 2.17 “a” y 2.17 “b” tienen curso de manera simultánea en la superficie metálica. El principio de la conservación de la carga debe cumplirse, cualquiera sea el número de hemirreacciones que estén ocurriendo de manera simultánea en la superficie de un conductor. La velocidad total de oxidación debe ser igual a la velocidad de reducción. Dicho esto, los módulos de la corriente anódica y catódica deben ser iguales para que no se acumule carga en la superficie. Se concluye entonces que:

$$|j_{Ag}| = |j_{O_2}| = j_{corr} \quad (2.21)$$

Por otra parte, la diferencia de potencial medida respecto de un electrodo de referencia tomará el valor E_{corr} en la escala del ENH. Este potencial se lo llama potencial mixto dado que surge como consecuencia de la ocurrencia de las dos hemirreacciones. Para el ejemplo es posible encontrar una expresión analítica del E_{corr} . Si consideramos el caso particular donde los efectos de transferencia de materia pueden despreciarse, las ecuaciones 2.20 quedan:

$$j_{Ag} = j_{0Ag} e^{\frac{-\alpha_{Ag} N_{Ag} F}{RT} (E - E_{eqAg})} \quad (2.22a)$$

$$j_{O_2} = -j_{0O_2} e^{\frac{(1-\alpha_{O_2}) N_{O_2} F}{RT} (E - E_{eqO_2})} \quad (2.22b)$$

Si se reemplaza 2.22 “a” y 2.22 “b” en 2.21 y si se considera que $\alpha_{Ag} = \alpha_{O_2} = \alpha$, operando adecuadamente se obtiene:

$$E_{corr} = \frac{RT}{\alpha N_{O_2} F + (1 - \alpha) N_{Ag} F} \left\{ \frac{\alpha N_{O_2} F E_{eqO_2}}{RT} + \frac{(1 - \alpha) N_{Ag} F E_{eqAg}}{Rt} + \ln \frac{j_{0O_2}}{j_{0Ag}} \right\} \quad (2.23)$$

La figura 2.4 muestra un esquema representativo de un diagrama de Evans. En esta clase de diagramas se representa el $\ln(j)$ vs E para las hemirreacciones que constituyen el proceso faradaico. En la figura 2.4 se observa un punto donde la rama catódica para el O_2 y la rama anódica de la Ag se interceptan, el cual se encuentra marcado con las líneas punteadas en color rojo. Dicho punto corresponde al E_{corr} obtenido analíticamente por la ecuación 2.23 y a la densidad de corriente de corrosión. En este diagrama se hace visible el efecto de la densidad de corriente de intercambio. El E_{mix} es más cercano al valor de equilibrio para la Ag, debido a que la densidad de corriente de intercambio para la Ag es mayor a la del O_2 . Como la densidad de corriente de intercambio es un parámetro que depende de muchas variables, para la construcción del diagrama presentado en

la figura 2.4 se utilizaron estimaciones de este parámetro. Para j_{0O_2} se tomo como criterio que la superficie de Ag es 10 veces menos catalítica para la reacción de reducción de O_2 que el Pt [12], y se extrajo del libro de Jones el valor para el Pt [20]; mientras que la j_{0Ag} fue tomada de la cita [6]. Si bien las condiciones experimentales con las que fueron estimadas en las citas no coinciden con las correspondientes a las que se utilizaron para la construcción del diagrama de Pourbaix (Figura 2.3), es posible utilizar estos valores de densidad de corriente de intercambio para obtener información valiosa del diagrama de Evans.

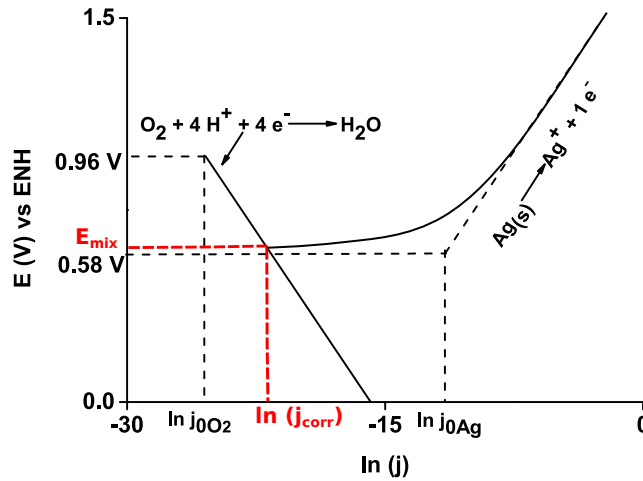


Figura 2.4: Diagrama de Evans ilustrativo para la Ag metálica y el O_2 .

Aumentar el número de reacciones que tiene curso de manera simultánea en la superficie del electrodo no modifica el análisis. Pero no será posible obtener una expresión explícita para el potencial [16]. Hasta aquí, se ignoraron los efectos de transferencia de materia, ya que no se tuvo en cuenta la polarización por la concentración en el tratamiento anterior. Esto es equivalente a decir que la densidad de de corriente límite difusional es sustancialmente más grande que la densidad de corriente obtenida considerando la transferencia de carga. Realizar esta clase de suposiciones especialmente cuando la concentración del agente oxidante es relativamente baja no es siempre correcto. Cuando la corriente se aproxima a la corriente límite, el proceso faradaico se encuentra controlado por la difusión del agente oxidante que proviene del seno de la solución. A menudo el sobrepotencial del O_2 está controlado por el agotamiento del mismo en la interfase [20], haciendo que el proceso de oxidación esté controlado difusionalmente.

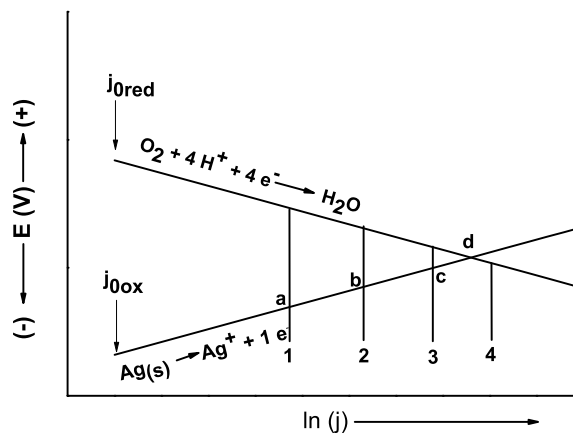


Figura 2.5: Diagrama de Evans para un sistema hipotético controlado difusionalmente.

La figura 2.5 muestra un diagrama de Evans para el sistema en la que la reacción de reducción está controlada por la transferencia de materia. Donde las rectas verticales de “1” a “4” representan las curvas controladas difusionalmente para diferentes valores de densidades de corriente límite ($j_{l1} < j_{l2} < j_{l3} < j_{l4}$). Aumentar la temperatura, la concentración en el seno de la solución y la velocidad de agitación incrementan los valores para j_l . Es decir, pasar de la curva “1” a la “3” y con ello modificar el valor del potencial mixto. El cual, inicialmente, tiene el valor del punto “a” en la figura 2.5 (cruce de la curva catódica “1” con la curva anódica); mientras que su valor final corresponde al punto “c”. Con el aumento de alguno de los 3 factores antes mencionados, es posible obtener nuevamente control por transferencia de carga (curva “4”, el punto “d”). La contribución al potencial mixto para la especie que se encuentre bajo control difusional se vuelve prácticamente independiente de la densidad de corriente de intercambio, ya que el factor que determina el potencial es la densidad de corriente límite. De cualquier manera, la posibilidad de que el sistema esté controlado difusionalmente complica el tratamiento de las ecuaciones. Las medidas de Potencial a Circuito Abierto (OCP) realizadas en este trabajo, implican la medición del potencial en función del tiempo, cuando la corriente externa es cero. Si se consideran las reacciones termodinámicamente posibles de la sección anterior (las 2.15), las hemirreacciones de reducción posibles en la superficie del electrodo son:



mientras, que las reacciones de oxidación son:



De esta manera, las medidas del OCP realizadas corresponderán a un potencial mixto originado por la combinación de estas reacciones.

2.5. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Se mencionarán brevemente los fundamentos de la técnica. Para un estudio más profundo véanse las referencias [26,37]. La espectroscopia fotoelectrónica con rayos X, conocida como XPS por su denominación en la lengua inglesa (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), tiene su origen en los inicios de los estudios del efecto fotoeléctrico, descubierto por Hertz en el año 1887 y explicado por Einstein en 1905. La técnica consiste en irradiar a la muestra con rayos X y medir la energía cinética de los electrones expulsados (fotoelectrones) por la misma. La ecuación básica que domina el proceso es

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (2.26)$$

donde E_k es la energía cinética (*kinetic energy*) del fotoelectrón emitido, E_b es la energía de enlace (*binding energy*), $h\nu$ es la energía de la radiación incidente y Φ es la función trabajo del material. Es una técnica que permite discernir los diferentes entornos químicos de un átomo determinado, permitiendo realizar un análisis cualitativo y cuantitativo. Proporciona datos confiables sobre el estado químico en la superficie; dado que, si bien los rayos x penetrarán un espesor considerable de la muestra, sólo los electrones emitidos de una región cercana a la superficie tienen alta probabilidad de emerger del material y alcanzar el nivel de vacío, para luego ser detectados. De esta manera, son los únicos que permiten extraer información. Su aplicación va desde sustancias en fase sólida, líquida e incluso hasta gaseosa y es compatible con metales, cerámicos, materiales poliméricos, etc.

2.5.1. Principios Básicos

El fenómeno que da origen a la técnica está representado en la figura 2.7, planteado para un átomo. Como se observa en la misma, un fotoelectrón es eyectado por el impacto con un fotón con $h\nu \geq E_b$. La energía cinética del electrón emitido, dado por la ecuación 2.26, dependerá además de la fuente y del nivel del electrón en el átomo. En el rango de energías empleados en esta técnica, se logra la fotoemisión de electrones internos. En ese sentido, cuando más interno es el nivel, mayor será la energía de enlace y por lo tanto menor será la energía cinética del fotoelectrón emitido (véase figura 2.6).

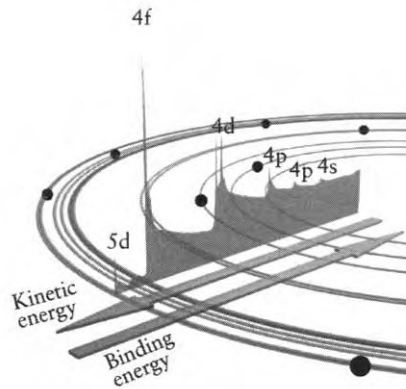


Figura 2.6: Relación entre E_k y E_b a través de un modelo atómico simplificado, extraída de la referencia 31.

En el proceso de fotoemisión se forma lo que se conoce como un hueco interno de muy corta duración, dado que los electrones más externos tienden a ocuparlo. De esta manera, se libera una cantidad de energía cuantizada a través de dos caminos posibles. Uno de ellos es la fluorescencia, proceso por el cual la energía se libera en forma de fotones con una determinada energía y que no resulta de interés en este trabajo. El segundo es la emisión Auger, donde se liberan fotoelectrones gracias a la relajación electrónica. Los picos Auger, como los picos fotoelectrónicos, se observan en el espectro fotoelectrónico y pueden utilizarse como una ayuda para la identificación de especies y estados de oxidación. Sobre todo cuando los picos principales de fotoemisión no son suficientemente sensibles al cambio del estado de oxidación,

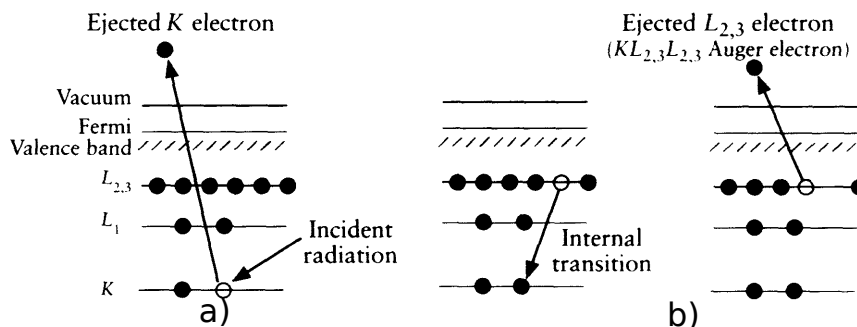


Figura 2.7: Procesos de interacción de la radiación con la materia. a) representa la fotoemisión de un fotoelectrón y en b) se muestra la emisión Auger tomada de la referencia 31.

Los procesos de fotoemisión generan carga en la superficie de los materiales, y no siempre se puede compensar la carga con una efectiva conexión a tierra. Así, aparece un efecto de desplazamiento por esta acumulación de carga. Dicho desplazamiento, debe considerarse en el análisis espectral. Típicamente se utiliza la señal del C 1s adventicio, presente en todas las superficies de preparación ex-situ, como referencia. El valor que se le asigna a esta señal es de 284,8 eV.

2.5.2. Notaciones para los picos Fotoelectrónicos

Comúnmente se utilizan dos tipos de notaciones. Los picos fotoelectrónicos principales se clasifican a través de sus números cuánticos. Las transiciones son etiquetadas normalmente de acuerdo al esquema $n l_j$. Donde n es el número cuántico principal, l corresponde al valor del momento angular orbital (s,p,d,f), y, finalmente, j corresponde al valor del momento angular total ($j+s$). En la otra notación, la notación de rayos X, el número cuántico principal está dado por K, L, M, etc. Mientras que el subíndice está referido a los posibles valores de j . La siguiente tabla [37], resume lo mencionado anteriormente, y además, muestra la relación existente entre ambas notaciones.

n	Quantum numbers			Spectroscopists' notation	X-ray notation
	l	s	j		
1	0	+ 1/2, - 1/2	1/2	1s _{1/2}	K
2	0	+ 1/2, - 1/2	1/2	2s _{1/2}	L ₁
2	1	+ 1/2	1/2	2p _{1/2}	L ₂
2	1	- 1/2	3/2	2p _{3/2}	L ₃
3	0	+ 1/2, - 1/2	1/2	3s _{1/2}	M ₁
3	1	+ 1/2	1/2	3p _{1/2}	M ₂
3	1	- 1/2	3/2	3p _{3/2}	M ₃
3	2	+ 1/2	3/2	3d _{3/2}	M ₄
3	2	- 1/2	5/2	3d _{5/2}	M ₅
					etc.

La notación de rayos X se usa habitualmente para definir transiciones Auger, mediante la identificación de los tres niveles electrónicos implicados en la transición. Por ejemplo si se extrae un electrón de 1 s_{1/2}, un electrón de 2 s_{1/2} cae para rellenar el hueco interno y como consecuencia se emite un electrón de 2 s_{1/2} la transición en esta notación de rayos X es KL₁L₁.

2.5.3. Análisis Espectral

En un espectro fotoelectrónico se grafica la intensidad (cuentas o cuentas por segundo, CPS) en función de la energía de enlace o de la energía cinética. Las señales obtenidas en este espectro son las que contienen la información del sistema. Las señales fotoelectrónicas están caracterizadas por su posición (E_b), forma e intensidad. La posición del pico, es decir, el valor de la energía de enlace, es una función de las interacciones que rodean al átomo emisor (entorno químico). Por lo que es una función del estado de oxidación y de los ligandos que rodean a este átomo. La variación en la posición del pico de acuerdo a los posibles cambios de estado de oxidación y/o enlaces, se conoce como desplazamiento químico. Los picos en la espectroscopia XPS obtenidos de un orbital con momento angular orbital nulo(s) serán singuletes, mientras con $l > 0$ serán todos dobletes. Eso es un resultado del acoplamiento espín-órbita, una interacción existente entre el momento angular orbital y el momento angular de espín. La separación entre las componentes del doblete dependen de la fuerza del acoplamiento espín-órbita. Para un determinado valor de n y l , la separación aumenta con el número atómico (Z). Mientras que para un determinado valor de Z , disminuye con un aumento de los valores de n y l . La intensidad relativa para estos dobletes depende de su población relativa, la cual está determinada por degeneración ($2j + 1$). La intensidad de la señal espectral (área de pico) es proporcional a los siguientes factores: el flujo de fotones incidentes en el área muestreada, la probabilidad de fotoemisión del nivel interno de la interacción analizada, el camino libre medio de los electrones eyectados en el material de estudio y del número de emisores por unidad de volumen analizada (concentración de la especie). En un espectro no sólo tienen lugar las señales fotoelectrónicas, sino que también se presenta un fondo de intensidad, señales debido a pérdidas plasmónicas, satélites, fenómenos Auger, entre otros.

Brevemente se mencionarán sus orígenes. En primer lugar, el fondo de intensidad se genera por colisiones inelásticas al proceso intrínseco de emisión. Cuando un electrón es eyectado desde el interior de una fase, debe recorrer una porción del material antes de emerger al vacío. De esta forma, en el trayecto pueden ocurrir pérdidas energéticas en el fotoelectrón y generarse electrones secundarios, es por ello que se observa un fondo de intensidad creciente de forma escalonada hacia mayores E_b denominado radiación de frenado (*Bremsstrahlung*). Otro efecto a tener en cuenta es que las fuentes utilizadas no son monocromáticas, es decir, no irradian una única energía. Lo hace a múltiples energías con diferentes intensidades dando origen a los satélites de la fuente. Por último, están las señales Auger. La emisión de Auger tiene una particularidad. Su E_k es independiente de la fuente utilizada (no la E_b , determinada por la ecuación 2.11). Como ya mencionó en la subsección 2.6.1, esto se aprovecha para la identificación del estado de oxidación a través de los diagramas de Wagner. Para ello, es necesario introducir un parámetro, llamado parámetro Auger (α)

$$\alpha = E_k + E_b \quad (2.27)$$

donde E_k es la energía cinética del pico Auger y E_b es la energía de enlace del pico fotoelectrónico principal. Este parámetro tiene la particularidad de ser independiente de la posible carga superficial de la muestra. En la figura 2.6 se presenta un diagrama de Wagner para el Cu. Para su construcción se dispone en un sistema de ejes ortogonales la energía de enlace de los fotoelectrones y la energía cinética de los electrones Auger. La líneas diagonales en el gráfico representan los valores de los parámetros Auger, valores que son constantes a lo largo de toda la diagonal. Los puntos de color rojo representan resultados experimentales para distintas muestras, observándose cómo se separan de acuerdo a su estado de oxidación.

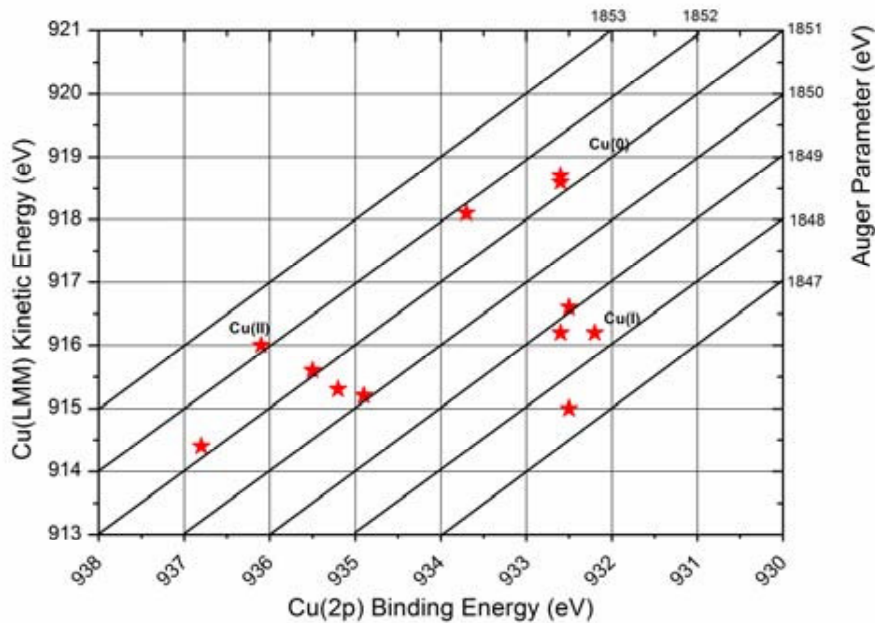


Figura 2.8: Diagrama de Wagner para el Cu tomado de la referencia 11.

Un diagrama similar se construye en la sección 4.4, utilizando datos de bibliografía y el parámetro Auger correspondiente a nanopartículas preparadas en el contexto de este trabajo.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1. Limpieza

Las técnicas que implican ultra alto vacío (UHV) o la síntesis de las nanopartículas (NPs) requieren especial atención respecto a la limpieza de los materiales empleados. Aquí, y de manera breve, se comentan las precauciones tomadas para mantener y utilizar material limpio:

- Todo el material de vidrio, y también la cubeta de cuarzo, cuando estuvo en contacto con NPs primeramente se limpió con HNO_3 . Luego el ácido se eliminó con agua destilada y finalmente se realizaron enjuagues con agua ultra pura. En caso de no estar en contacto con NPs, simplemente se los lavó con agua destilada y luego con agua ultra pura.
- Los electrodos y buzos magnéticos se limpiaron con solución piraña. Para ello se los sumergió en la misma durante unos minutos. Luego se realizaron lavados enjuagues con agua ultra pura.
- No se utilizó ningún instrumento metálico durante la manipulación de los reactivos con el objetivo de evitar contaminación.
- Los reactivos se fraccionaron y almacenaron en recipientes con silica gel, para evitar que la humedad los dañe.

En las siguientes subsecciones se detallan los materiales utilizados.

3.1.1. Agua Ultra Pura

La misma se obtuvo de un equipo comunitario del INIFTA. El agua es sometida a una serie de destilaciones y filtros de intercambio iónico con el objetivo de reducir la concentración de iones disueltos y eliminar la materia orgánica. Su calidad se comprueba por una medida de conductimetría.

3.1.2. Solución Piraña

La misma se prepara adicionándole H_2O_2 (100 volúmenes) lentamente al H_2SO_4 (98%) bajo campana y en baño de hielo, dado que la reacción es exotérmica y fumante, hasta alcanzar una relación 1:3. Luego puede almacenarse a temperatura ambiente bajo campana. Se trata de un excelente oxidante para eliminar los restos de materia orgánica remanente.

3.2. Reactivos

Reactivos	Abreviatura/Fórmula	Marca	Pureza
Ácido Nítrico	HNO_3	Anedra	69-70 %
Citrato Trisódico, Dihidrato	$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$	J.T.Backer	>99 %
Borohidruro de Sodio	$NaBH_4$	Fluka	$\geq 99\%$
Nitrato de Potasio	KNO_3	Biopack	$\geq 99\%$
Nitrato de Plata	$AgNO_3$	Sigma Aldrich	$\geq 99\%$

3.3. Uso Adecuado de los Equipos

3.3.1. Micropipetas

Para comprobar la calibración de las mismas. Se seleccionó un volumen intermedio en la escala de las pipetas, se cargaron con agua ultra pura y se pesó el líquido desalojado. Repitiendo este procedimiento 6 veces. Se consideró que la densidad del agua es 1,00 g/ml, con esto fue posible comprobar la correcta calibración.

3.3.2. Funcionamiento del electrodo de referencia

El electrodo de referencia empleado en este trabajo final es un electrodo calomel saturado. Su funcionamiento se comprobó midiendo el potencial a circuito abierto (OCP) contra un electrodo comercial.

3.3.3. Uso del Espectrofotómetro UV-Visible

Se leyó el manual del equipo, el cual menciona la posibilidad de realizar medidas con la tapa abierta del espectrofotómetro. En las figuras 3.1 “a” y “b” se muestran espectros UV-Vis medidos con la tapa cerrada y abierta respectivamente. Los espectros para ambos casos son completamente equivalentes y se concluyó que la información provista por el manual es correcta, permitiendo la adquisición de espectros con la tapa abierta. Esto permitió mantener la tapa abierta para el agregado de reactivos y agitación durante los estudios cinéticos de la sección 3.6.1.

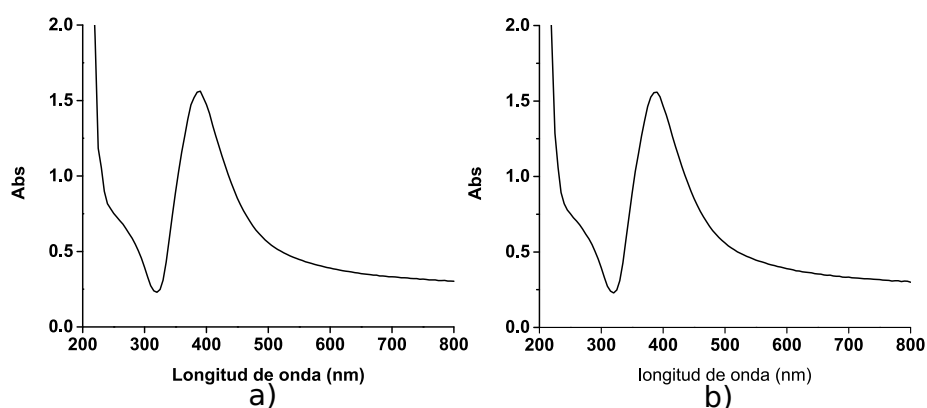


Figura 3.1: Espectros obtenidos con a) tapa cerrada y b) tapa abierta.

3.4. Método Experimental

3.4.1. Síntesis de Nanopartículas de Plata

El procedimiento requiere agregar 0,6 mL de una solución 10 mM de $NaBH_4$ (preparada a 0 °C) a 20 mL de una solución acuosa de 0,25 mM de $AgNO_3$ y citrato trisódico. Luego del agregado del agente reductor, la mezcla se agita durante 30 s para seguir el método de Murphy o 2 hs para la variante propuesta por Zamborini. Logrando de esta manera NPs de aproximadamente 4 y 10 nm respectivamente [18, 19].

Para la preparación de los 20 mL de solución se tomaron 5×10^{-3} mmoles de $AgNO_3$ 9,83 mM y citrato trisódico 0,51 mM y se los colocó en un vaso de precipitado recubierto con papel aluminio. En vista de las bajas concentraciones, se consideró que los volúmenes son aditivos, por lo que se completaron los 20 mL adicionando aproximadamente 10 mL agua ultra pura. Luego se preparó una solución 100 mM de $NaBH_4$ en baño de hielo, de la cual se tomaron 60 μ L que fueron adicionados al vaso de precipitado. A partir de aquí se agitó a 850 rpm durante 30 s para arribar al método de Murphy o durante 2 hs para obtener la variante realizada por Zamborini.

Inmediatamente después de agregar el agente reductor, la solución adquirió un color amarillo oscuro que se aclaró a medida que avanzó el tiempo. Terminada la agitación, los soles de Ag se trasvasaron a recipientes de vidrio color caramelo y se guardaron en la heladera.

3.4.2. Estudios de Cinética de Crecimiento

Se estableció como línea de base agua ultra pura. Esto se concluyó a partir de los espectros obtenidos de soluciones de citrato trisódico, $AgNO_3$ y agua ultra pura, los cuales resultaron ser casi indistinguibles en el rango espectral de medida. Para los estudios cinéticos se ajustaron las cantidades a 3 mL en una cubeta de cuarzo, teniendo en cuenta el método de Murphy. Se registró un espectro cada 30 s con un intervalo en longitud de onda de 5nm. Se tuvo que repetir el experimento, dado que de este modo los picos no se resolvieron correctamente (figura 2.1). Por tal motivo, se realizó nuevamente el experimento con ciertas modificaciones y por duplicado. Se redujo el intervalo de longitudes de onda a 1 nm y se registraron espectros en 4 etapas. En la primera, se tomaron espectros cada 15 segundos, en la segunda cada 30 segundos, en la tercera cada 1 minutos y finalmente cada 2 minutos. La agitación se realizó a través de ciclos de carga y descarga con una pipeta Pasteur.

Con el objetivo de estudiar la relación entre los picos observados en la figura 2.1, se llevó a cabo un estudio cinético reduciendo a la mitad la concentración de $AgNO_3$ y compensando con KNO_3 la fuerza iónica a las condiciones iniciales del método de Murphy. La agitación transcurrió de manera equivalente a la enunciada en el párrafo anterior.

En el trabajo de Mulvaney [36], se estudia como se modifica el comportamiento de los plasmones en función de la carga de las NPs. En ese trabajo se plantea que el BH_4^- puede transferirle electrones a las NPs y con ello modificar la posición del pico plasmónico. Para comprobar esto, se realizó un sobreagregado a las NPs luego de la síntesis y se registraron espectros en el tiempo; utilizando las mismas etapas de los estudios cinéticos.

Para el sistema con menor concentración de iones Ag^+ , fue posible realizar un estudio de estabilidad a largo plazo.

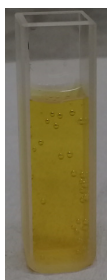


Figura 3.2: La imagen muestra una dispersión de NPs de Ag.

Con el equipo no es posible pasar, por ejemplo, de la etapa 1 de adquisición de espectros a la etapa 2 de manera automática. Necesariamente, terminada la primera; se programó manualmente la segunda. Esto generó intervalos de tiempo donde el sistema siguió evolucionando sin la posibilidad de registrar espectros. Estos intervalos no superaron el minuto. La mayoría de los estudios cinéticos necesitan un mayor número de datos al inicio del experimento, de manera de obtener muchos espectros al inicio y reducir el número al final.

3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión

Las imágenes obtenidas por esta técnica se realizaron con NPs que se sembraron en la grilla inmediatamente después de su síntesis.

Para que las micrografías sean representativas del tamaño que tienen los soles de Ag al momento al culminar la síntesis, es necesario frenar el crecimiento de las NPs. Una método que se consideró plausible para lograr este objetivo implica reducir la temperatura y diluir el sistema. Para ello, a un recipiente color caramelo se agregó un volumen conocido de agua ultra pura y se lo colocó en un baño de hielo. Luego se le adicionó una cantidad conocida de la dispersión con pipeta Pasteur. Para verificar si este procedimiento fue efectivo, se tomó una alícuota y se colectaron espectros UV-Vis. Esto pudo realizarse únicamente para la variante sintética propuesta por Murphy. Las NPs se sembraron en una grilla Tedpella 01754-F depositando varias gotas de 10-15 μl del lado de *formvar*, una capa polimérica hidrofílica transparente a los electrones que permite fijar la muestra. Para ello sobre papel se colocó la grilla, se agregó la dispersión de NPs y se dejó secar. La función del papel debajo de la grilla es absorber el exceso de material.

3.6. Estudio de potenciales a Circuito Abierto

La duración del ambiente reductor, y como lo afecta el O_2 disuelto, son importantes para obtener un buen rendimiento de conversión de iones Ag^+ en la síntesis. En base a este interrogante, se midió OCP (*open circuit potential*) en función del tiempo, utilizando un arreglo de dos electrodos para sistemas en: aire, atmósfera de N_2 y en una síntesis de NPs de Ag. Donde en los primeros dos casos se utilizaron electrodos de Ag y Pt como electrodos de trabajo, mientras que para la síntesis de NPs únicamente se utilizó un electrodo de Ag.

Para las medidas de OCP en aire en la celda electroquímica se colocaron 5×10^{-3} mmoles de citrato trisódico 0,51 mM y se completaron los 20ml con agua ultra pura. Una vez ensamblada la celda, se adicionaron 60 μL de NaBH_4 100 mM preparada a 0 °C. Se registró el potencial durante dos horas con el sistema en agitación a 600 rpm. Este experimento se hizo por duplicado para ambos electrodos, chequeando la reproducibilidad del mismo.

Para las medidas de OCP en atmósfera de N_2 el procedimiento experimental fue equivalente. Con la diferencia que se dejó burbujeando al sistema aproximadamente 40 minutos antes del agregado del agente reductor, buscando de esta manera, eliminar el O_2 disuelto. Además, se aprovechó

el burbujeo como fuente de convección forzada.

Para el estudio con NPs de Ag, a la celda electroquímica se le adicionaron 5×10^{-3} de citrato trisódico 0,51 mM, se adiciono una cantidad necesaria de agua ultra pura. Se ensambló la misma y luego se le agregaron 5×10^{-3} mmoles de $AgNO_3$ 9,83 mM. Finalmente se adicionaron $60 \mu L$ de una solución de $NaBH_4$ 100 mM preparada a $0^\circ C$ y se registró el potencial durante dos horas con el sistema en agitación a 600 rpm.

3.7. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X

Para esta técnica se utilizo una dispersión de NPS envejecidas, utilizando como sustrato una lámina Si (1 1 1) limpia, pero sin tratamiento superficial. De esta manera se evitaron interferencias en las señales de la Ag y C. La fuente utilizada para adquirir los espectros fue de Mg ($h\nu = 1253,6eV$). Para la siembra se depositaron gotas de la muestra, se las dejó secar durante 24hs. Este procedimiento se repitió dos veces para concentrar la muestra.

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

En este capítulo se presentarán los resultados experimentales y se realizará la interpretación de los mismos considerando los fundamentos teóricos expuestos en el capítulo 2.

4.1. Espectroscopia UV-Visible

El marco teórico en el que se realizan los estudios con los plasmones superficiales, en primera instancia, generó ciertas controversias. En el libro de Kreibig [22], se menciona que para NPs de tamaños menores a los 10 nm, el coeficiente de extinción (C_{ext} , véase ecuación 2.3) se vuelve prácticamente independiente del tamaño. Por otra parte, Mulvaney [36], presenta un estudio que pone en evidencia la variación del espectro plasmónico cuando se modifica la carga superficial de las NPs. Estos trabajos de alguna manera, inducen a pensar que la espectroscopia UV-Vis no es una técnica adecuada para determinar el tamaño de las NPs en el método de Murphy y la variante de Zamborini. Sin embargo Polte [30, 38], la utiliza e incluso propone un mecanismo de crecimiento (**Capítulo 2**). En lo que sigue dentro de esta sección, se realizará una interpretación de los estudios cinéticos basados en los fundamentos teóricos mencionados, y en las simulaciones teóricas para el coeficiente de extinción (C_{ext}) con el programa Mieplot (apéndice A). Bastús [3] reportó la utilización de este programa para las simulaciones en un rango muy amplio de tamaños.

Si bien no fue posible realizar una simulación de los espectros experimentales, dado que para ello se necesitan resultados muy precisos en la distribución de tamaños y en la cantidad de NPs. Sin embargo, el C_{ext} contiene toda la información necesaria para abordar una interpretación fenomenológica de los experimentos realizados.

Los gráficos en la figura 4.1 están separados en tres zonas para hacer más sencilla su interpretación. En la zona 1 se observa un hombro atribuible a las transiciones entre las bandas de conducción y de valencia. La zona 2 corresponde a la resonancia plasmónica con el campo incidente, observándose un máximo para la absorbancia (pico plasmónico). En la zona 3, generalmente se vuelve relevante la contribución de la dispersión al proceso de extinción de la radiación. A medida que el tamaño de las NPs aumenta, la dispersión adquiere mayor peso.

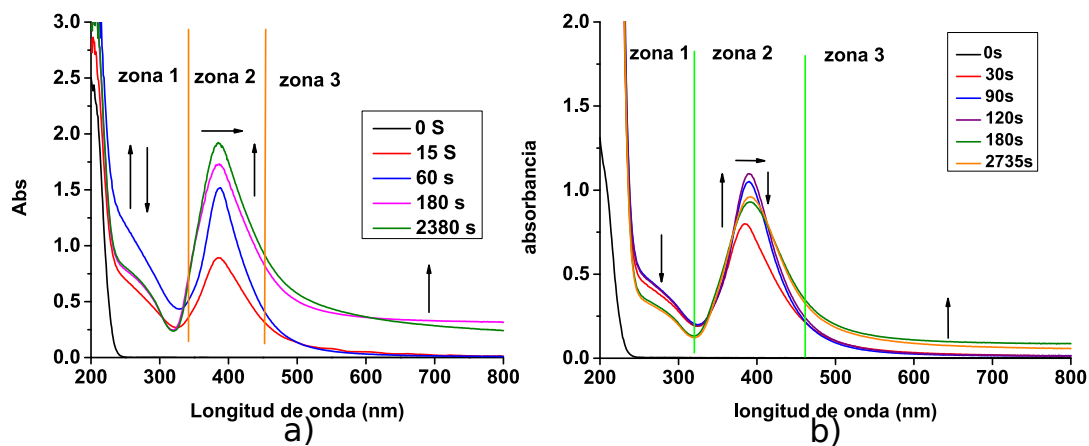


Figura 4.1: Estudios de cinética de crecimiento. En a) se presentan los resultados para las cantidades acordes al método de Murphy y b) corresponde a un estudio con la mitad de la $[Ag^+]$ utilizada en el método de Murphy.

Volviendo a la zona 2 para la figura 4.1 “a”, se observa un aumento en la absorbancia y un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda. Esto se podría explicar si se considera un aumento en la concentración de las NPs, que a vez sufren un proceso de crecimiento. La observación realizada por Mulvaney, respecto a la variación en la posición del pico plasmónico cuando se modifica la carga en las NPs, podría desestimarse. Dado que un aumento en la concentración de los electrones de conducción tiene por efecto un aumento en la fuerza restauración, y con ello, una disminución en la longitud de onda correspondiente a la resonancia plasmónica. Con lo cual, el pico debería desplazarse hacia menores longitudes de onda y no es lo que se observa experimentalmente.

Analizando con más detalle la figura 4.1 “a”, en la zona 1 inicialmente se observa un aumento en la absorbancia que luego disminuye. Esto podría explicarse si se considera que al comienzo se generan centros de nucleación que, luego de sufrir procesos de agregación, se reducen en número. Por otra parte, en la zona 3 el aumento en la absorbancia posiblemente corresponda a NPs con un tamaño mayor al esperado. Dado que para las simulaciones teóricas realizadas (apéndice A), la dispersión es despreciable incluso para NPs de 40 nm aproximadamente.

En la figura 4.1 “b”, para el hombro en la zona 1 se observa directamente una disminución en la absorbancia. Sin embargo, para este experimento se tomaron espectros cada 30 s. Por lo que quizás el aumento inicial no se detectó. En la zona 2 se registró un aumento en la absorbancia acompañado del leve desplazamiento hacia mayores longitudes onda, pero luego de esto la absorbancia disminuyó. No quedó claro el motivo que originó esta disminución, podría haber ocurrido alguna agregación más. En la zona 3 nuevamente se registró un aumento en la absorbancia y se realizó la misma interpretación que en la figura 4.1 “a”. Por cuestiones relacionadas al tiempo, este experimento no llegó a repetirse.

Con el objetivo de extraer más información de los espectros, se graficó la absorbancia correspondiente al pico plasmónico en función del tiempo. La figura 4.2 condensa esta información, y en ella se observa que aproximadamente entre los 118-150 s se alcanza un estado en el cual la absorbancia no sufre cambios apreciables para ambos experimentos. Aunque para la figura 4.2 “b” existe un máximo antes de los 150 s, el cual no está presente en el experimento correspondiente a la figura 4.2 “a”. En base a esto, se podría considerar que el mecanismo de crecimiento es similar en ambos casos, ya que para el estudio con menor concentración de iones Ag^+ podría haber tenido curso una etapa más de agregación respecto del estudio realizado siguiendo el método de Murphy.

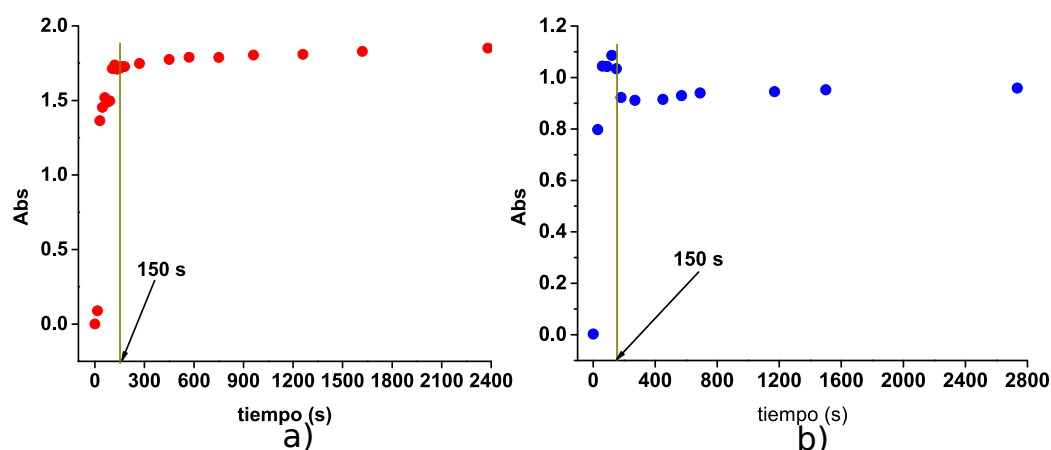


Figura 4.2: Se presenta la absorbancia del máximo en función del tiempo correspondientes a los estudios cinéticos. En a) para las cantidades de acuerdo al método de Murphy y en b) con la mitad de la $[Ag^+]$ utilizada en el método de Murphy.

Los estudios de agregado de $NaBH_4$ se realizaron para analizar la influencia de la concentración de los electrones en los espectros plasmónicos, en vista del trabajo de Mulvaney [36]. En la figura 4.3 se representan espectros que muestran las consecuencias del agregado de $NaBH_4$ sobre dispersiones de NPs previamente formadas. Los espectros en color rojo corresponden a los sobregregados del agente reductor, que si bien se midieron espectros en función del tiempo, los presentados aquí son representativos de los mismos dado que fueron equivalentes durante el experimento. Primeramente, en la figura 4.3 “a” el recuadro indica que los valores de absorbancia en esa región no son confiables, debido a la saturación del equipo. El hombro alrededor de 450 nm en esta figura para el espectro de color rojo, indica que quedaron iones de Ag^+ sin reaccionar. La presencia del mismo se comprende si se considera que frente al agregado del agente reductor los iones Ag^+ presentes alrededor de las NPs se reducen y depositan sobre las mismas. Esto hace que aumenten de tamaño y por lo tanto que se modifique la posición del pico plasmónico. Además, se observa que desaparece el hombro en el espectro de color negro. Esto indica que el sobregregado modificó la distribución de tamaños de las NPs.

El espectro en la figura 4.3 “b” revela un fenómeno similar al mencionado anteriormente, pero de otra manera. Primeramente, observamos un aumento de la absorción en la región correspondiente a las transiciones entre las bandas, lo que indica un aumento en el número de *clusters*. Por otra parte, la absorbancia en el pico plasmónico aumenta, indicando que estamos aumentando el número de partículas. En este espectro no se observa un hombro como en el de la figura 4.3 “a”. Una hipótesis plausible que justifica estas diferencias es la siguiente: en la preparación inicial, haber disminuido la concentración de iones Ag^+ produjo un menor número de partículas, y con esto la probabilidad de que los iones reducidos por el sobregregado se depositen es más baja. Es decir, predomina el proceso de formación y crecimiento de *clusters* nuevos respecto al crecimiento de las NPs ya existentes.

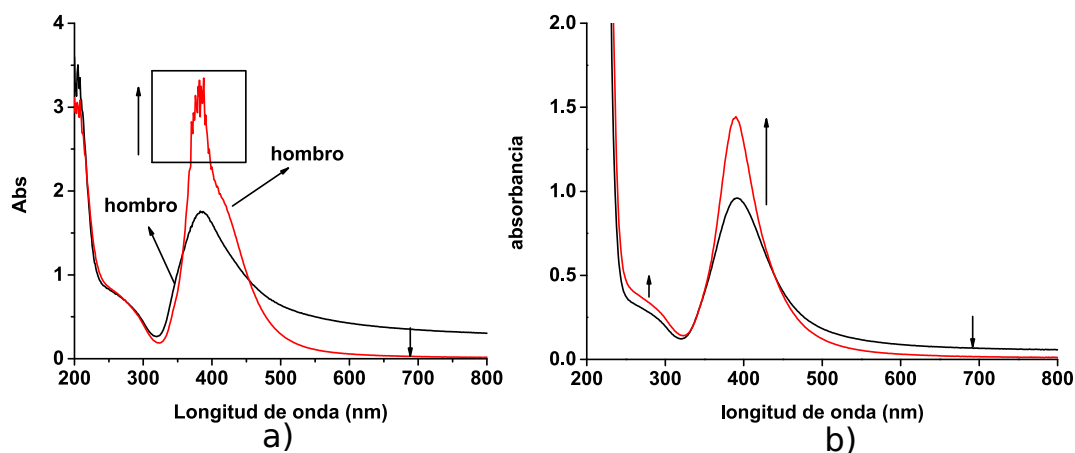


Figura 4.3: Comparación entre los espectros de las NPs correspondientes a los estudios cinéticos (color negro) después de 40 min del primer agregado de reductor; y luego de un sobreagregado de NaBH_4 (color rojo). En a) se muestra el estudio con las cantidades de acuerdo al método de Murphy y en b) para el estudio cinético con la mitad de la $[\text{Ag}^+]$ utilizada en el método de Murphy.

Sin embargo, en estos estudios se presenta un resultado desconcertante. Si sobreagregado de NaBH_4 genera nuevamente un ambiente reductor y con ello se forman o crecen NPs de Ag, en la zona 3 debería mantenerse o aumentar la absorbancia asociada a los fenómenos de dispersión. Dado que el crecimiento hace que esta contribución tenga una mayor relevancia (véase Apéndice A, simulaciones teóricas). Experimentalmente esto no ocurrió, para ambos estudios se observó que la absorbancia en esa región disminuyó.

Para despejar estas dudas se requieren técnicas que permitan de manera explícita, medir experimentalmente el tamaño de la NPs, por ejemplo *Small Angle X-Ray Scattering*. Además, se requieren hacer más estudios para analizar adecuadamente como varía la concentración de electrones en un ambiente reductor, analizar como varía la función dieléctrica del medio durante la síntesis. Experimentos que escapan de los objetivos planteados para este trabajo.

Finalmente, la figura 4.4 expone un estudio de estabilidad coloidal. A medida que transcurre el tiempo, la posición del pico plasmónico se desplaza hacia mayores λ y disminuye su valor de absorbancia. El hombro correspondiente a las transiciones entre las bandas también disminuye. Sin embargo no se han estudiado con profundidad los factores que influyen en la estabilidad del coloide.

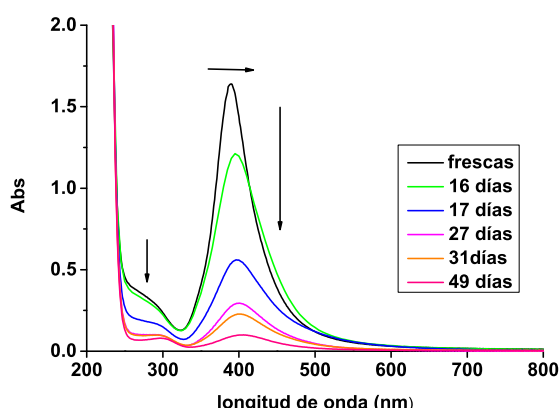


Figura 4.4: Estudio de estabilidad a 4 °C en soluciones oxigenadas para una dispersión de NPs preparadas con la mitad de la concentración de iones Ag^+ establecido en el método de Murphy.

4.2. Microscopia Electrónica de transmisión

La técnica se utilizó para obtener información acerca del tamaño y la distribución de tamaños en el método de Murphy y la variante de Zamborini. Para ambas muestras se adquirieron imágenes en distintas regiones de las grillas. En la figuras 4.3 se presentan los resultados obtenidos por esta técnica, donde las imágenes son representativas de la muestra. En “a” se observan NPs con tamaños similares, mientras que en “b” se tiene una NPs central de unos 15 nm aproximadamente rodeada de otras más pequeñas.

Se consideró que esto podría ser una consecuencia de la maduración electroquímica de Ostwald (*Electrochemical Ostwald Ripening*) [32], pero finalmente se descartó esa hipótesis dado que la parte hidrofílica de la grilla (*Formvar*), donde se depositaron las NPs, no es conductora. Aunque no se descarta que pueda existir maduración de Ostwald (*Ostwald Ripening*) cuando estaban en la solución [5]. Las imágenes obtenidas, puede que no sean representativas del tamaño de las NPs al momento de la síntesis por diversos motivos. El primero implica el procedimiento experimental realizado para frenar el crecimiento, donde no existe evidencia experimental que confirme que el mismo fue efectivo. El segundo está relacionado con el lapso de tiempo entre la siembra y la medida, el mismo fue de una semana. Finalmente, con esta técnica se produce daño por radiación, ya que los electrones impactan con una gran energía [10, 14].

No es posible analizar la distribución de tamaños ya que las muestras quedaron muy diluidas. Como no es una técnica de fácil acceso, no se ha podido repetir el experimento. Para estudios futuros, debe analizarse cuales son las diluciones y las grillas correctas para una adquirir una buena imagen.

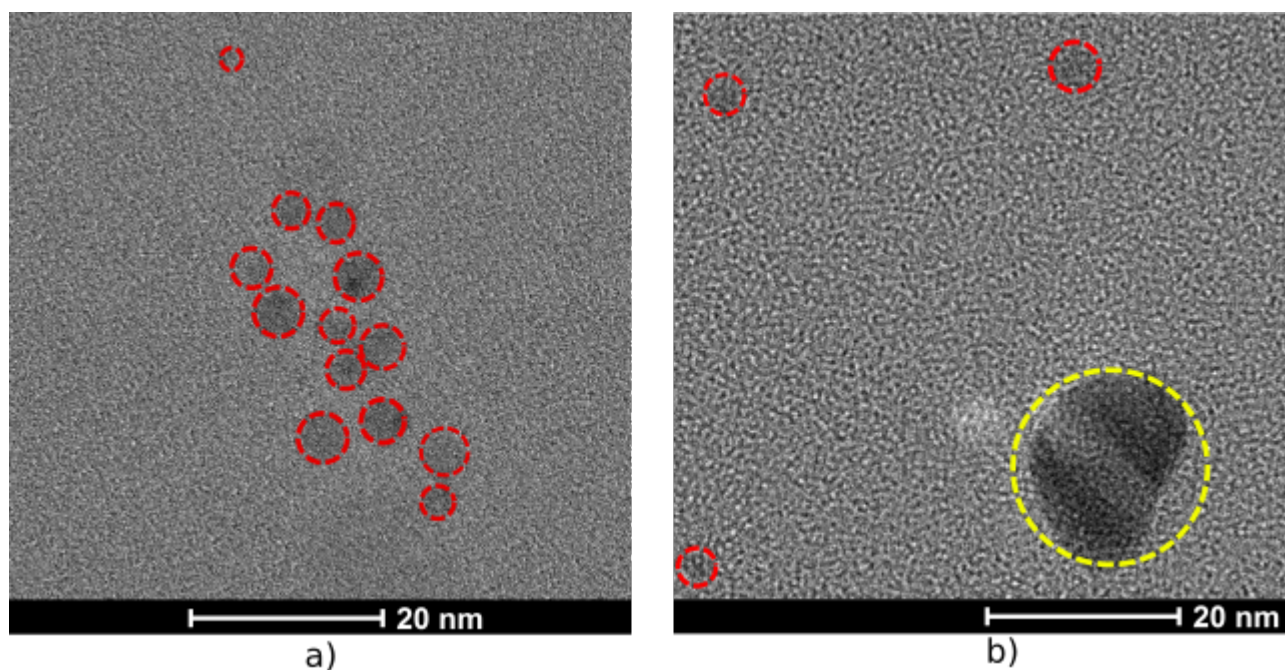


Figura 4.5: a) imagen de NPs de Ag por el método de Murphy y b) Imagen de NPs de Ag de acuerdo a la variante realizada por Zamborini. Las circunferencias en trazo discontinuo encierran NPs de 4-8 nm (color rojo) y aproximadamente 15 nm (color amarillo).

4.3. Potenciales a Circuito Abierto

En las secciones anteriores se discutió el mecanismo de crecimiento y si factiblemente se obtuvieron NPs con el tamaño deseado. Sin embargo, con ellas no se extrajo información sobre las reacciones químicas que tienen curso durante la síntesis. Es por ello que se realizaron medidas del potencial a circuito abierto (OCP), partiendo del sistema más sencillo al más complicado.

Retomando lo discutido en el capítulo 2, en caso de tener más de una reacción en la superficie del electrodo, se estará en presencia de un potencial mixto [16]. Así, el OCP medido tiene aportes de todas las especies participantes del proceso faradaico. Dado que esta técnica requiere que la densidad de corriente externa sea nula, la condición que se debe cumplir es [28]:

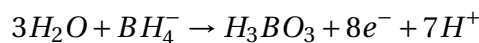
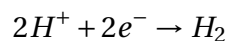
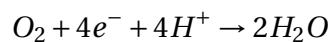
$$\sum_{k=1}^N |j_{rk}| = \sum_{t=1}^M |j_{at}| \quad (4.1)$$

donde $|j_{rk}|$ y $|j_{at}|$ son los módulos para las densidades de corriente para k-ésima y t-ésima hemirreacción de reducción y oxidación, respectivamente. Las cuales se pueden expresar como [1, 28]:

$$|j_{at}| = j_{0at} \left(1 - \frac{j_{at}}{j_{lat}}\right) e^{-\frac{\alpha_{at} N_{at} F}{RT} (E - E_{eqat})} \quad (4.2a)$$

$$|j_{rk}| = j_{0rk} \left(1 - \frac{j_{rk}}{j_{lrk}}\right) e^{\frac{(1-\alpha_{rk}) N_{rk} F}{RT} (E - E_{eqrk})} \quad (4.2b)$$

donde j_{lrk} y j_{lat} son las densidades de corrientes límites para las k-ésima y t-ésima especie que se reduce y oxida, respectivamente. El OCP podría obtenerse algebraicamente si puede despejarse o mediante ajustes numéricos al introducir las ecuaciones 4.2 en 4.1, si se conocen todos los parámetros. Por otra parte, la densidad de corriente para el O_2 disuelto normalmente está controlada por difusión [20], contribuyendo a la densidad de corriente de reducción con una constante. De cualquier manera, los valores para las densidades de corriente de intercambio y la densidad de corriente límite para el O_2 en las condiciones experimentales no se conocen con detalle suficiente. Por ello, se realizó una interpretación cualitativa de los resultados. En la figura 4.6 se muestran las medidas de OCP en función del tiempo en atmósfera de N_2 , para un electrodo de Ag en “a” y para un electrodo de Pt en “b”. En estas medidas la celda contenía citrato trisódico y BH_4^- acorde al método de Murphy. Dentro de la figura “a” se encuentra un diagrama de Evans esquemático, el cual contiene los potenciales de equilibrio respecto al electrodo de calomel saturado para un pH igual a 5.6, valor correspondiente al agua en presencia de CO_2 proveniente del aire. En la figura 4.6 “b” las líneas punteadas corresponden a $E_{eq_{H^+/H_2}}$ (-571 mV) y $E_{eq_{BH_4^-/H_3BO_3}}$ (-1001 mV). Las posibles reacciones, de acuerdo a lo que se mencionó en el capítulo 2, son:



En estas condiciones es visible que para ambos electrodos, el OCP está acotado por $E_{eq_{H^+/H_2}}$ y $E_{eq_{BH_4^-/H_3BO_3}}$. Dada la baja solubilidad del O_2 , alrededor de 8 ppm a temperatura ambiente [20], el burbujeo de N_2 tiene por efecto desplazar al O_2 reduciendo aún más su concentración. Así, es posible excluir a la hemirreacción de reducción del O_2 y la hemirreacción de oxidación de la Ag (cuando se utilizó la Ag como electrodo de trabajo), quedando únicamente la reducción de los iones hidrógeno y la oxidación del BH_4^- .

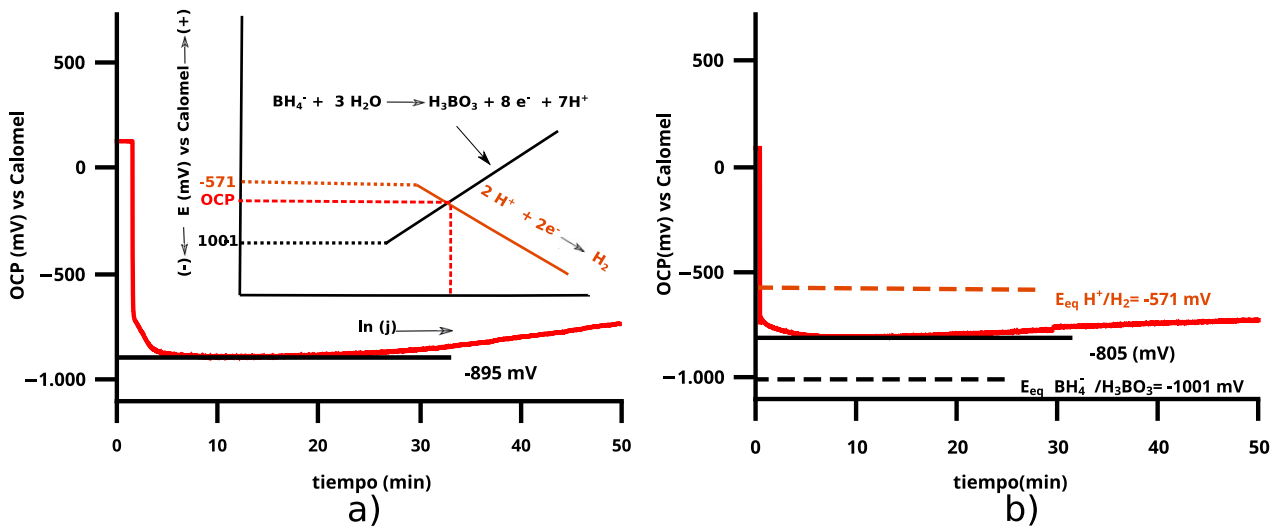


Figura 4.6: Medidas del potencial a circuito abierto para, a) electrodo de Ag y b) electrodo de Pt en atmósfera de N_2 .

En este caso simple es posible despejar el potencial.

$$E_{OCP} = \frac{RT}{\alpha N_{H^+} F + (1 - \alpha) N_{BH_4^-} F} \left\{ \frac{\alpha N_{H^+} F E_{eqH^+}}{RT} + \frac{(1 - \alpha) N_{BH_4^-} F E_{eqBH_4^-}}{RT} + \ln \frac{j_{0H^+}}{j_{0BH_4^-}} \right\} \quad (4.3)$$

El efecto que tiene la densidad de corriente de intercambio es desplazar las curvas de Tafel en el sentido horizontal. Esto es importante dado que la especie tenga valores más altos para este parámetro, hará que el OCP esté más cerca de su E_{eq} . Se tomó como criterio que j_{0H^+} y $j_{0BH_4^-}$ tiene valores más grandes para el electrodo de Pt [9, 20], dado que los parámetros en estas condiciones experimentales se desconocen en detalle. Independientemente de esto, la relación entre las densidades de corriente de intercambio de la ecuación 4.3 es el "parámetro" del cual se debe extraer la información. Tomando las medidas realizadas para el electrodo de Ag (véase figura 4.6 "a") se concluyó que si las densidades de corriente de intercambio fuesen iguales, los valores iniciales del OCP deberían ser equidistantes de los E_{eq} (-786 mV). Sin embargo, se observa que el OCP es más cercano al $E_{eqBH_4^-}$, por lo que la relación entre las densidades de corriente de intercambio ($j_{0H^+} / j_{0BH_4^-}$) en la ecuación 4.3 es menor que 1. Haciendo un análisis equivalente para el electrodo de Pt (véase figura 4.6 "b") se concluyó que las densidades de corriente en este electrodo son más parecidas, dado que el OCP medido inicialmente está próximo a los -786 mV. Se puede concluir que el electrodo de Ag es más adecuado para estudiar la duración del BH_4^- en el sistema, ya que $j_{0BH_4^-} > j_{0H^+}$ y las medidas OCP son más sensibles a la presencia del agente reductor.

En las medidas de OCP en aire, ya no es posible desprestigiar la reducción del O_2 como reacción catódica. En la figura 4.7 se muestran los resultados para estas medidas. En "a" se utilizó Ag como electrodo de trabajo y en "b" Pt. Además, dentro de la figura 4.7 "a" las líneas punteadas corresponden a los potenciales de equilibrio y en "b" se muestra un diagrama Evans esquemático. Utilizando la ecuación 4.1 se tiene:

$$|j_{IO_2}| + |j_{H^+}| = |j_{BH_4^-}| \quad (4.4)$$

A partir los resultados presentados en la figura 4.7 se observa que el OCP es más alto que el E_{eqH^+}/H_2 , por lo que la reducción de los iones H^+ no contribuirá significativamente. Sin embargo el OCP es suficientemente negativo para reducir las especies de Ag^+ . La presencia del O_2 es muy importante, ya que el OCP es mucho mayor respecto al observado en atmósfera de N_2 .

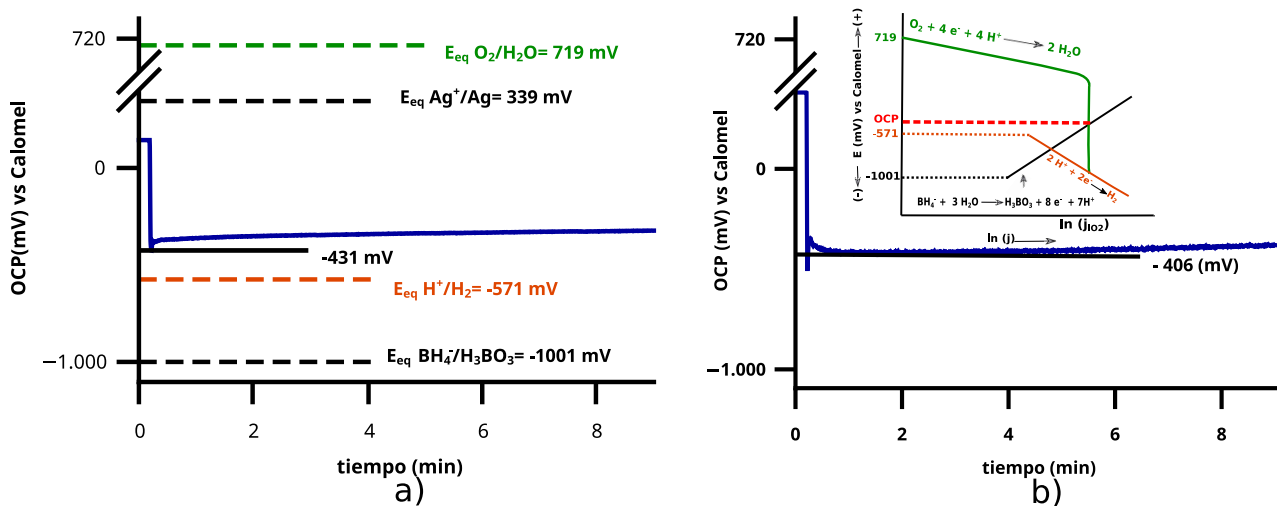
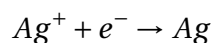
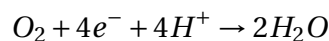


Figura 4.7: Medidas del potencial a circuito abierto para, a) electrodo de Ag y b) electrodo de Pt en atmósfera de aire.

En presencia de oxígeno la duración de ambiente reductor es menor, y con ello puede disminuir la cantidad de Ag^+ reducida. Por lo que eliminar el O_2 podría mejorar la síntesis, dado que tal vez permita aumentar el rendimiento de conversión de iones Ag^+ . Además, el potencial reversible Ag^+/Ag de las NPs es una función del tamaño [34]. Esta dependencia tiene por efecto reducir la zona de estabilidad para Ag en el diagrama de Pourbaix. Por lo que la presencia del O_2 podría oxidar la Ag y con ello disminuir la duración del coloide o generar una capa de óxido que modifique las propiedades de las NPs.

Por último, la figura 4.8 muestra los resultados obtenidos de la medida de OCP durante la síntesis de NPs de Ag, utilizando un electrodo de Ag en aire. Se puede ver que el valor mínimo es de -439 mV, resultado similar al obtenido anteriormente. Se observa que el ambiente reductor tiene muy corta duración. Esto podría explicarse considerando que la oxidación del BH_4^- ocurre también sobre la superficie de las NPs [36], sumado a las 3 hemirreacciones de reducción que tienen curso:



Lo que haría que el BH_4^- se agote más rápidamente. Esto es particularmente importante dado que las NPs tienen una alta relación área-volumen.

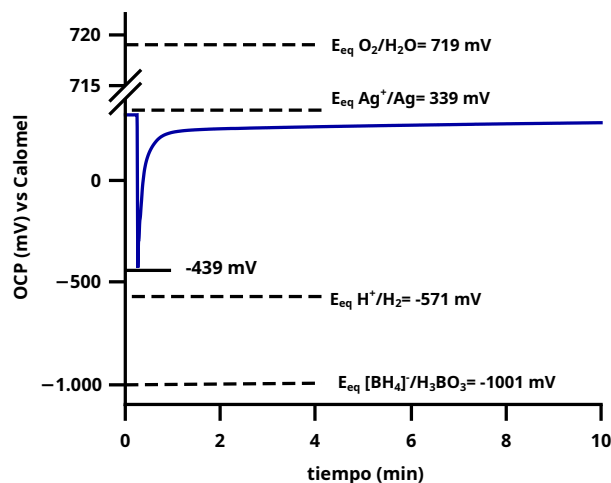


Figura 4.8: OCP en función del tiempo para la síntesis de NPs utilizando Ag como electrodo de trabajo.

Sería interesante estudiar la síntesis de NPs de Ag en soluciones saturadas en N_2 o Ar, con el objetivo de evaluar la influencia del O_2 en esas condiciones.

Por lo mencionado hasta aquí, se pueden plantear hipótesis que tal vez permitan mejorar la síntesis. Las reacciones de reducción del oxígeno y de reducción de los iones hidrógeno no son deseadas. Si se encontrara un método que las excluya o minimice su influencia podría darse una considerable mejora. La reducción del O_2 podría minimizarse utilizando durante la síntesis atmósferas de N_2 o Ar. Por otra parte, si se quiere minimizar la influencia de la reducción de los protones podría aumentarse el pH, esto tiene por efecto reducir la $[H^+]$ y con ello la densidad de corriente intercambio. Además, las soluciones de $NaBH_4$ son más estables en medio alcalino [8]. Podría evaluarse la posibilidad de la utilización de una solución amortiguadora en pH alcalinos, analizando las concentraciones adecuadamente para no favorecer la agregación de los coloides.

4.4. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

Como se adelantó en el Capítulo 3, se estudió una muestra de NPs de Ag mediante XPS. La muestra se sintetizó mediante el método de Murphy, se conservó en suspensión acuosa en la heladera una semana y fue sembrada sobre un sustrato de Si(111). Debe tenerse en cuenta, que la esta dispersión podría no ser representativa del sistema ni bien culminada la síntesis, dado que en el tiempo de almacenaje los procesos de degradación podrían haber modificado el sol de Ag.

En la figura 4.9 se muestra el espectro de exploración corregido por carga usando la señal del C 1s para la muestra, señal que se utilizó para corregir todos los ajustes. Los elementos reconocidos en los espectros, cuyas señales se destacan, fueron Ag, O, C, N, Na, Si y S. Sin embargo, no se esperaba encontrar S en la muestra, dado que no forma parte de ningún reactivo. Su presencia puede estar relacionada con una mala limpieza en el material volumétrico. Material que pudo haber estado en contacto con solución piranha, empleada en la limpieza de los electrodos. Si bien el Si no se empleó como reactivo, sus presencia está justificada, dado que el sustrato donde se depositaron las NPs fue de Si (111).

En este trabajo los ajustes se realizaron utilizando dos tipos líneas de base: lineales y Shirley. Se colocó el menor número de picos de manera tal que sus contribuciones ajusten los datos que componen a la señal, minimizando, el valor de la función χ^2 con el programa.

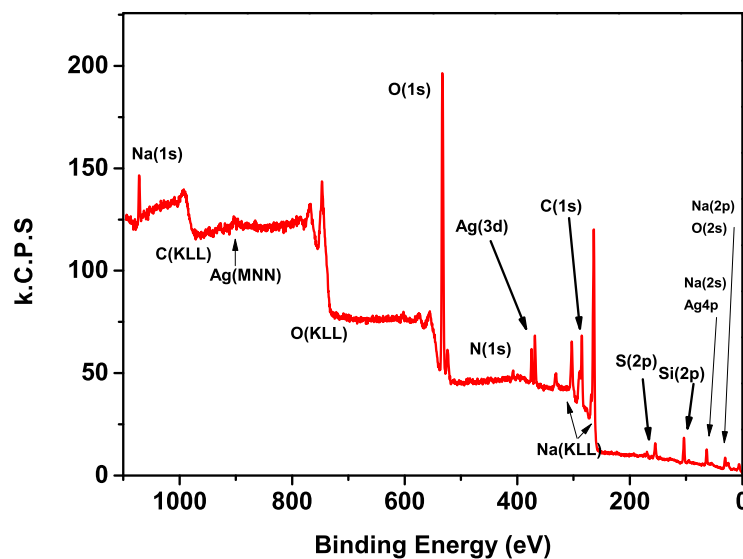


Figura 4.9: Espectro fotoelectrónico de las NPs de Ag.

La tabla 4.1 resume los resultados del análisis elemental. En ella se presentan los elementos analizados, los porcentajes obtenidos para dichas especies; mientras que en las columnas siguientes, se presenta la composición relativa a una especie particular. La tabla permite, por ejemplo, establecer que las condiciones de limpieza no fueron las apropiadas, dado que la relación entre el S y la Ag es 0,58. Esta relación no es despreciable y podría interferir en el análisis. Ya que si quedaron restos de iones Ag^+ sin reaccionar, podrían formarse precipitados sobre la superficie de las nanopartículas [29].

No se encontró B en la muestra, siendo el ácido bórico un subproducto de la síntesis. Como se mencionó, la técnica es útil para analizar superficies; en ese sentido las especies de B podrían tener una menor afinidad por la Ag respecto a la existente en el ión citrato. Lo que explicaría el resultado experimental.

Elementos	Porcentaje	x/Ag 3d	x/C 1s	x/N 1s	x/Na 1s	x/O 1s	x/S 2p	x/Si 2p
Ag 3d	1,50	1	0,04	7,48	0,65	0,03	1,73	0,15
C 1s	42,39	28,42	1	212	18,50	0,99	49,08	4,34
N 1s	0,20	0,13	0,00	1	0,09	0,00	0,23	0,02
Na 1s	2,29	1,53	0,05	11,46	1	0,05	2,65	0,23
O 1s	43,00	28,74	1,01	215,01	18,76	1	49,78	4,41
S 2p	0,86	0,58	0,02	4,32	0,38	0,02	1	0,09
Si 2p	9,66	6,52	0,23	48,80	4,26	0,23	11,30	1

Tabla 4.1: Resultados del análisis elemental para una muestra de NPs envejecidas.

En la tabla puede observarse que la relación entre el Na y el N es 11.46. De acuerdo a los cálculos estequiométricos el valor debería dar 3,50, considerando al $AgNO_3$ como la única fuente de iones nitrato, mientras que los iones Na^+ provienen del citrato trisódico y el $NaBH_4$. Dado que estos iones son espectadores, una afinidad mayor de los iones Na^+ por la superficie podría explicar la relación observada experimentalmente. Mikhlin [25], propone una competencia entre los iones alcalinos y la superficie metálica por los iones citrato.

Para intentar obtener más información sobre el sistema se tomaron espectros de alta resolución de la Ag 3d, O 1s, C 1s y el Auger de la Ag. La información necesaria para los ajustes se extrajo del *Handbook* o desde el *NIST, X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*. En la figura 4.10 se muestra el ajuste realizado para el espectro de la Ag 3d, tomado con una energía de paso de 20 eV. Es posible apreciar que está compuesto por las señales del doblete, separadas por 6 eV (NIST). A menores energías de enlace se observan las señales de los picos satélites debido a que la fuente no monocromática.

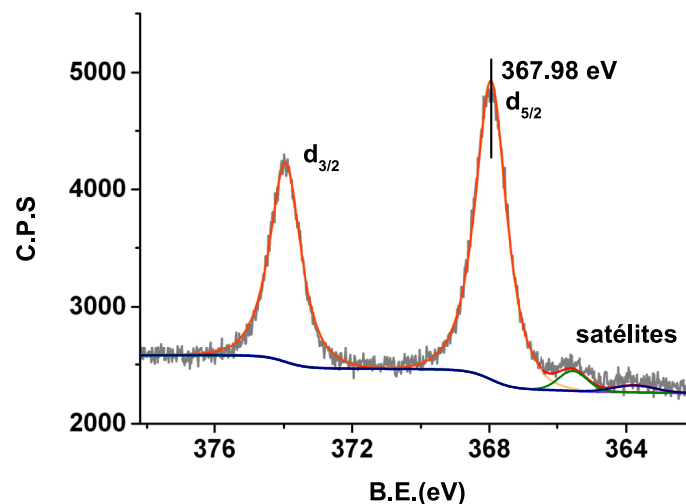


Figura 4.10: Espectro para la Ag 3d tomado con una energía de paso de 20eV.

En la figura 4.11 se presentan los ajustes realizados para el C 1s y el O 1s. Dado que se realizó una sola medida no fue posible hacer una justificación rigurosa de las señales obtenidas en la deconvolución de los espectros. Sin embargo, es pertinente mencionar que se utilizó como criterio el menor número de señales que ajusten los datos experimentales, dentro de la resolución lograda, y que permitiera inferir las especies químicas que podrían originar esas señales. En el espectro del O 1s, se necesitaron dos componentes para ajuste. La componente en color naranja presenta un máximo en 531,40 eV. Tanto el SO_4^{-2} , Ag_2O y SiO_2 le corresponden valores de E_b en ese valor. Sin embargo, dada el área de la componente, y considerando los resultados de composición elemental, podría atribuirse este pico a óxidos de silicio provenientes del sustrato. La componente en color verde tiene diversas contribuciones, H_2O , los oxígenos del citrato y los HCO_3^- o CO_3^{-2} provenientes de los equilibrios del CO_2 disuelto.

Para el espectro del C 1s, se necesitaron 5 componentes para ajustar el espectro. La componente violeta se le asigna al carbono adventicio [25, 26], mientras que la componente color verde le corresponde normalmente al carbono de los grupos carboxilos. El inconveniente surge con la componente de color azul, que tiene su máximo en 290,46 eV. Para explicar esta componente en primera instancia se consideró que estaba originada por una carga parcial. Esto resultó ser inconsistente, ya que debería observarse en el espectro del O 1s señales con valores más altos de energía de enlace. De manera que, podría atribuirse la componente azul, al carbono de un HCO_3^- o CO_3^{-2} que si tienen señales en ese orden de energías (NIST). Las componentes restantes por justificar corresponden a los picos satélites de la fuente.

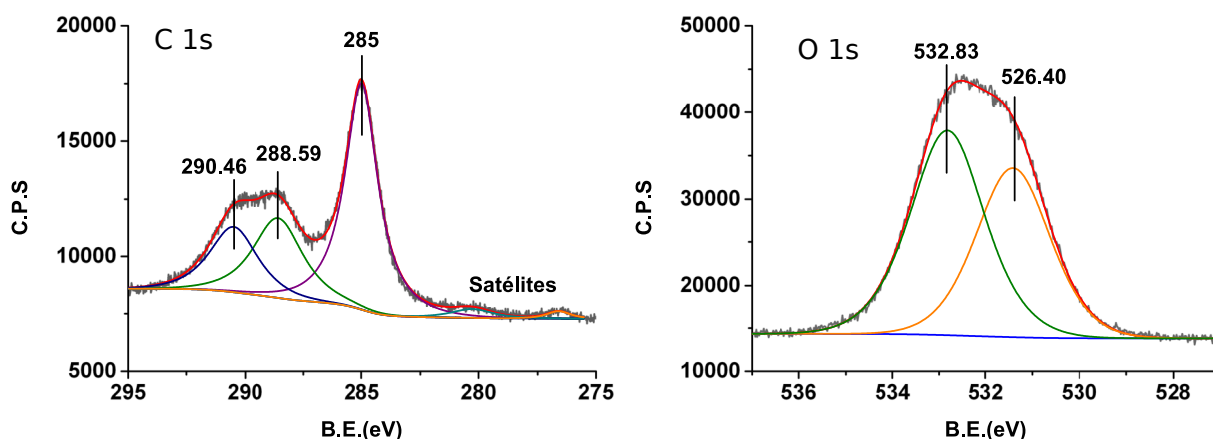


Figura 4.11: Espectros fotoelectrónicos para el C 1s y el O 1s con una energía de paso de 10 eV.

Mikhlin [25], propone que el O_2 disuelto podría descomponer el citrato a través de una reacción rédox. Si esto fuese así, podrían originarse especies de carbono con un entorno químico apropiado para generar la señal de la componente azul. Sin embargo, para obtener certezas acerca de lo mencionado aquí, se deben realizar más experimentos.

Existen casos donde el pico fotoelectrónico principal no es lo suficientemente sensible al estado de oxidación, como para generar corrimientos químicos apreciables (por ejemplo 3d de la Ag). Para obtener información acerca del estado de oxidación, se realizó un diagrama de Wagner (véase figura 4.13). Para utilizar este diagrama se necesitó ajustar la señal Auger de la Ag. En tal ajuste se consideró únicamente las dos componentes mayoritarias [33]. En La figura 4.12 se muestra el ajuste realizado, donde la componente en color verde corresponde al proceso Auger $M_4N_{4,5}N_{4,5}$, mientras que la componente en amarillo corresponde a $M_5N_{4,5}N_{4,5}$.

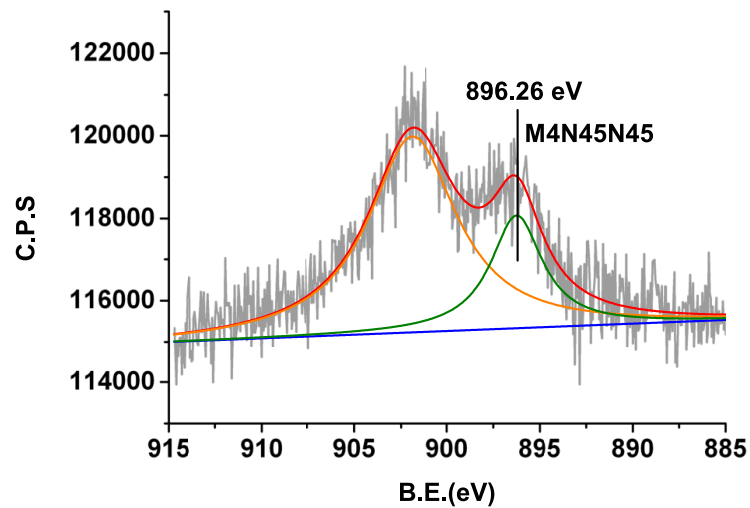


Figura 4.12: Espectro Auger con las transiciones mayoritarias.

Para la construcción del diagrama de Wagner se utilizaron datos extraídos del NIST, se utilizó el pico 3d_{5/2} para la energía de enlace y el proceso Auger M4N45N45 para la energía cinética. Las especies químicas que se presentan en el mismo son las que posiblemente pueda tener la muestra de acuerdo a las condiciones experimentales de trabajo y lo que se reportó en el análisis elemental.

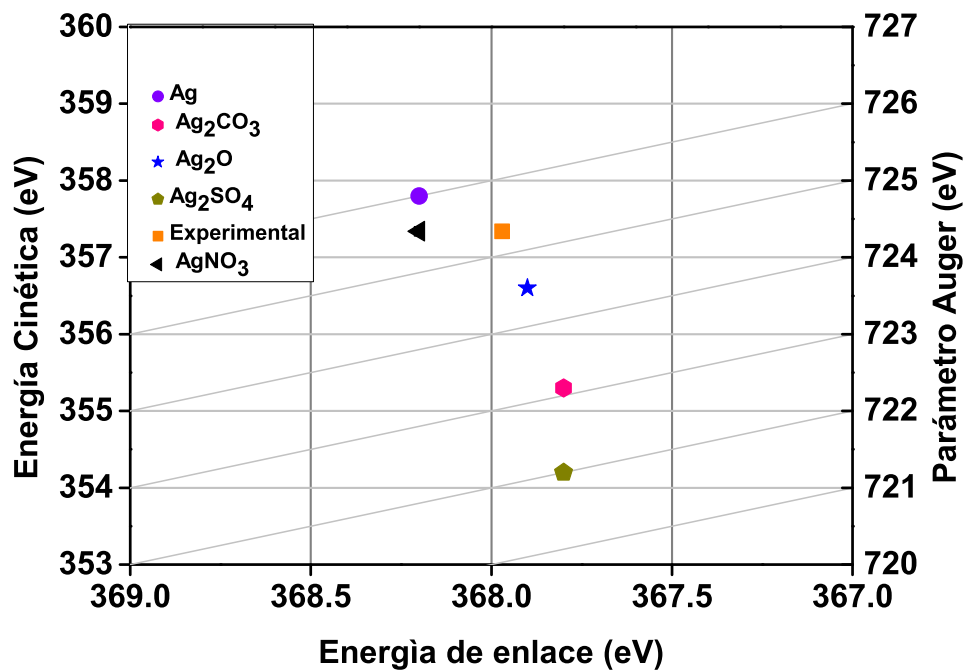


Figura 4.13: Diagrama de Wagner para Ag.

El resultado experimental, punto de color naranja en la figura 4.13, cae entre los valores de Ag y Ag_2O . En base a esto, se puede concluir que existe un núcleo de Ag, mientras que en la interfase de las NPs se encuentra Ag^+ . No es posible establecer si es del óxido, o en realidad es Ag que quedó sin reaccionar en la síntesis.

Capítulo 5

Conclusiones

El objetivo esencial de este trabajo fue contribuir a la formación y consolidación de un trabajo académico, haciendo énfasis en aspectos teóricos y experimentales. Esto se cumplió, dado que se han tenido que superar dificultades teóricas y experimentales cotidianas que contribuyen enormemente a la formación académica: la búsqueda bibliográfica, el diseño de los experimentos, ordenarse de acuerdo al tiempo necesario para cada técnica, la limpieza del material, conectar el trabajo cotidiano con las técnicas que no son de gran disponibilidad en el laboratorio, etc. Tener en cuenta estos factores son esenciales para el desarrollo de un trabajo de investigación y son aspectos que no se hacen visibles en otras materias de grado.

Las conclusiones en relación a los objetivos específicos requiere un desarrollo por separado: la síntesis de NPs por métodos químicos, el crecimiento de las NPs a través del UV-Vis, el análisis estadístico en las imágenes de microscopia electrónica de transmisión, la influencia del O_2 disuelto en la síntesis, y los ajustes de los espectros fotoelectrónicos.

Se logró la síntesis de las NPs por ambos métodos sintéticos. Aunque quedan muchos aspectos por evaluar, por ejemplo, el pH adecuado para realizar la síntesis y las condiciones de agitación. Se conoce que las soluciones de $NaBH_4$ son más estables en medio alcalino, por lo que realizar la síntesis en este medio podría mejorar la conversión de los iones Ag^+ a Ag. En cuanto a la agitación, la misma se necesita para lograr una distribución relativamente homogénea de los reactivos durante la síntesis. Aunque, también puede contribuir al agregado de las NPs. Encontrar la condición de compromiso podría mejorar el rendimiento de conversión de los reactivos sin favorecer el agregado.

Los estudios de crecimiento por UV-Vis sugieren al menos dos etapas de crecimiento. Aunque esto ya ha sido mencionado en diferentes trabajos, los resultados experimentales apoyan los resultados obtenidos por otros autores. Aunque se tiene que tener precaución con esto, dado que el estudio de crecimiento se realizó en una cubeta de cuarzo. Con condiciones reológicas muy diferentes a la que se tienen en las síntesis establecidas en los métodos de Murphy y Zamborini. Otro aporte importante es la incorporación de las simulaciones teóricas de los coeficientes de extinción. Si bien no se tuvo en cuenta el efecto del agente protector, contribuyeron a la interpretación de los resultados experimentales de UV-Vis. Sin embargo, quedan aspectos a mejorar al respecto; se debe estudiar en detalle el funcionamiento del programa para comprender las limitaciones del mismo o la confiabilidad que tienen los resultados que aporta. Pero sin dudas contribuyeron a una discusión científica más profunda, dado que permitieron complementar los conceptos teóricos desarrollados en el capítulo 2, con el valor agregado de que no se estaban realizando simulaciones teóricas en el laboratorio.

Los resultados obtenidos por microscopia electrónica de transmisión permitieron comprobar que los tamaños de las NPs estaban dentro del rango de tamaños que se esperaba. Sin embargo, los resultados también revelaron que la siembra no fue la adecuada. En las grillas quedó un poco material, por lo que no fue posible realizar un estudio de la distribución de tamaños. El que permi-

tiría, por ejemplo, mejorar la calidad de las simulaciones teóricas. Se tienen que realizar estudios para establecer cuales son las grillas adecuadas, y cuales son las diluciones apropiadas a la hora de la siembra.

Las medidas de OCP revelaron que el ambiente reductor se modifica considerablemente en presencia de O_2 , ambiente necesario para un buen rendimiento de conversión de los reactivos. Además es posible que el O_2 oxide a la Ag de las NPs, por lo que también afecta la estabilidad de las mismas. De esta manera, es necesario evaluar el diseño experimental con el objeto de eliminarlo, por ejemplo, trabajando en una caja de guantes con atmósfera de Ar. Cabe destacar, que los conceptos teóricos necesarios para interpretar los resultados experimentales no se tratan comúnmente en los cursos de grado regulares. Por lo que contribuyeron considerablemente en la formación académica.

Los espectros fotoelectrónicos medidos han podido ajustarse satisfactoriamente permitiendo justificar las especies químicas presentes durante la síntesis de NPs de Ag, y el proceso de toma de muestra de las mismas sobre un sustrato de Si(111). La mayor parte de este trabajo involucró el criterio ya mencionado de menor número de señales que ajusten los datos experimentales, dentro de la resolución lograda, y que permita inferir las especies químicas presentes. Dichas especies, como se ha mencionado, se encuentran como posibles, pero para inferir mayor información de esta técnica serían necesarias más experiencias, cambiando el sustrato y realizando sucesivos lavados y repeticiones. De esta manera se podría conocer con mayor exactitud las especies involucradas en la interfase analizada. Asimismo, la información obtenida para las especies de Ag en el material preparado indican la presencia de Ag metálica y de Ag^+ lo que está muy de acuerdo con la bibliografía que postula la estructura de la NP de Ag como un núcleo de Ag metálica rodeado de una capa que contiene Ag_2O (Ag^+). Si bien no se ha podido establecer esta especie en concreto, se procesó la información espectral disponible para valorar otras posibilidades.

Apéndice A

Simulaciones Teóricas.

Aquí se presentan las simulaciones teóricas para los coeficientes de extinción utilizando el programa Mieplot. Si bien no se ha profundizado en el funcionamiento del programa, Bastús [3] lo ha utilizado como apoyo en una publicación. En ese sentido, las simulaciones tienen por objetivo contribuir a la interpretación de los resultados experimentales dentro del modelo de Mie-Drude, aprovechando que el C_{ext} es una variable intensiva. En la figura A.1 se presentan los coeficientes de extinción, absorción y dispersión para NPs de Ag con tamaños de 4, 10 y 20 nm. Se observa que la posición del pico plasmónico no sufre grandes variaciones para este rango de tamaños. Por lo que las medidas de UV-Vis experimentales permitirán distinguir tamaños en esta región, algo que anticipa Kreibig [22].

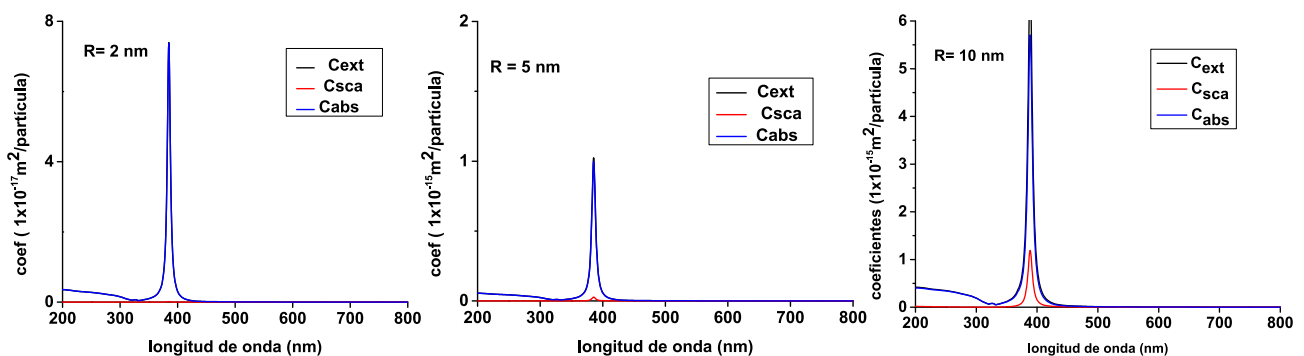


Figura A.1: Coeficientes de extinción para NPs de Ag esféricas con radios (R) de 2, 5 y 10 nm.

A medida que aumenta el tamaño dentro del rango establecido, C_{ext} también lo hace. Esto indica que las NPs más grandes, tendrán una mayor absorbancia. Además, en este rango de tamaños se observa que la contribución que tienen los procesos dispersión son despreciables. El único pico presente corresponde únicamente a la contribución dipolar de la serie multipolar, y en la región de menores longitudes de onda se observa el hombro asociado a las transiciones entre la banda de conducción y la de valencia.

La figura A.2 muestra las simulaciones teóricas de los coeficientes de extinción para NPs de 40, 80 y 100 nm. En este rango de tamaños, están presentes los términos dipolares y cuadrupolares de la serie de expansión multipolar. Por lo que no es posible utilizar la expresión del coeficiente de extinción presentada en el capítulo 2. A medida que las NPs son más grandes, la contribución de la dispersión se hace cada vez grande. Además, surgen nuevas frecuencias de resonancia para las oscilaciones electrónicas y el C_{ext} se hace más grande. A modo de conclusión, las simulaciones teóricas sirvieron de apoyo para la interpretación de los espectros; aunque no se han considerado el efecto del agente de recubrimiento en las simulaciones. Los cálculos son para esferas dispersas en agua a 298 K.

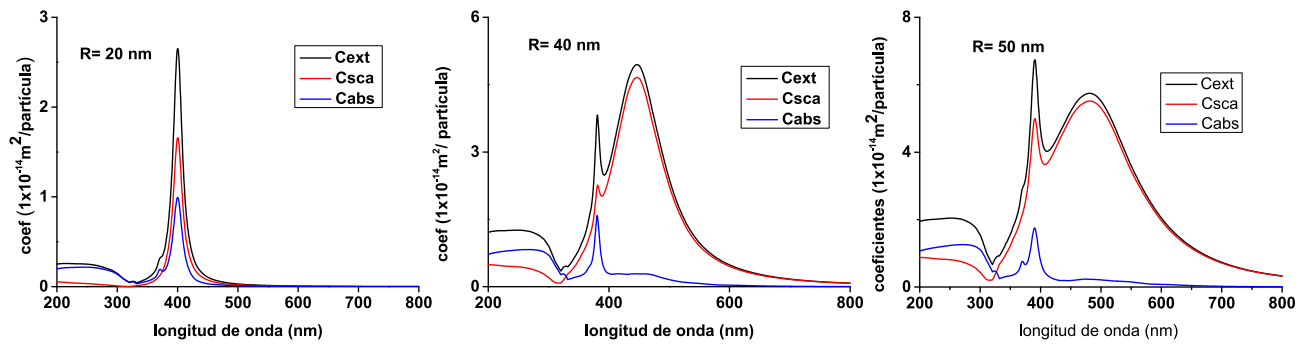


Figura A.2: Coeficientes de extinción para NPs de Ag esféricas con radios (R) de 20,40 y 50 nm.

Bibliografía

- [1] ALLEN J. BARD, L. R. F. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons Inc, 2000.
- [2] BAGOTSKY, V. S. *Fundamentals of electrochemistry*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2006.
- [3] BASTÚS, N. G., PIELLA, J., AND PUNTES, V. Quantifying the sensitivity of multipolar (dipolar, quadrupolar, and octapolar) surface plasmon resonances in silver nanoparticles: The effect of size, composition, and surface coating. *Langmuir* 32, 1 (dec 2015), 290–300.
- [4] B.B. DAMASKÍN, O. P. *Fundamentos de la electroquímica teórica*. Editorial MIR Moscú, 1981.
- [5] BEENAKKER, C. W. J., AND ROSS, J. Theory of ostwald ripening for open systems. *The Journal of Chemical Physics* 83, 9 (nov 1985), 4710–4714.
- [6] BEK, R. Y., AND SHURAEVA, L. I. Kinetics of silver electrodeposition from thiocarbamide solutions at a regular surface coverage with sulfide ions. *Russian Journal of Electrochemistry* 44, 10 (oct 2008), 1087–1091.
- [7] BOCKRIS. *Modern electrochemistry*. Kluwer Academic, New York, 2002.
- [8] COLOMINAS, S., MCLAFFERTY, J., AND MACDONALD, D. Electrochemical studies of sodium borohydride in alkaline aqueous solutions using a gold electrode. *Electrochimica Acta* 54, 13 (may 2009), 3575–3579.
- [9] CONCHA, B. M., AND CHATENET, M. Direct oxidation of sodium borohydride on pt, ag and alloyed pt–ag electrodes in basic media. part i: Bulk electrodes. *Electrochimica Acta* 54, 26 (nov 2009), 6119–6129.
- [10] DAVID B. WILLIAMS, C. B. C. *Transmission Electron Microscopy*. Springer-Verlag New York Inc., 2009.
- [11] DAVIS, R. E., BROMELS, E., AND KIBBY, C. L. Boron hydrides. III. hydrolysis of sodium borohydride in aqueous solution. *Journal of the American Chemical Society* 84, 6 (mar 1962), 885–892.
- [12] DEMARCONNAY, L., COUTANCEAU, C., AND LEGER, J.-M. Electroreduction of dioxygen (ORR) in alkaline medium on ag/c and pt/c nanostructured catalysts—effect of the presence of methanol. *Electrochimica Acta* 49, 25 (oct 2004), 4513–4521.
- [13] EGERTON, R. *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer-Verlag GmbH, 2006.
- [14] EGERTON, R., LI, P., AND MALAC, M. Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron* 35, 6 (aug 2004), 399–409.
- [15] GARCIA, M. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics* 45, 38 (sep 2012), 389501.

- [16] GRAY, D., AND CAHILL, A. Theoretical analysis of mixed potentials. *Journal of The Electrochemical Society* 116, 4 (1969), 443.
- [17] HEDBERG, J., BLOMBERG, E., AND WALLINDER, I. O. In the search for nanospecific effects of dissolution of metallic nanoparticles at freshwater-like conditions: A critical review. *Environmental Science & Technology* 53, 8 (mar 2019), 4030–4044.
- [18] IVANOVA, O. S., AND ZAMBORINI, F. P. Size-dependent electrochemical oxidation of silver nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* 132, 1 (jan 2010), 70–72.
- [19] JANA, N. R., GEARHEART, L., AND MURPHY, C. J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio. *Chemical Communications*, 7 (2001), 617–618.
- [20] JONES, D. *Principles and prevention of corrosion*. Macmillan, New York, 1992.
- [21] KELLY, K. L., CORONADO, E., ZHAO, L. L., AND SCHATZ, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B* 107, 3 (jan 2003), 668–677.
- [22] KREIBIG, U. *Optical properties of metal clusters*. Springer, Berlin New York, 1995.
- [23] LEVINE, I. *Principios de fisicoquímica*. McGraw-Hill Interamericana, Mexico, D.F, 2014.
- [24] LIU, B., AND LI, Z. A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction. *Journal of Power Sources* 187, 2 (feb 2009), 527–534.
- [25] MIKHLIN, Y. L., VOROBYEV, S. A., SAIKOVA, S. V., VISHNYAKOVA, E. A., ROMANCHENKO, A. S., ZHARKOV, S. M., AND LARICHEV, Y. V. On the nature of citrate-derived surface species on ag nanoparticles: Insights from x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Surface Science* 427 (jan 2018), 687–694.
- [26] MORGAN, D. J. X-ray photoelectron spectroscopy (xps): an introduction. *Cardiff Catalysis Institute, School of Chemistry, Cardiff University, Cardiff* (2014).
- [27] MULVANEY, P., PÉREZ-JUSTE, J., GIERSIG, M., LIZ-MARZÁN, L. M., AND PECHARROMÁN, C. Drastic surface plasmon mode shifts in gold nanorods due to electron charging. *Plasmonics* 1, 1 (mar 2006), 61–66.
- [28] PARK, J. H., ZHOU, H., PERCIVAL, S. J., ZHANG, B., FAN, F.-R. F., AND BARD, A. J. Open circuit (mixed) potential changes upon contact between different inert electrodes—size and kinetic effects. *Analytical Chemistry* 85, 2 (jan 2013), 964–970.
- [29] PHAN, H. T., AND HAES, A. J. What does nanoparticle stability mean? *The Journal of Physical Chemistry C* 123, 27 (may 2019), 16495–16507.
- [30] POLTE, J., TUAEV, X., WUITHSCHICK, M., FISCHER, A., THUENEMANN, A. F., RADEMANN, K., KRAEHNERT, R., AND EMMERLING, F. Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: Analogies and differences to the growth of gold nanoparticles. *ACS Nano* 6, 7 (jun 2012), 5791–5802.
- [31] POURBAIX, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. National Association of Corrosion Engineers, Houston, Tex, 1974.
- [32] REDMOND, P. L., HALLOCK, A. J., AND BRUS, L. E. Electrochemical ostwald ripening of colloidal ag particles on conductive substrates. *Nano Letters* 5, 1 (jan 2005), 131–135.

- [33] SAMOKHVALOV, A., NAIR, S., DUIN, E. C., AND TATARCHUK, B. J. Surface characterization of ag/titania adsorbents. *Applied Surface Science* 256, 11 (2010), 3647–3652.
- [34] SCANLON, M. D., PELJO, P., MÉNDEZ, M. A., SMIRNOV, E., AND GIRAULT, H. H. Charging and discharging at the nanoscale: Fermi level equilibration of metallic nanoparticles. *Chemical Science* 6, 5 (2015), 2705–2720.
- [35] STRATTON, J. *Electromagnetic theory*. McGraw-Hill Book Company, Inc, New York London, 1941.
- [36] UNG, T., GIERSIG, M., DUNSTAN, D., AND MULVANEY, P. Spectroelectrochemistry of colloidal silver. *Langmuir* 13, 6 (mar 1997), 1773–1782.
- [37] WATTS, J. *An introduction to surface analysis by xps and aep*. Wiley, Hoboken, 2019.
- [38] WUITHSCHICK, M., PAUL, B., BIENERT, R., SARFRAZ, A., VAINIO, U., SZTUCKI, M., KRAEHNERT, R., STRASSER, P., RADEMANN, K., EMMERLING, F., AND POLTE, J. Size-controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles based on mechanistic understanding. *Chemistry of Materials* 25, 23 (nov 2013), 4679–4689.
- [39] YAN, S., WU, Z., YU, H., GONG, Y., TAN, Y., DU, R., CHEN, W., XING, X., MO, G., CHEN, Z., CAI, Q., AND SUN, D. Time-resolved small-angle x-ray scattering study on the growth behavior of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* 118, 21 (may 2014), 11454–11463.